



<https://jssr.ui.ac.ir/?lang=en>

Journal of Stratigraphy and Sedimentology Researches

E-ISSN: 2423-8007

Vol. 39, Issue 3, No. 92, Autumn 2023, pp 41-60

Received: 12.11.2023 Accepted: 04.01.2024

Research Paper

Environmental geochemistry of water, sediments and slimes of Semnan Spas

Giti Forghani Tehrani * 

Associate Professor in Environmental Geology, Earth Sciences Faculty, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran
forghani@shahroodut.ac.ir

Rahim Bagheri

Associate Professor in Hydrogeology, Earth Sciences Faculty, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran
rahim.bagheri86@gmail.com

Abstract

In order to study the environmental characteristics of Semnan spas, water, sediment, and slime samples were collected. The concentration of Ag, As, Cd, Pb and Zn (0.7, 33, 0.4, 128.5, and 297 mg/kg, respectively) in the sediment samples are much higher than their respective values in mean crust and mean sediment compositions. The sediments are not enriched in Mo, Ni, Th, Co, Cr, Mn, Fe and U, while moderately enriched in Sb and Cu, significantly enriched in Cd, As, Zn and Pb, and highly enriched in Ag. The Bioconcentration Factor (BCF) values of As, Mn, Cu, Ni, Pb and Zn in slime samples are very high (1286, 2863, 2340, 1053, 1236, and 976, respectively). The water samples are classified as neutral-high-metal, and the concentrations of B, Li, Ba, Zn, Pb, Se, Cu, As, Ni and Mn in all samples are higher than their mean concentrations in unpolluted natural waters. The values of Contamination Degree (C_d) and Heavy Metal Pollution Index (HPI) in all samples are higher than 3 and 75, respectively, confirming the high level of pollution in the samples. The Water Hazard Index (WHI) values of the studied samples are lower than 5, indicating the non-toxicity of the target elements. The high concentration of potentially toxic elements in water, sediments and slime samples of Semnan Spa should be taken into account by people who use the Semnan spas for therapeutic purposes.

Keywords: Pollution, Balneology, Spa, Semnan

Introduction

Balneology is considered a simple, pleasant and safe cure for some health issues, and usually is regarded as a treatment with no side impacts. This treatment is based on the probable positive biological impacts of mineral waters and hot springs on the health status (Mirhosseini et al. 2015). A wide range of diseases including rheumatism, gout, high levels of blood lipids, premature aging, chronic spine pain, osteoarthritis, and skin problems can be improved using this method. The therapeutic mechanisms of mineral waters are still not well known, but probably a combination of chemical, thermal, mechanical, immunological and psychological effects are involved (Toth et al. 2015).

Semnan Spa complex, 21 Km northwest of Semnan, is located in the Alborz structural zone of Iran. The oldest rock unit exposed in the study area is the Lower to Middle Triassic limestone-dolomite of the Elica Formation, which is overlaid by the shale, marl and sandstone strata of the Upper Triassic-Middle Jurassic Shemshak Group/Formation. This succession is covered by the Middle to Upper Jurassic Lar Formation which consists of limestone-dolomite rock units, and is underlined by conglomerate and red sandstone of the Paleocene-Eocene Fajan Formation as well as the Quaternary alluvial deposits. The Elika and Lar formations are exposed

at high altitudes and are considered optimal sources for groundwater recharge (Karimi et al. 2017). Because the impermeable Shemshak Group/Formation is located between the Elika and Lar formations, there is no hydraulic connection between these two carbonate aquifers. Moreover, the main aquifer of the area, which is located in thick dolomite layers of the Lar Formation, is covered by thick and impermeable layers of the Fajan Formation; thus, the aquifer is confined.

The present study aims to investigate the geochemistry of water, sediment and slime of the Semnan spas. For this purpose, the concentration of major ions in the water samples and the contents of potentially toxic elements in water, sediment and slime samples were measured. Considering the possible negative impacts of human exposure to excessive amounts of toxic elements, this study deems of crucial importance.

Material & Methods

To study the hydrogeochemical characteristics of the Semnan spas, water samples were collected from five spas in the study area in the wet (February 2019) and dry (September 2019) seasons. In each sampling site, two polyethylene bottles were filled with water samples (one for major ion concentrations

*Corresponding author

Forghani Tehrani G. and Bagheri R. (2023). Environmental geochemistry of water, sediments and slimes of Semnan Spas. Journal of Stratigraphy and Sedimentology Researches, 39(3):41-60.



2423-8007 / © 2023 University of Isfahan

This is an open access article under the CC BY-NC-ND 4.0 License (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).



<https://doi.org/10.22108/jssr.2024.139770.1273>

and the other for potentially toxic element contents). pH, temperature and electrical conductivity (EC) of the samples were recorded in the field using a calibrated YK-2001CT pH-EC meter. Five sediment and slime samples were also collected using a stainless steel shovel. The collected samples were stored in polyethylene bags and were kept at 4°C until chemical analyses. The concentration of Na and K was determined using flame photometry, the concentration of HCO₃⁻, Cl, Ca and Mg was measured by titration method, and the content of SO₄ was obtained using a spectrophotometer. Total Dissolved Solid (TDS) values were measured using the filtration method. The concentration of potentially toxic elements was measured after passing the water samples through a 0.45 µm filter. The filtered water samples were acidified (pH 2) using a few drops of concentrated nitric acid. The concentration of potentially toxic elements was measured using the ICP-MS device. After drying at room temperature, the sediment samples were passed through a 63 µm sieve. The slime samples were oven-dried at 37°C and then were powdered using a ceramic mortar. In the next step, the slime samples were then passed through a 63 µm sieve. The sediment and slime samples were digested by the mixtures of concentrated (HF+HClO₄+HNO₃+HCl) and (HNO₃+HClO₄) mixtures, respectively. The concentration of major and trace elements in sediment and slime samples was measured using an ICP-MS device at the Isfahan University of Technology.

Discussion of Results & Conclusions

EC values of the water samples vary between 17230 (SP3 in the wet season) and 23460 µS/cm (SP4 in the wet season). TDS of the water samples changes in the range of 11100 mg/L (SP2 in the dry season) to 16200 mg/L (SP5 in the wet season). The pH of the water samples varies between 6.4 (SP4 in the wet season) and 7.9 (SP1 in the dry season) and the temperature is between 21.5°C (SP3 in the wet season) and 41°C (SP4 in the dry season). While there is no noticeable variation in the values of EC and TDS in the dry and wet seasons, the recorded temperature and pH values of the water samples collected in dry season are higher, which is probably due to the release of acidic gases (carbon dioxide) in high-temperature conditions of the dry season. Based on the hydrochemical data, Cl and Na are the most dominant ions in the studied samples. On the basis of the average values, the order of abundance of major cations and anions follows the order of Na > Ca > Mg > K and Cl > SO₄ > HCO₃⁻, respectively. There is a clear difference in the concentration of Cl and Na in dry and wet seasons, which is probably due to the increase in water temperature in the dry season. Plotting the major ion values on the Piper diagram indicates that the studied samples are of Cl type and Na facies. The presence of strong acids (chlorine ions) may enhance the solubility of metals in water samples. In all samples, the predominance of Na and K over Ca, and the predominance of Mg over Ca is evident. The predominance of Na over Ca and Mg indicates that sodium originates from halite dissolution or silicate hydrolysis (Hounslow 1995). The predominance of Cl in the studied samples confirms the dissolution of evaporative minerals. Considering the presence of sulfate ions and the predominance of Mg compared to Ca, the possible origin of these ions in water samples is the dissolution of magnesium sulfates or the hydrolysis of silicates. Karimi et al. (2017) showed that the Cl and Na ions in Semnan spas originate from the dissolution of minerals from the Lar Formation, and hydrolysis of Na-feldspar of the Fajan Formation. They indicated that SO₄ and Ca originate from gypsum layers of the Fajan Formation. Based on the Cl-SO₄-HCO₃ diagram (Giggenback 1988), the studied samples are mature and rich in Cl; therefore, the water samples were not probably affected by surficial processes such as mixing with

underground water (Singh et al. 2015). RK-RMg diagram (Giggenback and Glover 1992) shows that the chemistry of water samples is controlled by rock dissolution. The Saturation Index (SI) values of different minerals in the studied samples are the same, showing a common source of the springs. Moreover, there is no obvious change in the SI values of minerals in dry and wet seasons. According to the average values, the mineral SI values decline in the order of dolomite > calcite/aragonite > gypsum > anhydrite > halite. SI values show that the studied water samples are supersaturated in dolomite, saturated in calcite and aragonite, and undersaturated in halite, gypsum, and anhydrite, which is in accordance with the dolomite lithology of the aquifer.

Based on average values, the concentration of potentially toxic elements in water samples decreases as follows: B > Zn > Mn > Al > Li > Cu > Fe > Ba > As > Ni > Pb > Se. The concentration of B, Li, Zn, Ba, Pb, Mn, Se, Cu, As and Ni in water samples is much higher than their average values in unpolluted waters (Markert 1994). The high concentration of B, Li, Zn, Mn, Se and Cu in Semnan spas may induce positive health impacts (Jurowski et al. 2014; Maret 2017), while high amounts of Ba, Pb, Ni and As in water may lead to negative health effects (USEPA 2013). Calculation of contamination degree (C_d) and HPI shows that all samples are contaminated with potentially toxic elements, and SP4 is the most polluted spring in the study area. Plotting the obtained data on the Ficklin diagram indicates that the waters of the studied area are in near-neutral-high metal class.


The concentrations of Ag, As, Cd, Pb and Zn in the studied sediment samples are much higher than the mean sediment and mean crust composition. On the basis of EF values, sediments are not enriched in Mo, Ni, Th, Co, Cr, Mn, Fe and U, moderately enriched in Sb and Cu, significantly enriched in Cd, As, Zn and Pb, and highly enriched in Ag.

Compared to the reference values, the concentration of As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn is much higher in slime samples. The BCF values of As, Mn, Cu, Ni, Pb and Zn in slime samples are very high (1286, 2863, 2340, 1053, 1236, and 976, respectively), indicating the high potential of toxic elements to be bioaccumulated in living organisms. Cd, As, Ni, and Pb are toxic elements with no known positive impacts on the human body. On the other hand, although Zn, Cu and Mn are considered essential micronutrients, excessive exposure to these elements may impose negative health impacts. Therefore, the negative impacts of potentially toxic elements should be considered along with the positive therapeutic properties of sediments and slime of the studied spa.

Supersaturation of water samples in dolomite and their saturation in calcite and aragonite, as well as the position of the samples on the RK-RMg diagram, confirm the occurrence of dissolution process as the main factor controlling the hydrochemistry of the samples. High amounts of acidic ions (i.e., Cl and SO₄) as well as the high temperature of water can be considered as the main reasons for elevated concentration of potentially toxic elements (e.g., B, Li, Zn, Ba, Pb, Se, Cu, As, Ni and Mn) in water samples. Based on the pollution indices, all water samples are enriched in potentially toxic elements, and SP4 shows the highest level of pollution. Sediment samples are enriched in Ag, Pb, Sb, Zn, Cd and As, and the concentration of As, Mn, Cu, Ni, Pb and Zn in slime samples are very high. Although B, Li, Se, Zn, Cu, Mn and Fe have been known as essential micronutrients in certain uptake values, there is no known positive function for Ni, As, Pb, Ba and Cd in the human body. Therefore, during the use of hot springs for therapeutic purposes, the adverse impacts of excessive exposure to these elements through dermal contact, ingestion and inhalation must be taken into account.

