

## ژئوشیمی و الگوهای توزیع عنصر بور در سیالات زمین گرمایی سیلان در شمال غرب ایران

روناک گراوند\*؛ گروه مهندسی عمران، واحد کرمانشاه، دانشگاه آزاد اسلامی، کرمانشاه، ایران

رحیم معصومی؛ دکترای زمین شناسی اقتصادی، گروه علوم زمین، دانشگاه تبریز

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۱۲/۱۲

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۷/۲۴

## چکیده

سیالات زمین گرمایی ظاهر شده در اطراف آتشفشان سیلان ترکیب شیمیایی متفاوتی را نشان می‌دهند. تفاوت‌های ثبت شده، هم به لحاظ فراوانی آنیون‌های اصلی هم از نظر ترکیب عناصر کمیاب، حائز اهمیت است. بسته به موقعیت جغرافیایی رخداد سیالات زمین گرمایی، انواع سیالات، اعم از سدیم-کلریدی (شمال غرب سیلان) و اسید سولفات (شرق سیلان) و بی‌کربناته و سدیم-کلریدی (جنوب سیلان)، شناسایی شده‌اند. این سیالات به لحاظ محتوای عناصر کمیاب و سنگین نیز حائز اهمیت‌اند. عنصر بور (B)، که یکی از عناصر رایج در سیالات زمین گرمایی است، در برخی از چشمه‌های آب گرم اطراف سیلان (جنوب سیلان) و نمونه‌های برداشته شده از چاه‌های اکتشافی (شمال غرب سیلان) مقادیر نسبتاً بالایی را نشان می‌دهد. محتوای بور در نمونه‌های مطالعه شده از منطقه جنوب سیلان ۱۹ تا ۳۳ میلی‌گرم بر لیتر و در نمونه‌های مطالعه شده از چاه‌های شماره ۱ و ۴ به طور متوسط ۲۲ میلی‌گرم بر لیتر است. نظر به اینکه اغلب یک رابطه مستقیم و خطی بین بور و دما وجود دارد، در نمونه‌های مطالعه شده نیز اغلب این قاعده حکم فرماست. تمرکز بور نسبت به pHهای مختلف نیز الگوهای خاصی را نشان می‌دهد؛ به گونه‌ای که گستره pH ۶-۹ بیشترین فراوانی را نشان می‌دهد و در این محدوده pH گونه  $B(OH)_4$  غالب است. از نظر زیست محیطی، تمرکزهای بالای بور می‌تواند مخاطره آمیز باشد. اختلاط آب‌های زمین گرمایی حاوی بور بالا با آب رودخانه‌ها، دریاچه‌ها، آب شرب، و آب پشت سد‌ها می‌تواند سبب به وجود آمدن مشکلات جدی بهداشتی شود. این اتفاق در برخی از رودخانه‌های اطراف سیلان، از جمله خیاوچای، قابل مشاهده است که با محتوای بور ۷ میلی‌گرم بر لیتر مقدار نسبتاً بالایی را نشان می‌دهد.

کلیدواژه‌گان: آثار زیست محیطی، بور، ژئوشیمی، سیلان، سیالات زمین گرمایی.

## مقدمه

به لحاظ فراوانی، بور پنجاه و یکمین عنصر موجود در پوسته زمین با میانگین ۸ ppm است (Cotton et al 1999; Jansen 2003). بور، که یک غیرفلز محسوب می‌شود، به طور طبیعی به صورت ترکیب با اکسیژن یافت می‌شود و عنصری آزاد نیست (Cotton et al 1999). چهار کانی اصلی حاوی بور عبارت‌اند از بوراکس  $(Na_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 8H_2O)$ ، کربنایت  $(Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O)$ ، کولمانایت  $(Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O)$ ، و یولکسایت  $(NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O)$  (Angulo 2008). علاوه بر آن، بور یک ریزمغذی اساسی برای بسیاری از گیاهان و حیوانات و حتی انسان‌ها محسوب می‌شود (Rainey et al 1999: 2002). بور از عنصری است که در پوسته زمین نسبت به سایر بخش‌های آن فراوان تر است و به لحاظ جرم اتمی جزء عناصر سبک به شمار می‌رود (Marschall & Jiang 2011; Xiao et al 2013).

بور به طور گسترده در آب‌های سطحی و زیرزمینی توزیع شده است. متوسط غلظت بور در آب‌های سطحی ایالات

متحدہ حدود ۰/۱ میلی گرم بر لیتر است (Butterwick et al 1989). ولی غلظت این عنصر به شدت تحت تأثیر محتوای بورسازندهای زمین شناسی است (Butterwick et al 1989). علاوه بر گونه های جامد و محلول، گونه های گازی بور نیز در محیط های زمین شناسی وجود دارد. غلظت بور در هوا به طور متوسط  $2 \times 10^{-5}$  میلی گرم بر متر مکعب است (Howe 1998). گونه های فرار بور هالیدهای سه ظرفیتی حساس به رطوبت اند و در تماس با آب به اسید بوریک و اسیدهای هالوژن دیگر هیدرولیز می شوند (Culver et al 1994). در فاز مایع، بور به فرم اسید بوریک و یون بورات گونه غالب است (Choi & Chen 1979). بسیاری از ترکیبات بور در خاک به دلیل حضور آب به بورات ها تبدیل می شوند. بورات ها ممکن است بر اثر شست و شو با آب یا جذب توسط گیاهان از محیط خاک جابه جا شوند. بر اساس گزارش سازمان بهداشت جهانی<sup>۱</sup> (WHO) غلظت مجاز بور در آب آشامیدنی ۰/۳ تا ۰/۱ میلی گرم بر لیتر است (WHO 1998).

یکی از محیط های مهمی که بور در آن به وفور یافت می شود محیط های زمین گرمایی است. علاوه بر محتوای بالای بور در برخی از سیستم های زمین گرمایی، این عنصر یک ردیاب ژئوشیمیایی در سیالات زمین گرمایی به حساب می آید. در برخی بررسی ها - نظیر مطالعه سیالات نشست گرفته از ناحیه فرورانش، سیالات منفذی خارج شده از منشورهای برافزایشی، و pH اقیانوس های قدیمی - از بور به مثابه عنصری کلیدی استفاده می شود (Spivack et al 1987 & 1990; Morris et al 1993).

به طور عمده، بور از طریق هوازدگی سنگ های حاوی بور، آب دریا، فعالیت های آتشفشانی، و نیز فعالیت های زمین گرمایی وارد محیط می شود و در کل به دلیل انحلال پذیری قابل توجه به سهولت جابه جا می شود و تحرک قابل ملاحظه ای دارد و به لحاظ زیست محیطی حائز اهمیت است. بدین جهت بررسی الگوهای توزیع این عنصر در محیط های مختلف، به ویژه سیستم های زمین گرمایی، که در آن ها هم به لحاظ محتوای بالای بور هم به دلیل اینکه سیستم زمین گرمایی یک محیط آبگون است و جابه جایی و انتشار این عنصر تحت دماهای بالا به سهولت انجام می پذیرد، شایسته مطالعه و بررسی است.

منطقه زمین گرمایی سبلان مهم ترین سیستم زمین گرمایی ایران است؛ هم به لحاظ خصوصیات حرارتی هم به لحاظ فراوانی ظهور سیالات زمین گرمایی در سطح زمین. این سیستم را تاکنون محققان زیادی از دیدگاه های متعدد مطالعه و بررسی کرده اند. نخستین مطالعات در منطقه زمین گرمایی سبلان را شرکت Enel ایتالیا انجام داد (Enel 1983). پس از آن، با وقفه های متعدد، مطالعات طی مراحل گوناگون انجام پذیرفت. خسروی (۱۹۹۶) به بررسی ژئوشیمی چشمه های آب گرم منطقه سبلان پرداخت. مطالعه تفصیلی میدان زمین گرمایی شمال غرب سبلان را شرکت Sinclair Knight Merz نیوزیلند انجام داد که طی آن زمین شناسی منطقه، ستون چینه شناسی و سنگ شناسی واحدهای میزبان و ترکیب شیمیایی این واحدها، دگرسانی های موجود در منطقه، و شرایط حفاری های صورت گرفته در منطقه به دقت مطالعه شد (SKM 2005). سپس، محققانی چون نوراللهی (۲۰۰۵)، صفارزاده و نوراللهی (۲۰۰۵)، نوراللهی و یوسفی (۲۰۱۰)، مؤذن زاده و همکاران (۱۳۸۷)، کوثری (۲۰۱۱)، و حائری و همکاران (۲۰۱۱) سیستم زمین گرمایی سبلان را از حیث سایر جنبه های مطالعاتی، از قبیل ژئوشیمی سیالات و ایزوتوپی و سنجش از دور، بررسی کردند. معصومی و همکاران (۱۳۹۵)،

1. World Health Organization

معصومی (۱۳۹۶)، و معصومی و همکاران (۲۰۱۷a و ۲۰۱۷b) نیز مطالعات گسترده‌ای در زمینه ژئوشیمی سیالات زمین‌گرایی، خصوصیات ایزوتوپی، و مخاطرات زیست‌محیطی این سیالات انجام دادند. در این مطالعه سعی بر آن است که محتوای عنصر بور در سیالات زمین‌گرایی اطراف آتشفشان سبلان، اعم از چشمه‌های آب‌گرم و نیز سیالات داغ خارج‌شده از چاه‌های حفرشده در منطقه شمال غرب سبلان، به لحاظ ژئوشیمیایی و زیست‌محیطی، بررسی و مخاطرات احتمالی انباشت این عنصر در آب‌های منطقه ارزیابی شود.