مقاله پژوهشی

ژئوشیمی زیست‌محیطی آب، رسوبات و لجن چشمه‌های آبگرم سمنان

گیتی فرقانی تهرانی* ، دانشیار، گروه آب‌شناسی و زمین‌شناسی زیست‌محیطی، دانشکده علوم زمین، دانشگاه صنعتی شاهرود،

شاهرود، ایران

forghani@shahroodut.ac.ir

رحیم باقری، دانشیار، گروه آب‌شناسی و زمین‌شناسی زیست‌محیطی، دانشکده علوم زمین، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران

rahim.bagheri86@gmail.com

چکیده

به منظور مطالعه ویژگی‌های زیست‌محیطی چشمه‌های آبگرم سمنان، از آب، رسوب و لجن ۵ چشمه آبگرم نمونه‌برداری شد. میانگین غلظت نقره، آرسنیک، کادمیم، سرب و روی در نمونه‌های رسوب (به ترتیب ۰/۷، ۳۳، ۰/۴، ۱۲۸/۵ و ۲۹۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم) در مقایسه با ترکیب رسوبات میانگین و ترکیب پوسته میانگین بیشتر است. رسوبات مطالعه‌شده نسبت به مولیبدن، نیکل، توریم، کبالت، کروم، منگنز، آهن و اورانیم، دارای غنی‌شدگی اندک ($EF < 2$)، نسبت به آنتیموان و مس دارای غنی‌شدگی متوسط ($2 < EF < 5$)، نسبت به کادمیم، آرسنیک، روی و سرب دارای غنی‌شدگی درخور توجه ($20 < EF < 50$) و نسبت به نقره دارای غنی‌شدگی بسیار زیاد ($40 < EF < 200$) هستند. ضریب زیست‌انباشت عناصر آرسنیک، منگنز، مس، نیکل، سرب و روی در نمونه‌های لجن، بسیار زیاد است (به ترتیب ۱۲۸۶، ۲۸۶۳، ۲۳۴۰، ۱۰۵۳، ۱۲۳۶ و ۹۷۶). نمونه‌های آب از نوع ختئی-پرفلز است و غلظت عناصر بور، لیتیم، روی، باریم، سرب، سلنیم، مس، آرسنیک، نیکل و منگنز در همه نمونه‌ها، از میانگین غلظت آنها در آب‌های طبیعی غیر آلوده بیشتر است. شاخص درجه آلودگی (C_d) در همه نمونه‌ها بیشتر از ۳ و شاخص آلودگی فلزات سنگین (HPI) بیشتر از ۷۵ است که آلودگی نمونه‌ها به عناصر مطالعه‌شده را نشان می‌دهد. مقادیر شاخص خطر آب (WHI) کمتر از ۵ و نشانگر سمیت‌نداشتن نمونه‌های آب است. افرادی که از چشمه‌های آبگرم سمنان برای مقاصد درمانی استفاده می‌کنند، باید به آلودگی آب، رسوبات و لجن چشمه‌های آبگرم سمنان و عناصر بالقوه سمی توجه کنند. **واژه‌های کلیدی:** آلودگی، بالتولوژی، چشمه آبگرم، سمنان.

*نویسنده مسئول

فرقانی تهرانی، گ. و باقری، ر. (۱۴۰۲). ژئوشیمی زیست‌محیطی آب، رسوبات و لجن چشمه‌های آبگرم سمنان. پژوهش‌های چینه‌نگاری و رسوب‌شناسی،

۳۹(۳): ۴۱-۶۰.



مقدمه

سمی مانند آرسنیک نیز باشند، ورود این آب‌ها به محیط پیرامون آنها، باعث افت کیفیت منابع آب می‌شود. همچنین ممکن است مصرف آنها برای کاربردهای درمانی نیز، به بروز مخاطراتی برای سلامتی انسان منجر شود (Robinson et al. 2003). در صورت مواجهه شدن انسان با مقادیر بیش از حد مجاز عناصر بالقوه سمی مانند آرسنیک، کبالت، مس، کادمیم، مولیبدن و وانادیم و سرب، احتمال بروز عوارض مختلفی شامل اختلالات عصبی، بیماری‌های پوستی، سرطان، بیماری‌های قلبی-عروقی، نارسایی کلیه، نازایی، مرده‌زایی، اختلالات ژنتیکی و دیگر اختلالات سلامتی افزایش می‌یابد (Tchounwou et al. 2004; ATSDR 2012; Debnath et al. 2019). بنابراین بررسی کیفیت آب چشمه‌های آبگرم، لجن و رسوبات این چشمه‌ها از دیدگاه سلامتی، حائز اهمیت فراوان است. هدف از این پژوهش، بررسی ویژگی‌های هیدروژئوشیمیایی چشمه‌های آبگرم سمنان و بررسی غلظت عناصر بالقوه سمی در آب، رسوبات و لجن این چشمه‌هاست.

زمین‌شناسی منطقه

منطقه مطالعه شده از لحاظ زمین‌شناسی در زون ساختاری البرز قرار دارد. ارتفاعات شمالی منطقه، از سنگ‌آهک، کنگلومرا، ماسه‌سنگ و توف‌های سبزرنگ دوران سنوزوئیک (پالئوژن-ائوسن) و ارتفاعات شرقی از ماسه‌سنگ آهکی، کنگلومرا، مارن‌های گچ‌دار و آهک دولومیتی (سازند فجن، پالئوسن-ائوسن) تشکیل شده است (شکل ۱). قدیمی‌ترین سازند منطقه، سازند آهکی-دولومیتی الیکا متعلق به دوره تریاس پایینی تا میانی است که بر روی آن توالی‌های شیل، مارن و ماسه‌سنگ سازند شمشک (ژوراسیک پایینی)، که حاوی رگه‌های زغال‌سنگ است، به‌طور هم‌شیب و همراه با یک افق لاتریتی-بوکسیتی قرار گرفته است. سازند لار (ژوراسیک میانی تا بالایی) شامل سنگ‌های آهکی-دولومیتی است که بر سازند شمشک قرار گرفته و به‌وسیله کنگلومرا و ماسه‌سنگ قرمز سازند فجن (پالئوسن-ائوسن) و نهشته‌های عهد حاضر

بالتولوژی^۱ علم استفاده از خاصیت شفافبخشی آب‌های معدنی و گرم برای اهداف درمانی است و آثار زیست‌شناختی آب‌های معدنی و چشمه‌های گرم را بررسی می‌کند (Mirhosseini et al. 2015). این روش راهکاری ساده، دلپذیر، مطبوع و بی‌خطر در نظر گرفته می‌شود که فاقد آثار جانبی زیان‌بار داروهای شیمیایی است. طیف وسیعی از بیماری‌ها از جمله رماتیسم، نقرس، چربی خون، پیری زودرس، دردهای مزمن ستون فقرات، آرتروز و مشکلات پوستی، با استفاده از این روش بهبود داده می‌شوند. سازوکارهای درمانی آب‌های معدنی، هنوز به‌خوبی شناخته نشده است، ولی احتمالاً ترکیبی از اثرهای شیمیایی، گرمایی، مکانیکی، ایمنی‌شناختی و روانی در این امر دخیل‌اند (Toth et al. 2015; Sukthana et al. 2005). با وجود آثار مثبت احتمالی چشمه‌های آبگرم در درمان یا بهبود برخی مشکلات سلامتی، احتمال دارد برخی عناصر بالقوه سمی در این محیط‌ها، در مقادیر بیش از حد مجاز دریافت روزانه حضور داشته باشند و باید به این مسئله توجه شود.

مجموعه چشمه‌های آبگرم سمنان در ۱۸ کیلومتری جنوب غرب مهدی‌شهر و ۲۱ کیلومتری شمال غرب سمنان، بین عرض‌های ۳۵ درجه و ۳۹ دقیقه، ۲۰ ثانیه تا ۳۵ درجه، ۳۹ دقیقه و ۳۳ ثانیه شمالی و طولهای ۵۳ درجه و ۱۱ دقیقه و ۲۰ ثانیه تا ۵۳ درجه و ۱۱ دقیقه و ۲۶ ثانیه شرقی واقع شده است. ارتفاع منطقه از سطح دریا ۱۳۹۶ متر است. دبی متوسط چشمه‌های آبگرم، حدود ۱۹ لیتر بر ثانیه است که حجمی معادل با ۵۹۹ هزار متر مکعب را در سال تخلیه می‌کند. چشمه‌ها پس از پیوستن به یکدیگر، در پایین‌دست وارد مسیل آبگرم می‌شوند که از آن برای مصارف شرب و کشاورزی استفاده می‌شود. با توجه به اینکه آب‌های گرم حاوی مقدار زیادی جامدات حل‌شده‌اند^۲ و ممکن است حاوی عناصر

¹ Balneology² Total Dissolved Solids, TDS

pH، دما و هدایت الکتریکی^۱ نمونه‌ها در محل، با استفاده از دستگاه pH-EC متر (مولتی‌متر) مدل YK-2001CT با دقت اندازه‌گیری ۰/۰۰۱ میکروموس ثبت شد. دستگاه قبل از نمونه‌برداری، با استفاده از محلول‌های بافر کالیبره شد و در حین نمونه‌برداری نیز، الکترودها با استفاده از آب چشمه شسته شدند. همچنین به منظور بررسی غلظت عناصر بالقوه سمی، ۵ نمونه رسوب و لجن چشمه‌ها که برای اهداف درمانی استفاده می‌شوند، با استفاده از بیله فولادی ضد زنگ برداشت و در کیسه‌های پلی‌اتیلنی ریخته شد. این نمونه‌ها تا زمان تجزیه شیمیایی^۲ در دمای ۴ درجه سانتی‌گراد نگهداری شدند.

غلظت یون‌های سدیم و پتاسیم با استفاده از نورسنجی شعله‌ای، غلظت یون‌های بی‌کربنات، کلر، کلسیم و منیزیم با استفاده از تیتراسیون و غلظت سولفات، با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتری تعیین شد. جامدات حل‌شده کل با استفاده از روش فیلتراسیون اندازه‌گیری شد. به منظور ارزیابی صحت داده‌های به دست آمده و برآورد خطای نتایج حاصل از تجزیه یون‌های اصلی، از رابطه^۱ استفاده شد (Panneerselvam et al. 2021):