## مواد و روش‌ها

برای نیل به اهداف تعیین‌شده در راستای بررسی محتوا و الگوهای توزیع بور در سیالات زمین‌گرایی سبلان، چندین مرحله پیش‌بینی شد و به مرحله اجرا درآمد. بازدیدهای مکرر از سرتاسر منطقه زمین‌گرایی سبلان طی چندین ماه به عمل آمد و اکثر مناطقی که مظاهر زمین‌گرایی در آن‌ها بروز کرده‌اند بررسی شد. نقشه زمین‌شناسی دربردارنده لیتولوژی واحدهای سطحی و عوارض زمین‌شناسی موجود در منطقه، از قبیل گسل خوردگی‌ها و موقعیت چشمه‌های آب‌گرم و نهشته‌های موجود در محل خروج این سیالات، تهیه شد. مرحله بعدی نمونه‌برداری از آب‌های زمین‌گرایی برای آنالیزهای شیمیایی و ایزوتوپی بود. در مجموع بیش از ۱۰۰ نمونه از چشمه‌های آب‌گرم مذکور برداشته شد. نمونه‌ها در ظرف‌های پلی‌پروپیلنی به حجم ۶۰ میلی‌لیتر جمع‌آوری و نمونه‌های آماده‌شده از فیلترهایی به قطر ۰/۴۵ میکرومتر عبور داده شدند. سپس، به هر یک از نمونه‌ها چند قطره اسید نیتریک ( $\text{HNO}_3$ )، تغلیظ‌شده به میزان یک درصد جهت جلوگیری از ته‌نشست کاتیون‌ها و عناصر سنگین، اضافه شد. ظروف نمونه‌ها به طور کامل مهر و موم شدند و تبادلات ایزوتوپی با هوا به حداقل ممکن رسیدند. نمونه‌های آماده‌شده برای آنالیزهای کاتیون‌های اصلی ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ )، آنیون‌ها ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ )، سیلیسیم (Si)، عناصر کمیاب (Li, Ba, Rb, Sr, Cs, B, Se) و سنگین (As)، و ایزوتوپ‌های پایدار ( $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta\text{D}$ ) آزمایش شدند. تعدادی از نمونه‌ها در آزمایشگاه G.G. Hatch stable isotope laboratory دانشگاه اوتاوا در کانادا جهت آنالیز ایزوتوپ‌های اکسیژن - ۱۸ و دوتریوم آزمایش شدند و آنالیزها با استفاده از (Gasbench + DeltaPlus XP isotope) دستگاه ICP-MS در آزمایشگاه ACME Analytical Laboratories LTD کانادا انجام شد. کاتیون‌های اصلی شامل  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  و Si با استفاده از دستگاه ICP-OES مجهز به iCAP-Q (ترمو فیشر) اندازه‌گیری شد.  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  و  $\text{SO}_4^{2-}$  آنیون‌های اصلی‌اند که با استفاده از کروماتوگرافی یونی مجهز به کروماتوگراف (Metrohm) IC Plus (Ion chromatography using an IC Plus Chromatograph) تعیین شدند. پارامترهایی نظیر دما (T)، pH، و هدایت الکتریکی (EC) در محل نمونه‌برداری و از طریق دماسنج pH متر و EC متر اندازه‌گیری شد.

## زمین‌شناسی

بررسی و مطالعه ویژگی‌های زمین‌شناسی از گام‌های نخستین در جهت ارزیابی ژئوشیمی سیالات زمین‌گرایی در یک

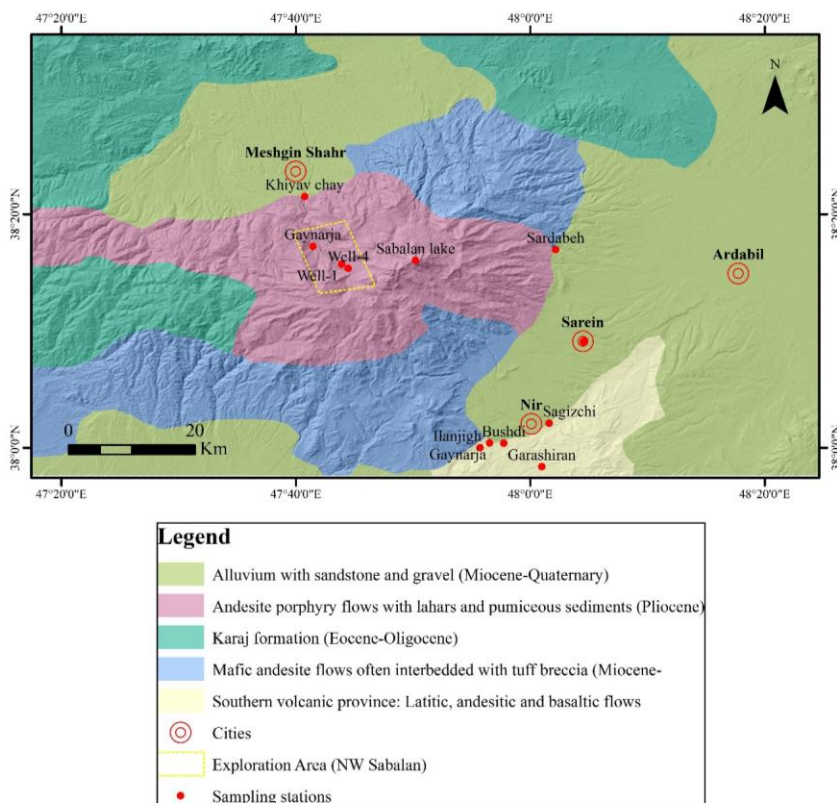
منطقه آتشفشانی است. این موضوع بدین جهت حائز اهمیت است که سرنوشت مخزن زمین گرمایی، که حاوی سیالات دمابالاست، در گرو اختصاصات زمین شناسی منطقه، از قبیل ترکیب سنگ شناسی و تکتونیک آن، است و هر یک از این شاخص‌ها می‌توانند نوع و ترکیب سیالات و نیز محل ظاهر شدن این سیالات در سطح زمین را تعیین کنند.

محققان مختلف، از جمله اشتوکلین (۱۹۶۸)، نبوی (۱۳۵۵)، افتخارنژاد (۱۳۵۹)، دیدون و ژماین (۱۹۷۶)، لطفی (۱۳۵۴)، باباخانی (۱۳۷۰)، درویش‌زاده (۱۳۸۳)، آقانباتی (۱۳۸۳)، و بسیاری دیگر دیدگاه‌های متفاوت و گاه متناقضی درباره تحولات زمین‌شناسی این ناحیه ارائه کرده‌اند و طبق گزارش‌های به‌جای‌مانده از محققان نام‌برده آثار این تحولات زمین‌شناسی از پرکامبرین تا عهد حاضر در جای‌جای این ناحیه قابل پی‌جویی و مشاهده است. بنا بر نظر بسیاری از این محققان، سرزمین آذربایجان از ائوسن میانی به بعد شاهد تحولاتی بوده است که بسیاری از عوارض زمین‌شناسی کنونی، از قبیل فعالیت‌های آتشفشانی و کانی‌زایی‌های فلزی و غیرفلزی، بعد از آن به وجود آمده‌اند (آقانباتی ۱۳۸۳).

استراتوولکانوی سبلان، به سن پلیوکواترنری، منطقه‌ای به وسعت ۷۰۰ کیلومتر مربع را پوشانده است (شکل ۱). این آتشفشان یکی از هشت قله آتشفشانی است که در ایالت آتشفشانی الیگوسن- کواترنری واقع در بین بخش جنوبی دریای خزر و دریای سیاه قرار گرفته است (Forster et al 1972). یافته‌های اندکی در ارتباط با سن‌سنجی سبلان در دست است که محدود می‌شود به سن‌سنجی چند نمونه از طریق ایزوتوپ‌های K/Ar (Alberti et al 1980) که اظهار می‌دارند فعالیت اولیه آتشفشان سبلان ۲/۹ تا ۵/۶ میلیون سال پیش اتفاق افتاده است. آخرین فعالیت‌های آتشفشانی سبلان به فوران‌هایی برمی‌گردد که ۱/۴ تا ۱/۶ میلیون سال پیش رخ داده و طی آن سقف آشیانه ماگما<sup>۱</sup> و کالدرای<sup>۲</sup> سبلان شکل گرفته است (Ghalamghash et al 2016). سنگ‌های آتشفشانی سبلان روی توده‌های پلوتونیک میوسن گسترده شده است.

فعالیت آتشفشان سبلان با فوران‌های آندزیتی طی پلیوسن پیشین آغاز شد. طی این فاز جریان خاکستر با ترکیب آندزیتی تا داسیتی و نهشته‌های ایگنمبریتی همراه جریان گدازه‌ای به ضخامت زیاد (تا ۳۰۰۰ متر) در منطقه به وجود آمد (Ghalamghash et al 2016). این سنگ‌ها به احتمال فراوان از چندین محل فوران کرده‌اند و مجموعه‌های آتشفشانی با ترکیبات متعدد را شکل داده‌اند که طی پلیستوسن چندین بار دچار فروریختگی شده و کالدرای سخت و عدسی‌شکلی به قطر تقریبی ۱۲ کیلومتر را شکل داده‌اند (Alberti & Stolfa 1973; Didon & Germain 1976). به‌رغم اینکه فوران‌های جوان تر بقایای قدیمی را پوشانده و فرسایش موجب تخریب آن شده است، در بسیاری از مناطق آثار فروریختگی<sup>۳</sup> قابل تشخیص است؛ هرچند زمان دقیق فروریختگی نامعلوم است. فوران ریولیتی- آندزیتی بعدی که موجب شکل‌گیری گنبد‌های ولکانیکی و جریان‌های گدازه‌ای در بخش مرکزی کالدرای شده مخروط دوم را به وجود آورده است. جوان‌ترین فوران‌ها با ترکیب تراکی آندزیتی همراه است و به طور عمده در مرزهای کالدرای رخ داده است (شکل ۱). بر اساس مطالعات صورت‌گرفته (Alberti et al 1973 & 1975 & 1980) چینه‌شناسی فوران در سبلان به دو گروه اصلی تقسیم می‌شود: سری تحتانی یا ماقبل کالدرای<sup>۴</sup> و سری فوقانی یا پس از کالدرای<sup>۵</sup>.

1. Magma chamber
2. Caldera
3. Collapse
4. Pre Caldera/Lower series
5. Post-Caldera/upper series



شکل ۱. نقشه زمین شناسی منطقه سبلان نشان دهنده آتشفشان سبلان، واحدهای سنگ شناسی اصلی موجود و موقعیت ایستگاههای نمونه برداری (اقتباس از خسروی ۱۹۹۶)

مهم ترین واحدهایی که در محدوده آتشفشانی سبلان رخنمون سطحی دارند گدازه های تراکی آندزیت پورفیری و تراکیت پورفیری، گدازه های آندزیتی و داسیتی پورفیری، گنبدها و گدازه های داسیتی - ریوداسیتی، واحدهای آذرآواری شامل آگلومرها و لاهار و خاکستر آتشفشانی، پادگانه های آبرفتی در بردارنده آبرفت های قدیم و جدید، رسوبات یخچالی، و مورن ها هستند (خسروی ۱۹۹۶).