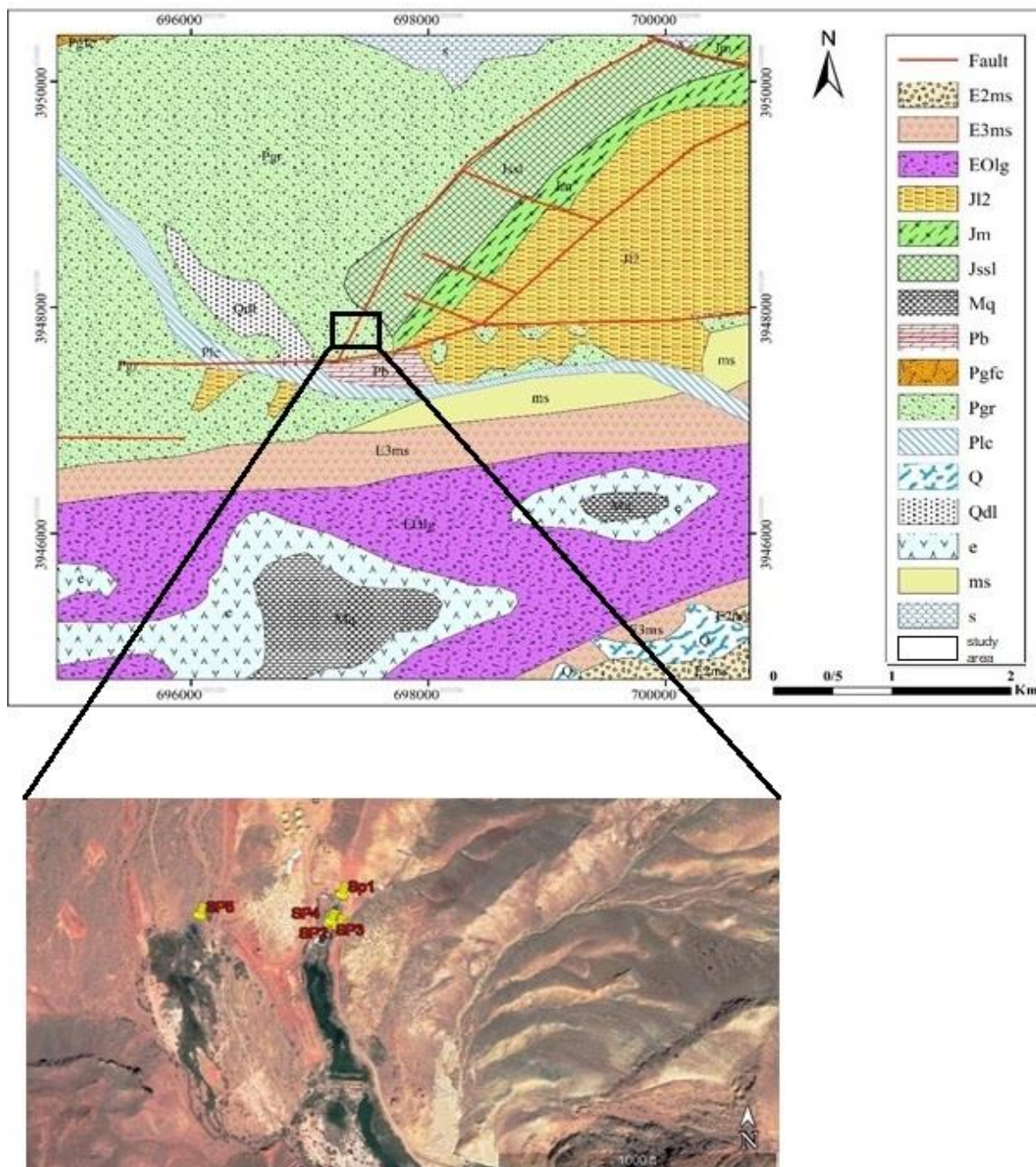
پوشانده شده است. نزدیک‌ترین برون‌زد به محل چشمه‌ها، واحدهای رسوبی متعلق به ژوراسیک پایینی (سازند شمشک) است. سازندهای الیکا و لار در ارتفاعات زیاد رخمون دارند و واحدهای مطلوب تغذیه آب زیرزمینی در نظر گرفته شده‌اند که گرادیان هیدرولیکی ضروری برای هدایت جریان آب از ارتفاعات به سمت بخش‌های کم‌ارتفاع منطقه را فراهم می‌کنند (Karimi et al. 2017). با توجه به اینکه سازند ناتراوی شمشک بین دو سازند الیکا و لار قرار گرفته است، هیچ ارتباط هیدرولیکی بین این دو آبخوان کربناتی وجود ندارد. همچنین آبخوان اصلی منطقه، که در لایه‌های ضخیم دولومیت (واحد میانی سازند لار) قرار گرفته است، با لایه‌های ضخیم و کم‌تراوی سازند فجن پوشانده شده است، بنابراین یک آبخوان محصور در نظر گرفته می‌شود. روند عمومی ساختارهای زمین‌شناسی منطقه (شامل چین‌خوردگی‌ها، گسل‌ها و سازندهای سنگی)، مشابه روند عمومی زون البرز (شمال شرق-جنوب غرب) است. منطقه مطالعه‌شده، بخشی از یک ساختار ناودیسی منطقه‌ای است که ناشی از تکتونیک بسیار فعال محدوده مطالعه‌شده است. گسلش، مهم‌ترین ویژگی تکتونیکی منطقه است. گسل‌های اصلی منطقه شامل گسل‌های سمنان، انزاب، دیکتاش، رودبار، بشم و چاشم‌اند.

روش انجام تحقیق

پس از بررسی موقعیت چشمه‌های آبگرم بر نقشه زمین‌شناسی و کنترل‌های صحرایی، برای بررسی ویژگی‌های کیفی و هیدروژئوشیمیایی چشمه‌های آبگرم سمنان، در دو دوره زمانی شامل انتهای فصل تر (بهمن ۱۳۹۹) و انتهای فصل خشک (شهریور ۱۴۰۰)، نمونه آب از ۵ چشمه برداشت شد. در شکل ۲، نمایی از چشمه‌های مطالعه‌شده نشان داده شده است. در هر ایستگاه، از ۲ بطری یک لیتری پلی‌اتیلن (یکی برای تعیین غلظت یون‌های اصلی و جامدات حل‌شده کل و دیگری برای اندازه‌گیری غلظت عناصر بالقوه سمی) استفاده و پس از شست‌وشوی بطری‌ها با آب چشمه، نمونه‌برداری انجام شد.

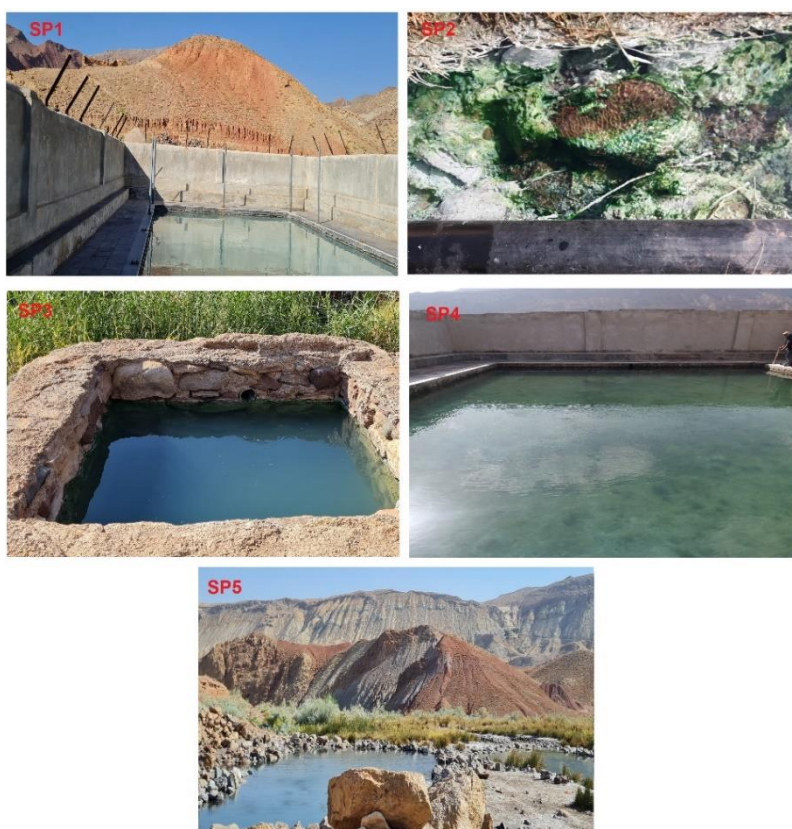
¹ Electrical Conductivity, EC

² Analysis



شکل ۱. نقشه زمین‌شناسی منطقه مطالعه‌شده (برگرفته از نقشه ۱ به ۱۰۰ هزار سمnan) و موقعیت چشمه‌ها بر تصویر گوگل ارث

Fig 1- Geological map of the study area (1:100000 geological map of Semnan) and the location of the spas on Google Earth image.



شکل ۲- نمایی از چشمه‌های آبگرم مطالعه‌شده

Fig 2- A perspective of the studied spas

SPEX series, SPEX CertiPrep, Metuchen, NJ.,)

(CLAS2-2Y, CLCA2-2Y, CLPB2-2Y, CLZN2-2Y

اندازه‌گیری شد. حد تعیین غلظت دستگاه برای عناصر آهن و آلومینیم ۱۰ میکروگرم بر لیتر، برای عناصر باریم، کبالت، کروم، مس، لیتیم، سرب، نیکل، روی، تلوریم، تالیم، برلیم، بیسموت، کادمیم، گالیم ۱ میکروگرم بر لیتر و برای عناصر آرسنیک و سلنیم، ۰/۱ میکروگرم بر لیتر است.

نمونه‌های رسوب پس از خشک‌شدن در دمای آزمایشگاه، از الک ۶۳ میکرون عبور داده شدند و نمونه‌های لجن پس از خشک‌شدن در دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد در آون، با استفاده از هاون سرامیکی پودر و سپس از الک ۶۳ میکرون عبور داده شدند. غلظت عناصر اصلی و جزئی در نمونه‌های رسوب، پس از هضم اسیدی نمونه‌ها با استفاده از مخلوط چهار اسید غلیظ (HF+HClO₄+HNO₃+HCl) و غلظت عناصر موجود در نمونه‌های لجن، پس از هضم با

$$\% Error = \frac{|\sum Cations - \sum Anions|}{\sum Cations + \sum Anions} \times 100 \quad (1) \text{ رابطه ۱}$$

میزان خطای اندازه‌گیری غلظت یون‌های اصلی برای تمامی نمونه‌ها، در محدوده پذیرفتنی (کمتر از ۱۵٪) قرار دارد.

نمونه‌های آب برداشت‌شده برای اندازه‌گیری عناصر بالقوه سمی، با فیلتر ۰/۴۵ میکرومتر و با استفاده از پمپ خلأ فیلتر و پس از رساندن pH آنها به کمتر از ۲، با استفاده از چند قطره اسید نیتریک خالص، به بطری‌های ۲۰۰ میلی‌لیتری پلی‌اتیلن کدررنگ انتقال داده شدند. غلظت عناصر بالقوه سمی با استفاده از دستگاه ICP-MS آزمایشگاه مرکزی دانشگاه صنعتی اصفهان اندازه‌گیری شد. به‌منظور ارزیابی صحت نتایج تجزیه‌ای، همراه با هر دسته ۵ تایی نمونه‌ها، یک نمونه تهی و یک نمونه با غلظت افزوده‌شده از لحاظ شیمیایی تجزیه و همچنین غلظت عناصر در نمونه‌های مرجع استاندارد

با استفاده از شاخص درجه آلودگی^۶، کیفیت و میزان آلودگی آب ارزیابی می‌شود. این شاخص برای هر نمونه، جداگانه محاسبه می‌شود. به این ترتیب، آثار ترکیبی چندین پارامتر مؤثر، بر کیفیت نمونه مشخص می‌شود. شاخص درجه آلودگی با استفاده از روابط زیر محاسبه می‌شود (Tijani 2009):

$$C_d = \sum_{i=1}^n C_{fi} \quad \text{رابطه ۴}$$

$$C_{fi} = \frac{C_{Ai}}{C_{Ni}} \quad \text{رابطه ۵}$$

در این روابط، C_{fi} ضریب آلودگی، C_{Ai} مقدار پارامتر اندازه‌گیری‌شده و C_{Ni} غلظت استاندارد سازمان بهداشت جهانی برای پارامتر نام است (روی: ۳۰۰، سرب: ۱۰، نیکل: ۲۰، منگنز: ۸۰، آهن: ۲۰۰۰، مس: ۲۰۰۰، آرسنیک: ۱۰ میکروگرم بر لیتر).

برای محاسبه شاخص خطر آب^۷ از رابطه ۶ استفاده شد (Ewusi et al. 2022):

$$WHI = \frac{\left(\frac{Al}{200} + \frac{Ba}{1300} + \frac{B}{2400} + \frac{Li}{10} + \frac{Se}{40} + \frac{Fe}{2} + \frac{Mn}{0.08} + \frac{Ni}{0.02} + \frac{Pb}{0.01} + \frac{Cu}{2} + \frac{As}{0.01} + \frac{Zn}{0.3} \right)}{12} \quad \text{رابطه ۶}$$

بر اساس رده‌بندی ایوزی (Ewusi et al. 2022)، $WHI < 5$ نشان‌دهنده نبود سمیت، $5 \leq WHI < 10$ نشان‌دهنده سمیت کم، $10 \leq WHI < 15$ نشانگر سمیت متوسط و $WHI \geq 15$ نشان‌دهنده سمیت شدید است.