با توجه به اینکه خصوصیات فیزیکوشیمیایی سنگ ها تابعی است از ترکیب شیمیایی، جنس، شکل، و نحوه آرایش کانی های تشکیل دهنده آن ها و همچنین سیالات زمین گرمایی در تعادل با کانی های تشکیل دهنده سنگ هاست، مطالعه بافت و ساخت سنگ مخزن و سنگ پوشش میداین زمین گرمایی الزامی و جزئی از سیر مطالعاتی سیستم های زمین گرمایی است. در مجموع از تعداد ۱۱ حلقه چاه حفاری شده در محدوده اکتشافی زمین گرمایی موئیل (شمال غرب سبلان)، که عمق حفاری در تعدادی از آن ها تا حدود ۳۰۰۰ متر نیز می رسد، یافته های بارزشی به دست آمده است که راه گشای بسیاری از مسائل مرتبط با اکتشاف میداین زمین گرمایی است. مطالعه ستون چینه شناسی ترسیم شده از مغزه های به دست آمده از حفاری های صورت گرفته در این منطقه نشان می دهد واحد مونزونیتی پایین ترین واحد سنگ شناسی موجود در منطقه شمال غرب سبلان را تشکیل می دهد که در اعماق پایین تر از ۲۴۰۰ متر زیر سطح زمین مشاهده می شود. بالاتر از نقطه

واحد هورنفلسی مشاهده می‌شود (اعماق پایین‌تر از ۱۹۰۰ متر زیر سطح زمین). بالاتر از واحد هورنفلسی، واحدهای مونزونیتی و هورنفلسی و دیوریت پورفیری به طور متناوب تکرار می‌شوند. در اعماق بین ۱۰۰۰ تا ۵۰۰ متر، آندزیت واحد غالب است. این واحدها در ۵۰۰ تا ۲۰۰ متر عمده‌تاً آذرآواری و در سطوح کمتر از ۲۰۰ متر نیز رسوبات آبرفتی را شامل می‌شوند (حفاری‌ها در ارتفاع بین ۲۵۰۰ تا ۳۰۰۰ متری از سطح دریا صورت گرفته است) (معصومی ۱۳۹۶).

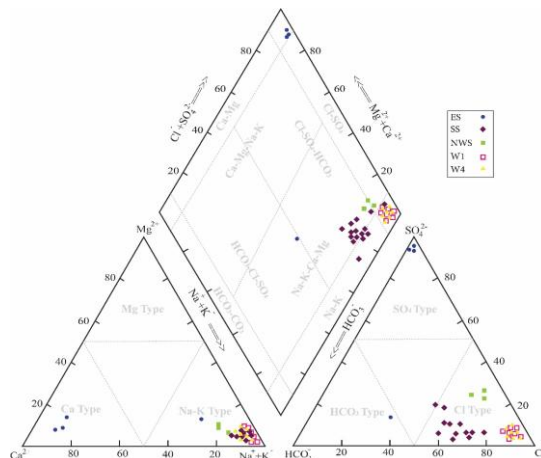
## نتایج و بحث

### هیدروژئوشیمی

نتایج به‌دست آمده از آنالیزهای شیمیایی نمونه‌های مورد مطالعه از چشمه‌های آب‌گرم اطراف سبلان و نیز نمونه‌های مربوط به چاه‌های حفاری شده در شمال غرب سبلان در جدول‌های ۱ و ۲ می‌آید. یافته‌های به‌دست آمده از این آنالیزها در بردارنده پارامترهای فیزیکوشیمیایی نظیر دما، pH، TDS، محتوای کاتیون‌ها و آنیون‌های اصلی، برخی عناصر کمیاب، و محتوای ایزوتوپ‌های  $\delta^{18}\text{O}$  و  $\delta\text{D}$  هستند (معصومی ۱۳۹۶).

ترسیم ترکیب شیمیایی نمونه‌های مورد مطالعه بر نمودار پاییر نشان‌دهنده نوع سیالات زمین‌گرمایی موجود در این مناطق است (شکل ۲). همان‌گونه که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، نمونه‌های مربوط به چهار ایستگاه مطالعه و بررسی شدند؛ شامل نمونه‌های مربوط به جنوب سبلان (SS)، شمال غرب سبلان (NWS)، شرق سبلان (ES)، چاه اکتشافی شماره ۱ (W1)، و چاه اکتشافی شماره ۴ (W4).

با در نظر گرفتن موقعیت نمونه‌های مطالعه‌شده روی نمودار پاییر، ترکیب همه نمونه‌های برداشته‌شده از چاه‌های اکتشافی W1 و W4 در محدوده Na-Cl (سدیم کلریدی) قرار می‌گیرد. نمونه‌های منطقه جنوب سبلان (SS) ترکیب Na-Cl-HCO<sub>3</sub> (سدیم-کلرید-بی‌کربنات) را نشان می‌دهند. این در حالی است که نمونه‌های مربوط به منطقه شرق سبلان عمده‌تاً Ca-SO<sub>4</sub> (کلسیم-سولفات) را نشان می‌دهند.