شاخص آلودگی فلزات سنگین^۸، به شکل رابطه ۷ محاسبه می‌شود (Appiah-Opong et al. 2021):

$$HPI = \frac{\sum_{i=1}^n W_i Q_i}{\sum_{i=1}^n W_i} \quad \text{رابطه ۷}$$

در این رابطه w_i وزن پارامتر نام است که از طریق معکوس استاندارد ($W_i = \frac{1}{s_i}$) محاسبه می‌شود. Q_i از طریق

نیتریک اسید و پرکلریک اسید در دمای اتاق، برای ۱۲ ساعت و سپس در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد برای ۲ ساعت، با استفاده از دستگاه ICP-MS آزمایشگاه زراعت اندازه‌گیری شد. داده‌های به دست آمده (پارامترهای فیزیکی-شیمیایی آب، غلظت یون‌های اصلی و عناصر بالقوه سمی در آب و غلظت عناصر اصلی و جزئی در نمونه‌های رسوب و لجن)، با استفاده از محاسبه شاخص‌های مختلف ژئوشیمیایی و هیدروژئوشیمیایی و ترسیم نمودارهای مورد نیاز (مانند نمودار فیکلین^۱)، تجزیه و تحلیل شدند.

محاسبه شاخص اشباع^۲ یک کانی، روش مناسبی برای بیان شرایط تعادل یک محلول نسبت به آن کانی است. شاخص اشباع از رابطه ۲ محاسبه می‌شود (Chidambaram et al. 2011):

$$SI = \log \frac{IAP}{K_{sat}} \quad \text{رابطه ۲}$$

IAP، حاصل ضرب فعالیت یونی^۳ و K_{sat} حاصل ضرب انحلال‌پذیری^۴ است.

سختی کل^۵ بر اساس مجموع غلظت یون‌های کلسیم و منیزیم (برحسب میلی‌گرم بر لیتر)، در رابطه ۳ محاسبه می‌شود:

$$TH = Ca \frac{M.Wt. CaCO_3}{At.Wt. Ca} + Mg \frac{M.Wt. CaCO_3}{At.Wt. Mg} \quad \text{رابطه ۳}$$

که در این رابطه $M.Wt. CaCO_3$ ، وزن اتمی کربنات کلسیم، $At.Wt. Ca$ و $At.Wt. Mg$ وزن اتمی منیزیم است. از نظر سختی، آب به چهار گروه نرم (سختی کم‌تر از ۶۰)، اندکی سخت (سختی ۶۰ تا ۱۲۰)، سخت (سختی ۱۲۰ تا ۱۸۰) و بسیار سخت (بیش‌تر از ۱۸۰) رده‌بندی می‌شود (Sundaray et al. 2009).

¹ Ficklin diagram

² Saturation Index, SI

³ Ion Activity Product, IAP

⁴ Solubility Product

⁵ Total Hardness, TH

⁶ Contamination Degree, C_d

⁷ Water Hazard Index, WHI

⁸ Heavy Metal Pollution Index; HPI

رابطه ۸ به دست می‌آید:

$$Q_i = \sum_{i=1}^n 100 \times \frac{|M_i - I_i|}{S_i - I_i} \quad \text{رابطه ۸}$$

در این رابطه، M_i غلظت عنصر مطالعه شده در نمونه و I_i مقدار ایده‌آل عنصر است که در این مطالعه، صفر در نظر گرفته شد. S_i مقدار مجاز یا استاندارد عنصر است که همان مقادیر استاندارد سازمان بهداشت جهانی و n نیز تعداد عناصر مطالعه شده است. اگر HPI نمونه آب بین ۰ تا ۲۵ باشد، کیفیت آب عالی، چنانچه بین ۲۶ تا ۵۰ باشد، کیفیت آب خوب، در صورتی که بین ۵۱ تا ۷۵ باشد، کیفیت آب بد و اگر بیشتر از ۷۵ باشد، کیفیت آب خیلی بد خواهد بود (Majhi and Keshari Biswal 2016).

برای ارزیابی شدت آلودگی نمونه‌های رسوب مطالعه شده، ضریب غنی‌شدگی^۱ عناصر بالقوه سمی محاسبه شد. این ضریب از نسبت غلظت عنصر بهنجار شده مدنظر در نمونه مطالعه شده، به غلظت بهنجار شده همان عنصر در ماده مرجع (ترکیب شیل میانگین) به دست می‌آید. منظور از غلظت بهنجار شده، غلظت عنصر مدنظر تقسیم بر غلظت یک عنصر بهنجارکننده (آلومینیم) است (Ugwanga and Kgabi 2020):

$$\text{رابطه ۹} \quad \frac{\text{نمونه } \left(\frac{x}{RE}\right)}{\text{شیل میانگین } \left(\frac{x}{RE}\right)}$$

RE غلظت عنصر بهنجارکننده و x غلظت عنصر مدنظر است.

برای بررسی میزان زیست‌انباشت عناصر بالقوه سمی در نمونه‌های لجن، ضریب زیست‌انباشت^۲ به صورت رابطه ۱۰ محاسبه شد (El-Din et al. 2014):

$$\text{رابطه ۱۰} \quad BCF = \frac{C_a}{C_w}$$

در این رابطه، C_w و C_a به ترتیب غلظت عنصر در نمونه لجن و آب است.

نتایج و بحث

در جدول ۱ مقادیر دما، pH، هدایت الکتریکی، جامدات حل شده کل و غلظت یون‌های اصلی در نمونه‌های آب ارائه شده است. هدایت الکتریکی نمونه‌های آبگرم بین ۱۷۲۳۰ میکروزیمنس بر سانتی‌متر (چشمه SP3 در فصل تر) تا ۲۳۴۶۰ میکروزیمنس بر سانتی‌متر (چشمه SP4 در فصل تر) و مقدار جامدات حل شده کل بین ۱۱۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر (چشمه SP2 در فصل خشک) تا ۱۶۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر (چشمه SP5 در فصل تر) متغیر است. pH نمونه‌های آب بین ۶/۴ (چشمه SP4 در فصل تر) تا ۷/۹ (چشمه SP1 در فصل خشک) و مقدار دما نیز بین ۲۱/۵ درجه سانتی‌گراد (چشمه SP3 در فصل تر) تا ۴۱ درجه سانتی‌گراد (چشمه SP4 فصل خشک) تغییر می‌کند. با توجه به اینکه میانگین دمای سالانه شهر سمنان معادل ۱۷/۵ درجه سانتی‌گراد است و دمای همه نمونه‌ها در فصل خشک و دمای یک نمونه در فصل تر بیشتر از ۳۶/۵ درجه سانتی‌گراد است، بنابراین چشمه‌های آبگرم سمنان، جزء آب‌های گرم تا داغ محسوب می‌شوند.

¹ Enrichment Factor, EF

² Bioconcentration Factor, BCF

جدول ۱- ویژگی‌های هیدروشیمیایی نمونه‌های آب

Table 1- Hydrochemical characteristics of water samples

فصل تر (اسفند ۱۳۹۹)											
	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)	Na (mg/L)	K (mg/L)	Cl (mg/L)	SO ₄ (mg/L)	HCO ₃ (mg/L)	TDS (mg/L)	EC μS/cm	pH	T (°C)
SP1	556.1	446.5	3007.6	62.6	4863.5	484.8	210.5	11950	18384.6	6.7	35
SP2	561.1	449.6	3073.5	56.7	4970	475.2	256.3	12050	18538.5	6.6	35
SP3	526.1	428.3	3095.4	54.7	5005.5	460.8	238	11200	17230.8	6.8	21.5
SP4	496	428.3	3216.8	54.7	5200.8	516	274.6	15250	23461.5	6.4	39
SP5	551.1	461.7	3588.9	54.7	5804.3	516	256.3	16200	24923.1	6.7	30.5

فصل خشک (مهر ۱۴۰۱)											
	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)	Na (mg/L)	K (mg/L)	Cl (mg/L)	SO ₄ (mg/L)	HCO ₃ (mg/L)	TDS (mg/L)	EC μS/cm	pH	T (°C)
SP1	531.1	492.1	3195.6	54.7	5147.5	499.2	164.8	12100	18615.4	7.9	36
SP2	501	388.8	3283	58.7	4970	484.8	219.7	11100	17076.9	7.4	37
SP3	561.1	267.3	3634.3	50.8	5396	499.2	201.4	13000	20000	7.4	30
SP4	450.9	382.7	3244.1	62.6	4863.5	508.8	201.4	11300	17384.6	7.3	41
SP5	551.1	334.1	4296.8	54.7	6319	532.8	219.7	15000	23076.9	7.4	32

تفاوت غلظت یون‌های کلر و سدیم در دو فصل خشک و تر، بیشتر از دیگر یون‌هاست و غلظت این دو یون و تا حدی غلظت سولفات در فصل خشک، بیشتر از فصل تر است که احتمالاً ناشی از افزایش دمای آب در فصل خشک نسبت به فصل تر است. غلظت دیگر یون‌ها در دو فصل، تفاوت درخور توجهی را نشان نمی‌دهد.

تیپ و رخساره نمونه‌های مطالعه‌شده

با توجه به نمودار پایپر^۱ (شکل ۳)، تیپ نمونه‌های آب مطالعه‌شده، کلروره و رخساره آنها سدیک است. یکسان بودن تیپ و رخساره نمونه‌ها، نشانگر یکسان بودن منشأ این چشمه‌هاست. با توجه به نمودار پایپر، در نمونه‌های چشمه‌های آبگرم سمنان، فلزات قلیایی و اسیدهای قوی غالب‌اند. حضور اسیدهای قوی (یون کلر)، باعث افزایش انحلال‌پذیری فلزات در نمونه‌های آب می‌شود. در همه نمونه‌ها غالب بودن یون‌های سدیم و پتاسیم نسبت به کلسیم و غالب بودن منیزیم نسبت به کلسیم مشهود است. غالب بودن یون‌های سدیم نسبت به کلسیم و منیزیم، بیانگر منشأ گرفتن سدیم از هالیت و یا هیدرولیز کانی‌های سیلیکاتی است (Hounslow 1995). در میان آنیون‌ها نیز، یون کلر در همه

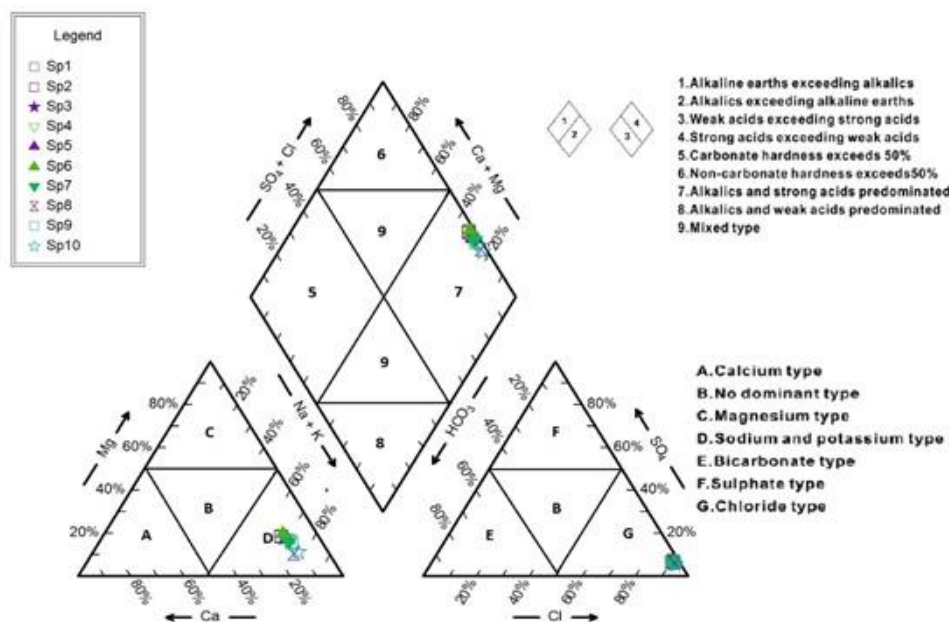
مقایسه مقادیر پارامترهای دما، هدایت الکتریکی، جامدات حل‌شده کل و pH در دو فصل نمونه‌برداری با یکدیگر، نشان می‌دهد هدایت الکتریکی و جامدات حل‌شده کل در نمونه‌های فصل خشک و تر، از روند خاصی پیروی نمی‌کند، اما همان‌گونه که انتظار می‌رود، مقدار دما در نمونه‌های فصل خشک از فصل تر بیشتر است. همچنین، مقدار pH در نمونه‌های فصل خشک، بیشتر از نمونه‌های فصل تر و ناشی از خروج گازهای اسیدی (دی‌اکسید کربن) در اثر افزایش دمای آب در فصل خشک است. pH از خصوصیات فیزیکی-شیمیایی آب است که نقش مهمی در انحلال و رسوب‌گذاری عناصر دارد. مقدار pH آب با حضور یون‌های اسیدی، بازی و دی‌اکسید کربن حل‌شده کنترل می‌شود. همچنین مقدار pH آب تحت تأثیر تغییرات دما، تبدیل آمونیم به آمونیاک، تجزیه مواد آلی و تغییرات شیمیایی، نظیر تغییر پتانسیل اکسایش-کاهش نیز، تغییر می‌کند.

با توجه به جدول ۱، یون‌های کلر و سدیم، به ترتیب غالب‌ترین آنیون و کاتیون در نمونه‌های مطالعه‌شده‌اند. براساس مقادیر میانگین، ترتیب فراوانی کاتیون‌های اصلی به صورت $Na > Ca > Mg > K$ و ترتیب فراوانی آنیون‌های اصلی به صورت $Cl > SO_4 > HCO_3$ تغییر می‌کند.

¹ Piper diagram

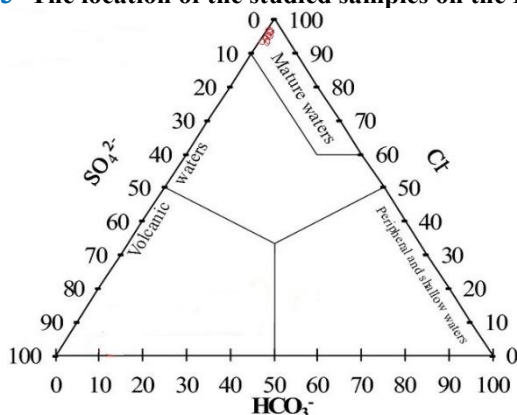
شکل ۴، موقعیت نمونه‌ها را بر نمودار $\text{Cl-SO}_4\text{-HCO}_3$ (Giggenbach 1988) و شکل ۵ موقعیت نمونه‌ها را بر نمودار RK-RMg (Giggenbach and Glover 1992) نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۴ الف، نمونه‌های مطالعه‌شده از نوع بالغ و غنی از کلر است و احتمالاً در طی صعود از مجرای گسل‌ها، تحت تأثیر فرایندهای ثانویه، مانند آمیختگی با آب‌های زیرزمینی نزدیک به سطح قرار نمی‌گیرد (Singh et al. 2015). با توجه به شکل ۴ ب، نمونه‌های چشمه‌های آبگرم سمنان تحت تأثیر انحلال سنگ‌ها و رسوبات آبخوان قرار گرفته‌اند.

نمونه‌ها غالب است و پس از آن به ترتیب سولفات و بی‌کربنات قرار می‌گیرند. غالب بودن یون کلر، مؤید انحلال کانی‌های تبخیری است. با توجه به حضور یون سولفات و غالب بودن منیزیم در مقایسه با کلسیم، منشأ احتمالی این دو یون در نمونه‌های آب، انحلال سولفات‌های منیزیم و یا هیدرولیز سیلیکات‌ها است. کریمی و همکاران (Karimi et al. 2017) نشان دادند منشأ کلر و سدیم چشمه‌های آبگرم سمنان، حضور این عناصر در شبکه بلوری کانی‌های سازند لار و انحلال فلدسپار سدیم و فلدسپار سازند و منشأ کلسیم و سولفات انحلال عدسی‌های ژئوس در سازند فجن است.



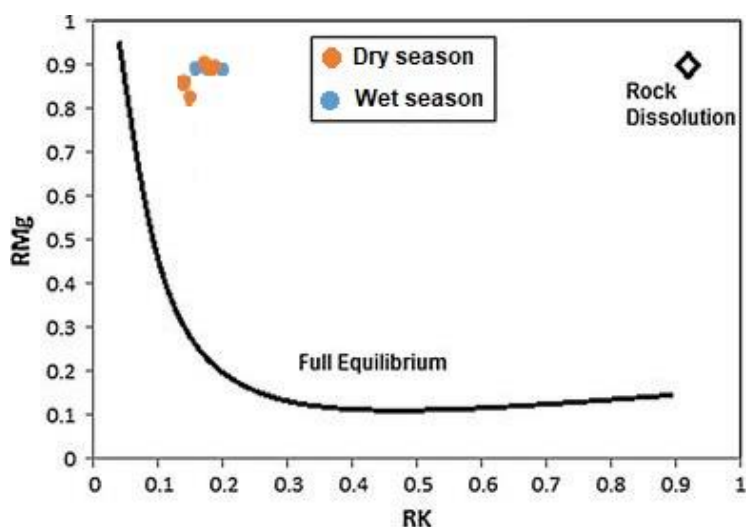
شکل ۳- موقعیت نمونه‌های مطالعه‌شده بر نمودار پایپر

Fig 3- The location of the studied samples on the Piper Diagram



شکل ۴- موقعیت نمونه‌های مطالعه‌شده بر نمودار $\text{Cl-SO}_4\text{-HCO}_3$ (Giggenbach 1988)

Fig 4- The position of the studied samples on the $\text{Cl-SO}_4\text{-HCO}_3$ diagram (Giggenbach 1988)



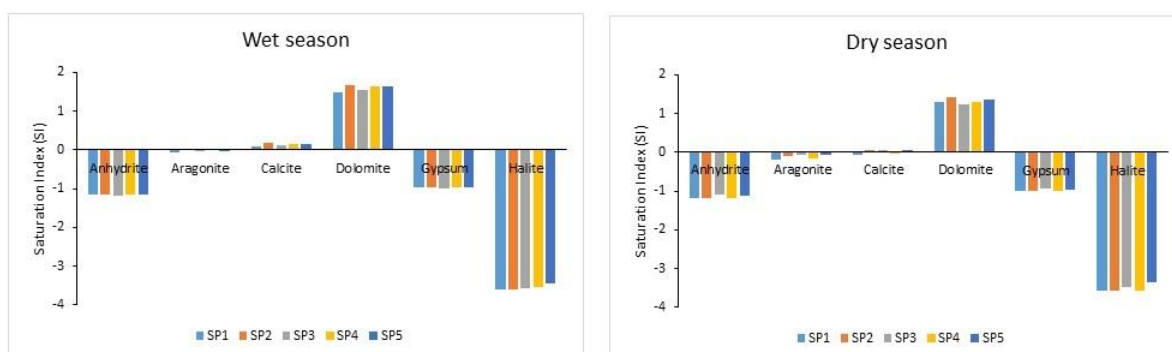
شکل ۵- موقعیت نمونه‌های مطالعه‌شده بر نمودار $RK=10C_K/(10C_K+C_{Na})$ در مقابل $RMg=10C_{Mg}/(10C_{Mg}+C_{Ca})$ (Giggenbach and Glover 1992)

Fig 5- The position of the studied samples on the $RK=10C_K/(10C_K+C_{Na})$ vs $RMg=10C_{Mg}/(10C_{Mg}+C_{Ca})$ (Giggenbach and Glover 1992)

کانی‌ها بین دو فصل تر و خشک، تفاوت چشمگیری را نشان نمی‌دهد. با توجه به مقادیر میانگین، شاخص اشباع کانی‌ها به ترتیب زیر کاهش می‌یابد: Dolomite > Calcite/Aragonite > Gypsum > Anhydrite > Halite

شاخص اشباع کانی‌ها

با توجه به شکل ۶، چشمه‌های آبگرم مطالعه‌شده از نظر شاخص اشباع کانی‌های مختلف بسیار مشابه‌اند و منشأ یکسان آب چشمه‌ها را نشان می‌دهند. همچنین شاخص اشباع



شکل ۶- شاخص اشباع کانی‌های انیدریت، آراگونیت، کلسیت، دولومیت، ژیپس و هالیت در نمونه‌های آب

Fig 6- Saturation Index of anhydrite, aragonite, calcite, dolomite, gypsum and halite in water samples

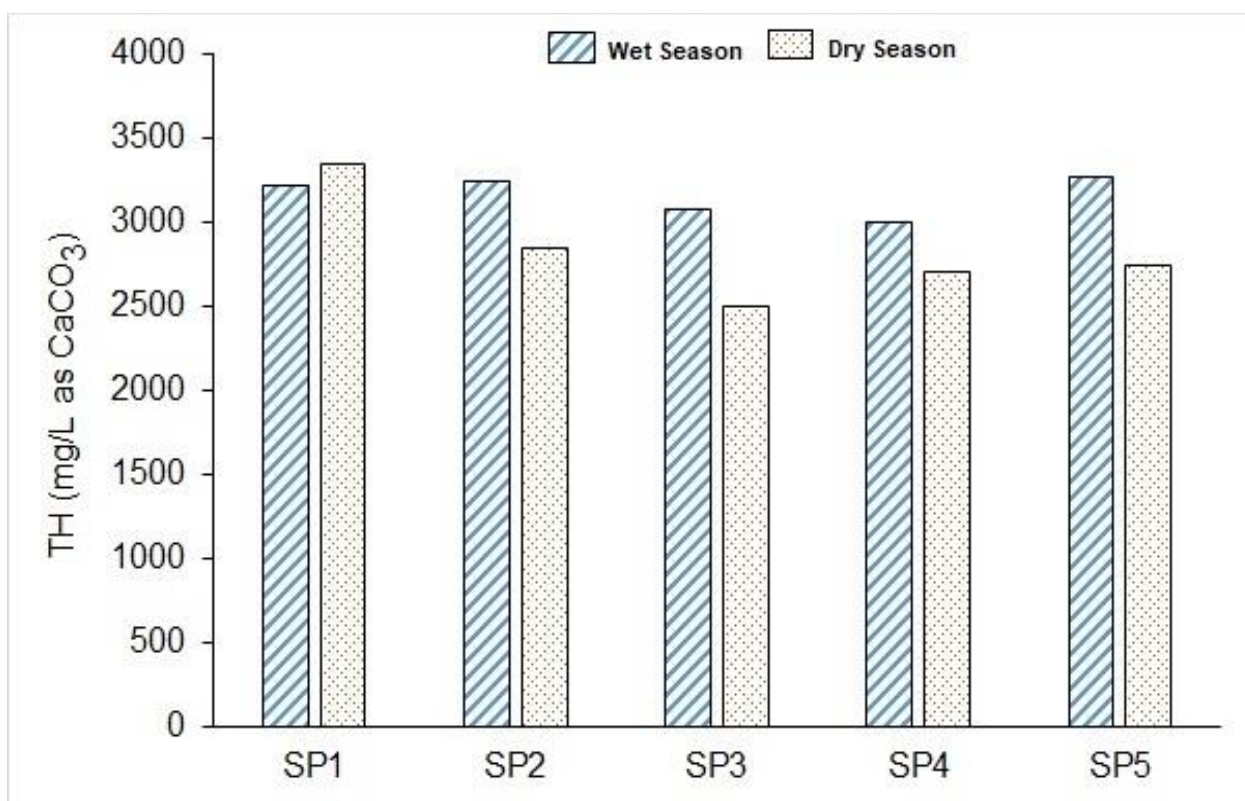
هالیت، ژیپس و انیدریت تحت اشباع است. منفی‌ترین شاخص اشباع، مربوط به هالیت است. دولومیتی بودن آب، با ترکیب سنگ‌شناسی آبخوان (بخش میانی سازند لار) همخوانی دارد.