شکل ۲. نمودار پاییر نشان‌دهنده ترکیب شیمیایی نمونه‌های چشمه‌های آب‌گرم و چاه‌های اکتشافی در منطقه

زمین‌گرمایی سبلان (Piper 1944)



## اختصاصات فیزیکوشیمیایی

در مطالعه و بررسی سیالات زمین گرمایی، نوسانات برخی از پارامترهای فیزیکوشیمیایی حاوی اطلاعات ارزنده‌ای از مخزن زمین گرمایی هستند. علاوه بر آن، بسیاری از فرایندهایی را که در طول مراحل جریان سیالات زمین گرمایی از اعماق پوسته زمین به سمت سطوح بالایی رخ می‌دهند می‌توان با ارزیابی و تفسیر برخی از این شاخص‌ها پیش‌بینی کرد. مثلاً شاخص‌های دما، pH، TDS، ترکیب شیمیایی، و دبی آب‌های خروجی از چشمه‌های آب گرم و نیز چاه‌های اکتشافی راهگشای بسیاری از نادانسته‌هایی هستند که در مطالعه سیستم‌های زمین گرمایی وجود دارند.

به لحاظ اختصاصات دمایی، نمونه‌های برداشته‌شده از چشمه‌های آب گرم در مطالعه کنونی گستره دمایی بین ۲۸ تا ۸۳ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهند. این در حالی است که میانگین دمایی برای نمونه‌های مورد مطالعه ۵۳ درجه سانتی‌گراد است (معصومی ۱۳۹۶). از طرف دیگر نمونه‌های برداشته‌شده از دهانه چاه‌های اکتشافی دمایی بین ۹۲ تا ۲۰۳ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهند (جدول‌های ۱ و ۲). دماهای ثبت‌شده می‌توانند مبین فرایندهای مختلفی باشند که از آن‌ها می‌توان به پدیده‌های اختلاط و رقیق‌شدگی در چشمه‌های آب گرمی اشاره کرد که دماهای نسبتاً پایینی دارند.

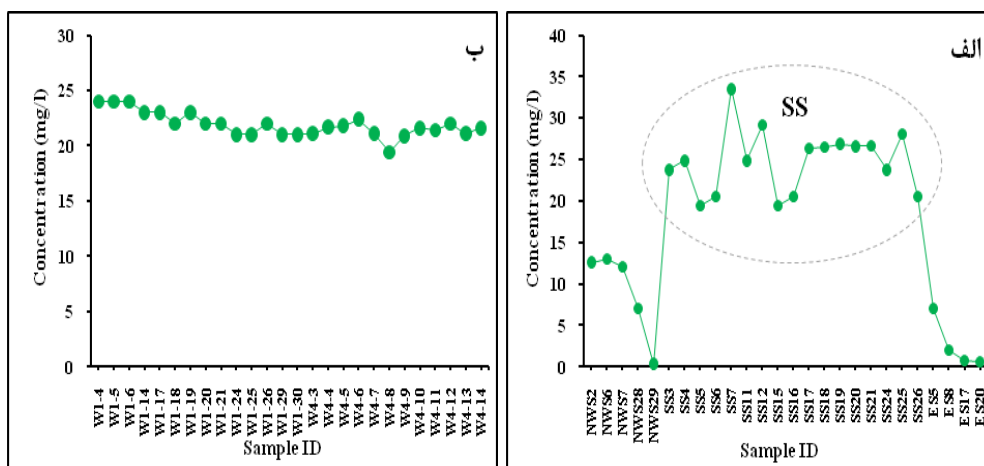
pH نمونه‌های مطالعه‌شده برای چشمه‌های آب گرم بین ۴/۷ تا ۹/۱۶ متغیر است. این در حالی است که سیالات زمین گرمایی مربوط به چاه‌های اکتشافی گستره pH بین ۷/۹۱ تا ۹/۱۶ را نشان می‌دهند (جدول‌های ۱ و ۲). به طور کلی pH سیالات زمین گرمایی سطحی به واسطه از دست دادن CO<sub>2</sub> طی فرایند جوشش تعیین می‌شود که در اثر این رخداد سیال به شدت ترکیب آکالین پیدا می‌کند. علاوه بر فرایند مذکور، عواملی از قبیل میزان شوری سیالات و دما نیز بر pH این سیالات تأثیر گذارند. در حالت کلی، pH خنثی برای سیالات زمین گرمایی در سطح زمین حدود ۷ است. این در حالی است که برای سیالات زمین گرمایی عمیق و دما بالا pH خنثی ۵/۵ است و سیالات با pH بالاتر از ۵/۵ آکالین محسوب می‌شوند (Nicholson 1993).

کل مواد محلول (TDS) در سیالات زمین گرمایی سبلان برای چشمه‌های آب گرم و چاه‌های اکتشافی به ترتیب بین ۶۲۷ تا ۷۰۰۶ و ۴۷۴۰ تا ۵۳۸۰ میلی‌گرم بر لیتر اندازه‌گیری شده‌اند. از میان نمونه‌های مطالعه‌شده، سیالات میدان زمین گرمایی جنوب سبلان بیشترین مواد محلول را دارند که این میزان حتی از سیالات دمایی بالای چاه‌های اکتشافی نیز بالاتر است.

## محتوای عنصر بور در نمونه‌های مطالعه‌شده

در این مطالعه مقادیر به دست آمده از آنالیز شیمیایی عنصر بور در نمونه‌های مطالعه‌شده در دو دسته بررسی شدند؛ غلظت بور در نمونه‌های مربوط به چشمه‌های آب گرم و غلظت بور در نمونه‌های مربوط به چاه‌های اکتشافی. نتایج به دست آمده از آنالیز شیمیایی انجام شده در جدول ۱ و ۲ می‌آید. همچنین، شکل ۳ الف و ۳ ب نوسانات این عنصر را در این نمونه‌ها به نمایش می‌گذارد.





شکل ۳. محتوای عنصر بور در نمونه‌های مطالعه‌شده: (الف) نمونه‌های برداشته‌شده از چشمه‌های آب گرم اطراف آتشفشان سبلان (SS نمونه‌های میدان زمین گرمایی جنوب سبلان)؛ (ب) نمونه‌های برداشته‌شده از چاه‌های اکتشافی در منطقه زمین گرمایی شمال غرب سبلان

همان گونه که در شکل ۳ الف و ۳ ب مشاهده می‌شود، محتوای بور در چشمه‌های آب گرم اطراف آتشفشان سبلان نوسانات زیادی را نشان می‌دهد. بیشترین تمرکز بور مربوط به چشمه‌های آب گرم موجود در میدان زمین گرمایی جنوب سبلان است که هم به لحاظ میانگین هم به لحاظ حداکثر تمرکز بور بالاترین مقادیر را به نمایش می‌گذارد (شکل ۳ الف). میان ایستگاه‌های نمونه‌برداری، که برای این مطالعه انتخاب شده‌اند، ایستگاه مربوط به چشمه آب گرم بوشدی در جنوب سبلان با میزان تمرکز  $33/5$  میلی گرم بر لیتر بالاترین غلظت بور را داراست. نوسانات غلظت بور در ایستگاه‌های مختلف می‌تواند نشان‌دهنده برخی فرایندهای دخیل در سیستم‌های زمین گرمایی باشد. فرایندهایی همچون اختلاط با آب‌های سطحی یا سفره‌های زیرزمینی و نیز واکنش با سنگ‌های اطراف می‌تواند دلایلی بر این نوسانات باشد (Guomundsson, 2015). نمونه‌های مربوط به چاه‌های اکتشافی عموماً نوسانات کمی را به لحاظ محتوای بور از خود نشان می‌دهند. میانگین تمرکز بور در این نمونه‌ها  $21/9$  میلی گرم بر لیتر است. نبود نوسانات بور در این نمونه‌ها شاهدهی است بر وجود سیالات زمین گرمایی به تعادل رسیده با شرایط مخزن زمین گرمایی و حداقل اختلاط با آب‌های سطحی را نشان می‌دهد.

### روابط بین بور، پارامترهای فیزیکوشیمیایی، و سایر تشکیل‌دهنده‌ها

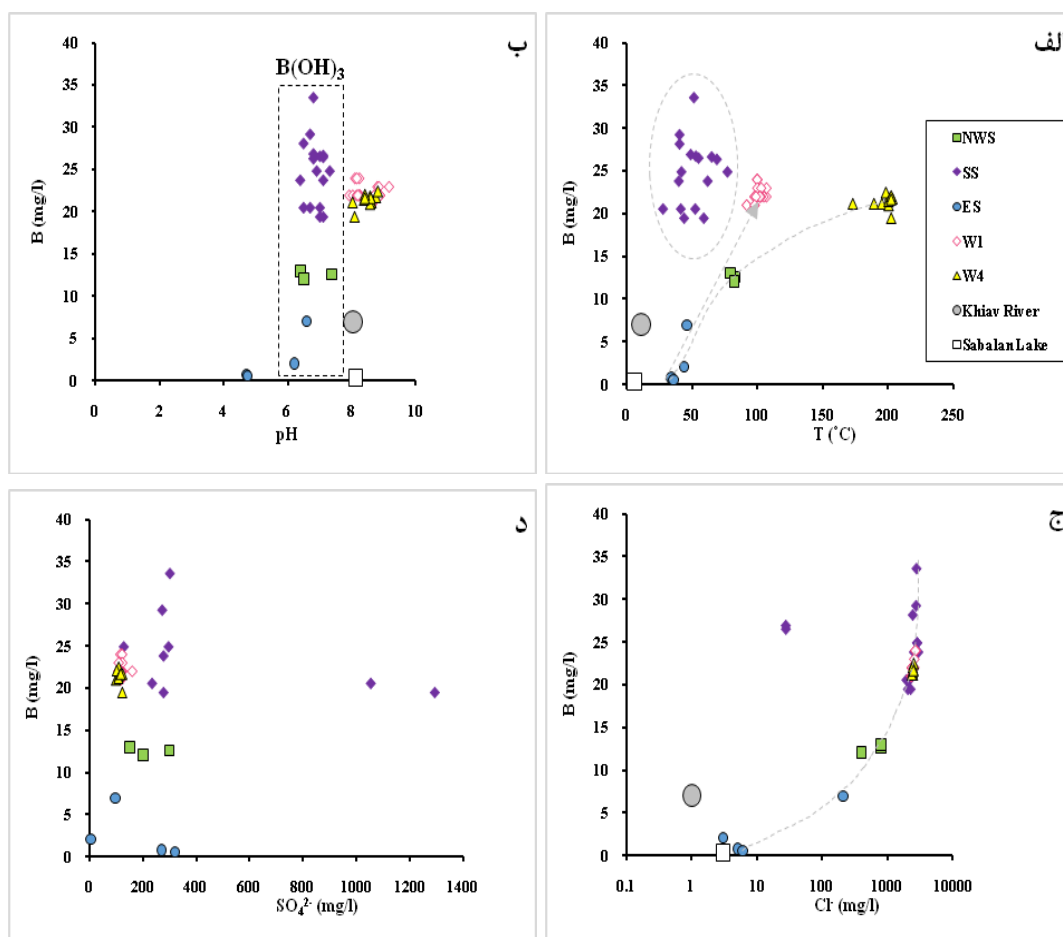
بین بور و برخی پارامترهای فیزیکوشیمیایی روابطی وجود دارد که در تفسیر و تبیین محیط‌های زمین گرمایی حائز اهمیت است و اطلاعاتی ارزنده ارائه می‌دهد. شکل ۴ الف تا ۴ و روابط بین بور و برخی از این پارامترها را به نمایش می‌گذارد.