شاخص اشباع دولومیت مثبت، شاخص اشباع کلسیت و آراگونیت حدود صفر و شاخص اشباع ژیپس، انیدریت و هالیت منفی است که نشان می‌دهد آب نسبت به دولومیت فوق اشباع، نسبت به کلسیت و آراگونیت اشباع و نسبت به

سختی کل

براساس نتایج به دست آمده، سختی نمونه‌های آب مطالعه‌شده در گستره ۲۴۹۸ (نمونه SP3 در فصل خشک) تا ۳۳۴۵ (نمونه SP1 در فصل خشک) میلی‌گرم بر لیتر معادل کربنات کلسیم تغییر می‌کند و میانگین سختی نمونه‌ها، ۲۹۹۴ میلی‌گرم

بر لیتر معادل کربنات کلسیم است؛ بنابراین تمامی نمونه‌ها در رده بسیار سخت قرار دارند (شکل ۷). شایان ذکر است که متوسط سختی نمونه‌های مطالعه‌شده در فصل تر و خشک به ترتیب ۳۱۶۱ و ۲۸۲۶ میلی‌گرم بر لیتر، معادل کربنات کلسیم است.



شکل ۷- سختی کل نمونه‌های آب

Fig 7- Total Hardness of the water samples

بررسی غلظت عناصر بالقوه سمی

در جدول ۲، غلظت عناصر آلومینیم، آرسنیک، بور، باریم، مس، آهن، لیتیم، منگنز، نیکل، سرب، سلنیم و روی در چشمه‌های آبگرم سمنان ارائه شده است. غلظت عناصر تلوریم، تالیم، برلیم، بسیموت، کادمیم، کبالت، کروم و گالیم

زیر حد آشکارسازی دستگاه (۱ میکروگرم بر لیتر) بود. براساس مقادیر میانگین، غلظت عناصر مطالعه‌شده در نمونه‌های آب، به صورت زیر کاهش می‌یابد:

$B > Zn > Mn > Al > Li > Cu > Fe > Ba > As > Ni > Pb > Se$

جدول ۲- غلظت عناصر بالقوه سمی در نمونه‌های آب، در مقایسه با مقادیر میانگین در آب‌های غیر آلوده (برحسب میکروگرم بر لیتر)

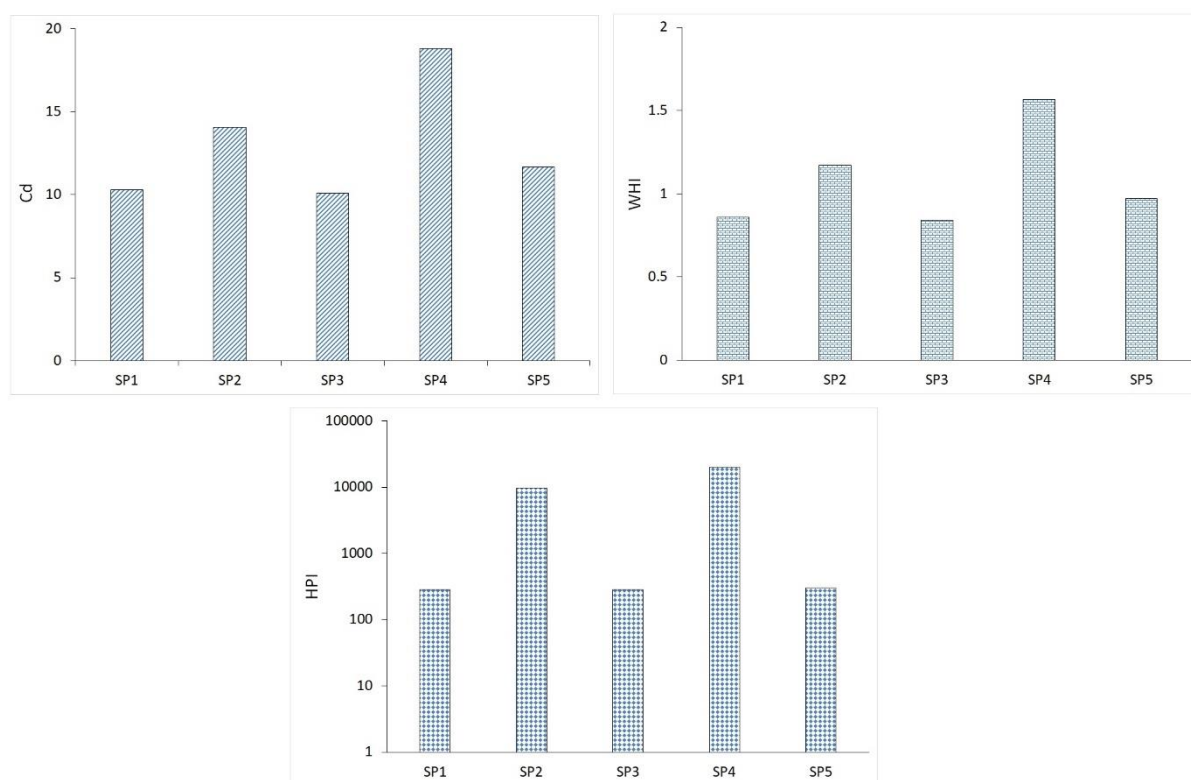
Table 2- The concentration of potentially toxic elements in the water samples compared with mean values in unpolluted water ($\mu\text{g/l}$)

	SP1	SP2	SP3	SP4	SP5	average	Mean concentration in Unpolluted water (Markert 1994)
Al	77	70	72	80	73	74.4	200
As	0.5	38	0.5	80	0.5	23.9	0.5
B	1288	1321	1387	1372	1684	1410.4	10
Ba	25	26	28	35	26	28	10
Cu	38	36	39	37	38	37.6	3
Fe	40	26	49	32	16	32.6	500
Li	40	41	42	51	40	42.8	3
Mn	78	80	86	83	103	86	5
Ni	21	29	18	23	17	21.6	0.3
Pb	12	16	13	9	20	14	3
Se	34	0.5	0.5	3	4	8.4	0.2
Zn	360	341	466	452	678	459.4	5

ارزیابی کمی شدت آلودگی نمونه‌های آب

با استفاده از مقادیر C_d ، سطح آلودگی آب به سه رده تقسیم می‌شود، به این ترتیب که $C_d < 1$ آلودگی کم، $1 < C_d < 3$ آلودگی متوسط و $C_d > 3$ آلودگی زیاد را نشان می‌دهد. براساس محاسبات انجام‌شده، همه نمونه‌ها به عناصر بالقوه سمی آلوده‌اند و چشمه SP4 بیشترین میزان آلودگی به عناصر بالقوه سمی را نشان می‌دهد (شکل ۸ الف). شکل ۸ ب نشان می‌دهد نمونه‌های مطالعه‌شده $WHI < 5$ دارند و فاقد سمیت‌اند. با توجه به شکل ۸ ب، بیشترین مقدار شاخص خطر آب مربوط به نمونه‌های SP2 و SP4 است. با توجه به شکل ۸ ج، مقدار عددی HPI چشمه‌های آبگرم سمنان، همگی بیشتر از ۷۵ است؛ بنابراین نمونه‌ها به شدت به عناصر بالقوه سمی آلوده‌اند.

با توجه به جدول ۲، غلظت عناصر بور، لیتیم، روی، باریم، سرب، منگنز، سلنیم، مس، آرسنیک، منگنز و نیکل در ۵ چشمه آبگرم مطالعه‌شده، از مقدار میانگین این عناصر در آب‌های غیر آلوده (Markert 1994) بیشتر و غلظت عناصر آلومینیم و آهن در همه نمونه‌های مطالعه‌شده، کمتر از این مقدار است. غلظت زیاد بور، لیتیم، روی، منگنز، سلنیم و مس در چشمه‌های آبگرم سمنان، با آثار مثبت سلامتی همراه است (Bowman and Russel 2006; Forlenza et al. 2012; Nielsen and) در حالی (Meacham 2011; Jurowski et al. 2014; Maret 2017)، در حالی که ممکن است مقادیر زیاد باریم، سرب، نیکل و آرسنیک در آب به بروز آثار منفی سلامتی منجر شود (Mena 1981; WHO 2013; USEPA 2013).



شکل ۸- شاخص درجه آلودگی (C_d) (الف)، شاخص خطر آب (WHI) (ب) و شاخص آلودگی فلزات سنگین (HPI) (ج) نمونه‌های مطالعه‌شده
Fig 8- (a) Contamination Degree (C_d), (b) Water Hazard Index (WHI), and (c) Heavy Metal Pollution Index (HPI) values of the studied samples

نزدیک به خنثی - پر فلز قرار می‌گیرند.

غلظت عناصر بالقوه سمی در نمونه‌های لجن و رسوب

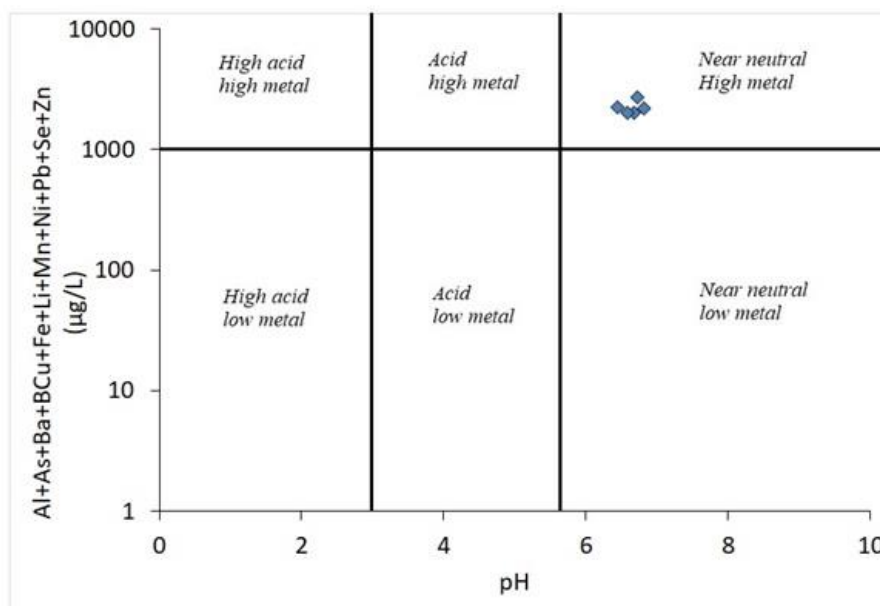
غلظت عناصر اصلی و جزئی در رسوبات

در شکل ۱۰، میانگین غلظت کل عناصر بالقوه سمی در ۵ نمونه رسوب با ترکیب رسوبات میانگین (Bowen 1979) و ترکیب پوسته میانگین (Mason and Moore 1982) مقایسه شده است.

رده‌بندی نمونه‌های آب برحسب pH و غلظت عناصر بالقوه

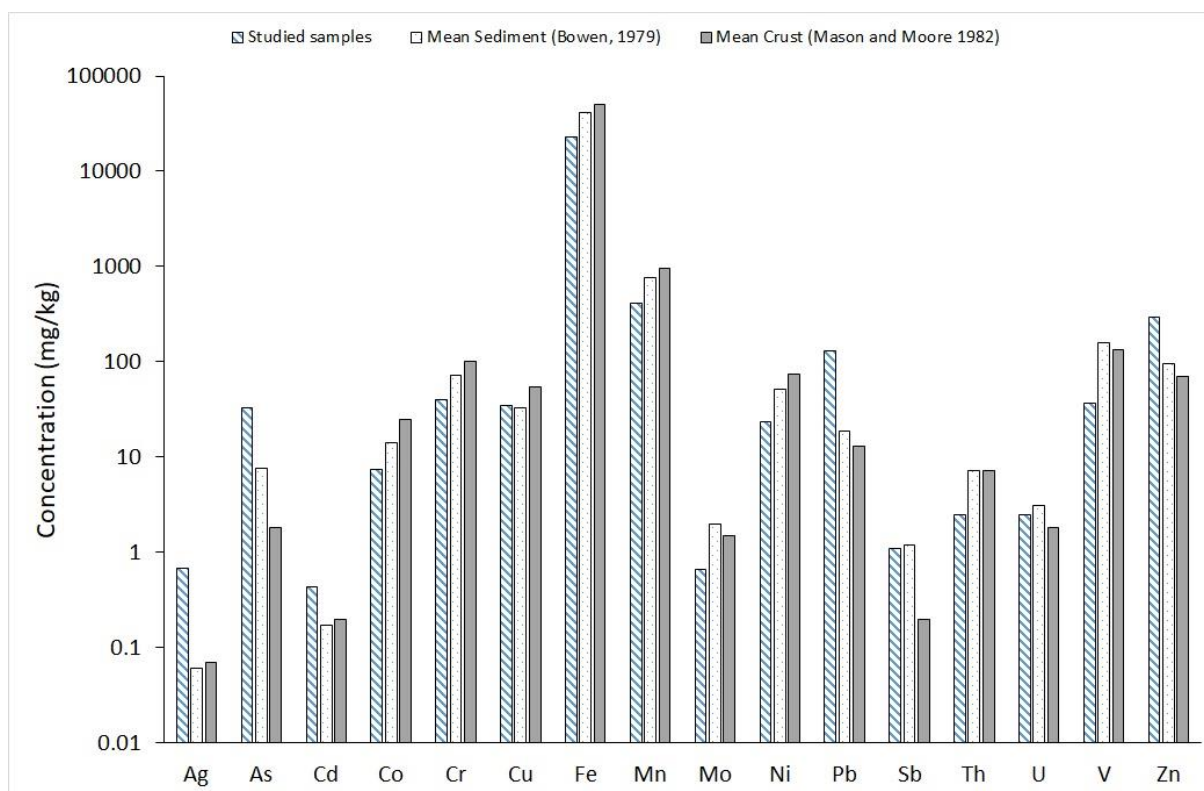
سمی

یکی از متداول‌ترین الگوها برای رده‌بندی آب‌های معدنی، نمودار فیکلین (Ficklin et al. 1992) است. در این نمودار، pH در مقابل غلظت مجموعه‌ای از عناصر بالقوه سمی ترسیم می‌شود (Ficklin et al. 1992; Plumlee et al. 1999). نمودار فیکلین نمونه‌های مطالعه‌شده در شکل ۹ ارائه شده است. بر مبنای این نمودار، آب‌های محدوده مطالعه‌شده در رده



شکل ۹- موقعیت نمونه‌های آب بر نمودار فیکلین

Fig 9- The location of the water samples on the Ficklin Diagram



شکل ۱۰- غلظت عناصر بالقوه سمی در نمونه‌های رسوب، در مقایسه با ترکیب رسوبات میانگین و پوسته میانگین

Fig 10- The concentration of the potentially toxic elements in the sediment samples compared with the Mean Sediment and Mean Crust compositions

سرب دارای غنی‌شدگی درخور توجه و نسبت‌به نقره دارای غنی‌شدگی بسیار زیادند. روی یک عنصر ریزمغذی ضروری برای انسان است، اما دریافت مقادیر زیاد این عنصر خطرناک است. باید در کنار خواص مثبت درمانی رسوبات و لجن چشمه‌های آبگرم، به‌صورت جدی بر آثار منفی دیگر عناصر ذکرشده بر سلامت انسان، توجه شود.

غلظت عناصر اصلی و جزئی در لجن

در جدول ۴، غلظت عناصر مطالعه‌شده در نمونه‌های لجن برداشت‌شده از چشمه‌های آبگرم سمنان در مقایسه با مقادیر مرجع ارائه شده است. غلظت عناصر در این نمونه‌ها (برحسب میلی‌گرم بر کیلوگرم وزن خشک) به‌صورت زیر کاهش می‌یابد:

$Cd > U > Mo > Sb > Ag > Th > Co > Ni > As > V > Cr > Cu > Pb > Mn > Zn$

در مقایسه با مقادیر مرجع، غلظت عناصر آرسنیک، کادمیم، کبالت، کروم، مس، آهن، منگنز، نیکل، سرب و روی بسیار بیشتر است.

با توجه به محاسبات انجام‌شده، ضریب زیست‌انباشت تمامی عناصر مطالعه‌شده بسیار بزرگ است (جدول ۴) که نشان‌دهنده قابلیت زیست‌انباشت عناصر بالقوه سمی به‌ویژه آرسنیک، منگنز، مس، نیکل، سرب و روی در نمونه‌های لجن است و باید از نظر بالنتولوژی و اهداف درمانی به این مسئله توجه شود.

این مقایسه نشان‌دهنده بیشتربودن غلظت نقره، آرسنیک، کادمیم، سرب و روی در نمونه‌های رسوب مطالعه‌شده، در مقایسه با ترکیب رسوبات میانگین و ترکیب پوسته میانگین است.

به‌منظور ارزیابی خطر زیست‌محیطی بالقوه عناصر مطالعه‌شده، نتایج به دست آمده با دستورالعمل‌های کیفی رسوب^۱ تعریف‌شده‌ای مقایسه شد که مک‌دونالد و همکاران (MacDonald et al. 2000) آنها را ارائه کردند. مقادیر SQGs شامل دو شاخص غلظت آستانه اثر^۲ و غلظت احتمالی اثر^۳ است و مبنای مطمئنی را برای ارزیابی شرایط کیفیت رسوب در اکوسیستم‌های آبی ارائه می‌دهد. TEC، غلظت‌هایی را نشان می‌دهد که کمتر از آن، احتمال مشاهده آثار مضر برای آبزیان وجود ندارد، در حالی که PEC، غلظت‌هایی را نشان می‌دهد که بیشتر از آن احتمال مشاهده آثار جانبی آلاینده‌ها بر آبزیان وجود دارد (Zhang et al. 2020b). غلظت آستانه اثر عناصر روی، نیکل، سرب، مس، کروم، آرسنیک و کادمیم به ترتیب ۱۲۱، ۲۲/۷، ۳۵/۸، ۳۱/۶، ۳۴/۴، ۹/۷ و ۰/۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم و غلظت احتمالی اثر این عناصر، به ترتیب ۴۸/۶، ۱۲۸، ۱۴۹، ۱۱۱، ۳۳ و ۴/۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم است. در تمام ایستگاه‌ها، غلظت عناصر آرسنیک، کروم، مس، نیکل، سرب و روی بیشتر از غلظت آستانه اثر و غلظت سرب، بیشتر از غلظت احتمالی اثر است؛ بنابراین در نمونه‌های مطالعه‌شده، حضور این عناصر با بروز آثار منفی همراه است.

در جدول ۳، شدت غنی‌شدگی نمونه‌ها از عناصر بالقوه سمی، با توجه به رده‌بندی ضریب غنی‌شدگی (Ugwanga and Kgabi 2020) نشان داده شده است. با توجه به نتایج حاصل از محاسبه ضریب غنی‌شدگی، رسوبات مطالعه‌شده نسبت‌به عناصر مولیبدن، نیکل، توریم، کبالت، کروم، منگنز، آهن و اورانیم دارای غنی‌شدگی اندک نسبت‌به آنتیموان و مس دارای غنی‌شدگی متوسط، نسبت‌به عناصر کادمیم، آرسنیک، روی و

¹ Sediment Quality Guidelines, SQGs

² Threshold Effect Concentration: TEC

³ Probable Effects Concentration: PEC

جدول ۳- ضریب غنی‌شدگی عناصر در نمونه‌های رسوب براساس رده‌بندی آوگوانا و گابی (Ugwanga and Kgabi 2020)

Table 3- The enrichment factor of elements in sediment samples based on the classification of (Ugwanga and Kgabi 2020)

EF Class	Enrichment degree	Studied samples
<2	Deficiency to minimal enrichment	Mo (0.7), Ni and Th (1), Co (1.1), Cr (1.2), Mn (1.3), Fe (1.4), U (1.9)
2-5	Moderate enrichment	Sb (2), Cu (2.1)
5-20	Significant enrichment	Cd (5.4), As (7.1), Zn (11.5), Pb (17.8)
20-40	Very high enrichment	Ag (26.9)
>40	Extremely high enrichment	-

جدول ۴- غلظت عناصر بالقوه سمی در نمونه‌های لجن مطالعه‌شده (مقادیر برحسب mg/kg) و ضریب زیست‌انباشت عناصر در نمونه‌ها

Table 4- The concentration of metals in study sediments (mg/kg) and the Bioconcentration Factor of elements in the samples

	Ag	As	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	Th	U	V	Zn
SP1	6.2	30.5	1.1	5.9	44	180	195	1	33	219	2.1	1.61	1	35	955
SP2	3.2	28	0.6	6.6	61	114	311	<0.1	24	82	0.6	3.12	1.1	41	289
SP3	0.8	13.4	0.5	2.6	12	25	209	<0.1	8	31	<0.5	<0.1	0.3	11	80
SP4	0.8	51	0.6	7.9	64	33	270	1	26	342	0.9	3.88	1.5	47	469
mean	2.75	30.7	0.7	5.8	45.3	88	246.3	1	22.8	168.5	1.2	2.9	1	33.5	448.3
Algae guideline*	-	0.175	0.0173	3.33	4.57	23.2	-	67.5	-	0.574	-	-	-	-	128
BCF		1286	-	-	-	2340	2863	-	1053	1236	-	-	-	-	976

*IAEA-392 (2005)

نتیجه

ندارد. غلظت عناصر بور، لیتیم، روی، باریم، سرب، سلنیم، مس، آرسنیک، نیکل و منگنز در همه نمونه‌ها بیشتر از میانگین غلظت این عناصر در آب‌های طبیعی غیر آلوده است. همچنین براساس شاخص درجه آلودگی، همه نمونه‌ها به عناصر بالقوه سمی آلوده‌اند و چشمه SP4 بیشترین میزان آلودگی به عناصر بالقوه سمی را نشان می‌دهد که ناشی از دمای بیشتر این چشمه و قابلیت آب برای انحلال عناصر بالقوه سمی است. شاخص آلودگی فلزات سنگین در همه نمونه‌ها بیشتر از ۷۵ است؛ بنابراین نمونه‌ها به شدت به عناصر بالقوه سمی آلوده‌اند و بیشترین آلودگی مربوط به نمونه SP4 است. ترسیم نمودار فیکلین نشان داد آب‌های محدوده مطالعه‌شده در رده نزدیک به خشی-پر فلز قرار می‌گیرند. نمونه‌های رسوب نسبت به عناصر نقره، سرب، آنتیموان، روی، کادمیم و آرسنیک آلوده‌اند. لجن چشمه‌های آبگرم نیز از

نمونه‌های آب نسبت به دولومیت فوق اشباع، نسبت به کلسیت و آراگونیت، اشباع و نسبت به هالیت، ژپس و انیدریت تحت اشباع‌اند. حضور یون‌های اسیدی مانند کلر و سولفات و دمای زیاد آب در چشمه‌های آبگرم مطالعه‌شده، باعث افزایش انحلال‌پذیری عناصر بالقوه سمی می‌شود. عناصر بالقوه سمی، دارای ویژگی‌های سمناکی، پایداری، نداشتن قابلیت تجزیه در محیط و تجمع در بافت اندام‌های انسانی‌اند. در طی استفاده از چشمه‌های آبگرم برای مقاصد درمانی، این عناصر از طریق بلع، استنشاق و تماس پوستی وارد بدن انسان می‌شوند و خطراتی را برای سلامتی‌اش به وجود می‌آورند. بور، لیتیم، سلنیم، روی، مس، منگنز و آهن در محدوده مجاز غلظت دارای آثار مثبت برای سلامتی‌اند، در حالی که هیچ نقش مثبت شناخته‌شده‌ای برای آرسنیک، سرب، نیکل و باریم وجود

- coastal groundwater, in and around Kalpakkam, Tamil Nadu, India. *Journal of Earth System*, 120: 897-909.
- Debnath B. Singh W.S. and Manna K. 2019. Sources and toxicological effects of lead on human health. *Indian Journal of Medical Specialities*, 10(2): 66-71.
- El-Din N.G.SH. Mohamedein I. and El-Moselhy Kh.M. 2014. Seaweeds as bioindicators of heavy metals off a hot spot area on the Egyptian Mediterranean Coast during 2008–2010. *Environmental Monitoring and Assessment*, 186: 5865–5881.
- Ewusi A. Daanoba Sunkari E. Seidu J. and Coffie-Anum E. 2022. Hydrogeochemical characteristics, sources and human health risk assessment of heavy metal dispersion in the mine pit water–surface water–groundwater system in the largest manganese mine in Ghana. *Environmental Technology & Innovation*, 26: 102312.
- Ficklin W.H. Plumlee G.S. Smith K.S. and McHugh J.B. 1992. Geochemical classification of mine drainages and natural drainages in mineralized areas. In: Kharaka Y.K. Maest A.S. (Eds.), *Proceedings of water-rock interaction no 7*. Balkema, Rotterdam, 381–384.
- Forlenza O.V. de Paula V.J. Machado-Vieira R. Diniz B.S. and Gattaz W.F. 2012. Does lithium prevent alzheimer's disease?. *Drugs Aging*, 29: 335–342.
- Giggenbach W. 1988. Geothermal solute equilibria. Derivation of Na–K–Mg–Ca geothermometers. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(12): 2749–2756.
- Giggenbach W. and Glover R.B. 1992. Tectonic regime and major processes governing the chemistry of water and gas discharges from the Rotorua geothermal field, New Zealand. *Geothermics*, 21(1-2): 121–140.
- Hounslow A. 1995. *Water quality data: analysis and interpretation*. CRC Press. LLC, Lewis Publishers, Boca Raton. 416 p.
- IAEA-392. 2005. International Atomic Energy Agency. Trace, Minor and Major Elements in Algae. <https://nucleus.iaea.org/rpst/.../IAEA-392.htm>
- Jurowski K. Szewczyk B. Nowak G. and Piekoszewski W. 2014. Biological consequences of zinc deficiency in the pathomechanisms of selected diseases. *Journal of Biological Inorganic Chemistry*, 19(7): 1069-1079.
- Karimi S. Mohammadi Z. and Samani N. 2017. Geothermometry and circulation depth of groundwater in Semnan thermal springs, Northern Iran. *Environmental Earth Sciences*, 76: 659.
- MacDonald D.D. Ingersoll C.G. and Berger T.A. 2000. Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater
- عناصر روی، سرب، نیکل، مس، منگنز و آرسنیک غنی‌شدگی نشان می‌دهد. روی و مس عناصر ضروری‌اند و تمرکز آن در آب، رسوبات و لجن چشمه‌های گرم، با آثار مثبت سلامتی همراه است، در حالی که سرب و منگنز، هر دو جزء عوامل سمیت عصبی‌اند^۱ و دریافت مقادیر زیاد این عناصر، به آسیب‌های جدی مغز و اعصاب منجر می‌شود؛ به‌ویژه سرب در بروز مشکلات سلامتی برای کودکان حائز اهمیت است و باعث کاهش ضریب هوشی، اختلالات رفتاری، تأثیر منفی بر رشد مغز می‌شود. آرسنیک و نیکل نیز جزء عوامل سرطان‌زا طبقه‌بندی شده‌اند و دریافت آنها با آثار جدی سلامتی همراه است. با توجه به نتایج به دست آمده، باید در کنار آثار درمانی احتمالی آب این چشمه‌ها، به آلودگی نمونه‌های مطالعه‌شده نسبت به عناصر بالقوه سمی نیز توجه شود.

تشکر و سپاسگزاری

نویسندگان مقاله مراتب سپاس خود را از معاونت محترم پژوهشی دانشگاه صنعتی شاهرود برای فراهم کردن امکانات انجام این پژوهش، ابراز می‌دارند. همچنین از هیئت تحریریه محترم نشریه و داوران مقاله، قدردانی می‌شود.

References

- Appiah-Oppong R. Ofori A. Ofosuhen M. Ofori-Attah E. Nunoo F.K.E. Tuffour I. Gordon Ch. Arhinful D.K. Nyarko A.K. and Fosu-Mensah B.Y. 2021. Heavy metals concentration and pollution index (HPI) in drinking water along the southwest coast of Ghana. *Applied Water Science*, 11: 57.
- ATSDR. 2012. Toxicological profile for chromium. U.S. department of health and human services Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- Bowen H.J.M. 1979. *Environmental chemistry of the elements*. Academic Press, New York, 333 p.
- Bowman B.A. and Russell R.M. 2006. *Present Knowledge in Nutrition*, 9th ed., Vol 1, International Life Sciences Institute (ILSI), Washington, DC, 187 p.
- Chidambaram S. Karmegam U. Sasidhar P. Prasanna M.V. Manivannan R. Arunachalam R. Manikandan S. and Anandhan P. 2011. Significance of saturation index of certain clay mineral in shallow

¹ Neurotoxic

- Zealand watercress (*Lepidium sativum*). *Science of the Total Environment*, 301(1-3): 67-73.
- Singh H.K. Chandrasekharam D. Vaselli O. Truptil G. Singh B. Lashin A. and Al Arifi N. 2015. Physico-chemical characteristics of Jharkhand and West Bengal thermal springs along SONATA mega lineament, India. *Journal of Earth System Science*, 124: 419-430.
- Sukthana Y. Lekkla A. Sutthikornchai C. Wanapongse P. Vejajjiva A. and Bovornkitti S. 2005. Spa, springs and safety. *Southeast Asian Journal of Tropical Medicine & Public Health*, 36: 10-16.
- Sundaray S.K. Nayak B.B. and Bhatta D. 2009. Environmental studies on river water quality with reference to suitability for agricultural purposes: Mahanadi river estuarine system, India—a case study. *Environmental Monitoring and Assessment*, 155(1-4): 227-243.
- Tchounwou P.B. Centeno J. A. and Patlolla A.K. 2004. Arsenic toxicity, mutagenesis, and carcinogenesis—a health risk assessment and management approach. *Molecular and Cellular Biochemistry*, 255(1): 47-55.
- Tijani M.N. 2009. Contamination of shallow groundwater system and soil–plant transfer of trace metals under amended irrigated fields. *Agricultural Water Management*, 96(3): 437-444.
- Toth A.N. Sztermen A. and Fenerty D. K. 2015. Social acceptance of geothermal energy through tourism and balneology. In *Proceedings World Geothermal Congress*.
- Uugwanga M.N. and Kgabi N.A. 2020. Assessment of metals pollution in sediments and tailings of Klein Aub and Oamites mine sites, Namibia. *Environmental Advances*, 2: 100006.
- USEPA 2013. Basic information about barium in drinking water. <http://water.epa.gov/drink/contaminants/basicinformation/barium.cfm>
- WHO (World Health Organization) 2012. Guidelines for drinking-water quality [electronic resource]: incorporating 1st and 2nd addenda, vol 1, Recommendations. 3rd edn. Geneva, Switzerland.
- Yazbeck C. Kloppmann W. Cottier R. Sahuquillo J. Debotte G. and Huel G. 2005. Health impact evaluation of boron in drinking water: a geographical risk assessment in Northern France. *Environmental Geochemistry and Health*, 27:419–427.
- Zhang T. Li L. Xu F. Chen X. Du L. Wang X. and Li Y. 2020 b. Evaluation of the environment risk, fractions and mobilization of nickel (Ni) in sediments of the Jialing River by sediment quality guidelines, sequential extraction and Chelex-AgI gel DGT probe. *Applied Geochemistry*. 118: 104634.
- ecosystems. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 39: 20–31.
- Majhi A. and Keshari Biswal S. 2016. Application of HPI (Heavy Metal Pollution Index) and correlation coefficient for the assessment of ground water quality near Ash Ponds of Thermal Power Plants. *International Journal of Science Engineering and Advance Technology*, 4 (8): 395-405.
- Maret W. 2017. Zinc in Cellular Regulation: The nature and significance of “Zinc Signals”. *International Journal of Molecule Sciences*, 18: 2285.
- Markert B. 1994. Inorganic chemical fingerprinting of the environment; reference freshwater, a useful tool for comparison and harmonization of analytical data in freshwater chemistry. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 349: 697-702.
- Mason B. and Moore C.B. 1982. *Principles of Geochemistry*, (2nd Edition). John Wiley and Sons Ltd. 344 p.
- Mena I. 1981. Manganese. In: Bronner F. and Coburn J.W. (Eds.), *Disorders of mental metabolism*. Academic, New York, 233–270.
- Mirhosseini. S.M. Moattar F. Negarestani A. and Karbasi A.R. 2015. Role of hot springs’ hydrochemistry in Balneotherapy, Case Study: Fotoyeh and sanguyeh springs, western Hormozgan. *Hormozgan Medical Journal*, 19(3): 194-203.
- Nielsen F.H. and Meacham S.L. 2011. Growing evidence for human health benefits of boron. *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine*, 16(3):169–180.
- Panneerselvam B. Muniraj K. Thomas M. Ravichandran N. and Bidorn B. 2021. Identifying influencing groundwater parameter on human health associate with irrigation indices using the Automatic Linear Model (ALM) in a semi-arid region in India. *Environmental Research*, 202: 111778.
- Pehlivan R. 2003. The effects on human health and hydrogeochemical characteristics of the Kirkgecit and Ozancik hot springs, Canakkale, Turkey. *Environmental Geochemistry and Health*, 25(2): 205-217.
- Plumlee G.S. Smith K.S. Montour M.R. Ficklin, W.H. and Mosier E.L. 1999. Geologic controls on the composition of natural waters and mine waters draining diverse mineral–deposit types. In: Filipek L.H. Plumlee G.S. (Eds.), *The environmental geochemistry of mineral deposits. Part B: case studies and research topics*, vol 6B. Society of Economic Geologists, Littleton, 373–432 (Reviews in Economic Geology)
- Robinson B. Duwig C. Bolan N. Kannathasan M. and Saravanan A. 2003. Uptake of arsenic by New