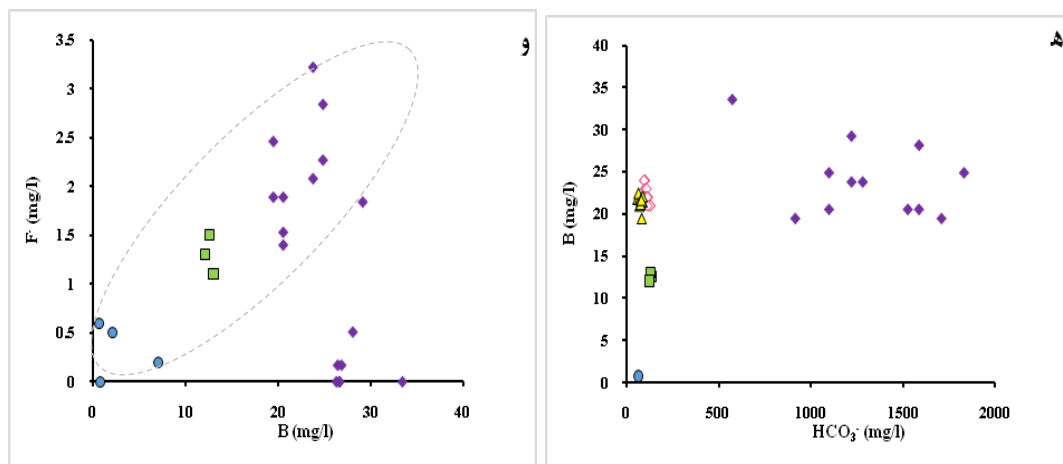
#### بور- دما

در حالت کلی با افزایش دمای سیالات زمین گرمایی محتوای بور نیز افزایش می‌یابد. این رخداد در سیالات دمابالا (بالاتر

از ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد) مشهودتر است. این در حالی است که رابطه دما- بور در سیالات زمین‌گرمایی دماپایین نظم خاصی ندارد و این می‌تواند به دلیل اختلاط با آب‌های سطحی باشد (Gemici & Tarcan 2002).

رابطه بین بور و دما در سیالات زمین‌گرمایی سبالان در شکل ۴ الف آمده است. همان‌گونه که در این نمودار دیده می‌شود، پراکندگی مقادیر به دست آمده اندکی نامنظم است. با وجود این، تشخیص روندهای افزایشی در رابطه بور- دما مشهود است. مطابق نمودار ترسیم شده دو روند افزایشی قابل تشخیص است که طبق آن‌ها، با افزایش دما، محتوای بور سیالات زمین‌گرمایی نیز افزایش یافته است (روندهای نشان داده شده با فلش‌ها). در این میان نمونه‌های مربوط به میدان زمین‌گرمایی جنوب سبالان از این قاعده مستثنی هستند و به‌رغم اینکه داغ‌ترین سیالات موجود در سیستم زمین‌گرمایی سبالان نیستند، بیشترین تمرکز بور را دارند. این بدین معناست که تمرکز بالای بور در نمونه‌های مربوط به میدان جنوب سبالان به پارامترهایی غیر از دما وابسته است (پارامترهایی نظیر محتوای بالای  $CO_2$  و نیز احتمالاً محتوای بالای بور در سنگ‌های پیرامون).





شکل ۴. نمودارهای دومتغیره نشان دهنده روابط بین عنصر بور و پارامترهای فیزیکیوشیمیایی: (الف) بور- دما ( Gemici & Tarcan 2002); (ب) بور- pH; (ج) بور- کلرید; (د) بور- سولفات; (ه) بور- بی کربنات; (و) بور- فلوراید

### بور- pH

بور جزء عناصری است که به pH حساس است و نسبت به تغییر pH محیط پیرامون واکنش نشان می‌دهد. همان‌گونه که در شکل ۴ دیده می‌شود، نمونه‌های مورد مطالعه در گستره pH بین ۴/۵ تا ۹ قرار می‌گیرند. این در حالی است که عنصر بور در pHهای مختلف با گونه‌های مختلف پایدار است. اسید بوریک،  $B(OH)_3$ ، و بورات  $B(OH)_4$  گونه‌های رایج حساس به pH هستند.  $B(OH)_3$  در pHهای پایین گونه غالب است و  $B(OH)_4$  در pHهای ۹-۸ پایدار است (Barth 1998). نمودار بور- pH برای نمونه‌های مطالعه شده نشان می‌دهد اکثر نمونه‌ها حوالی  $pH=7$  متمرکز شده‌اند و این محدوده از pH پایداری گونه  $B(OH)_3$  را نشان می‌دهد (شکل ۴ب) (Gemici & Tarcan 2002).

### بور- کلرید

بور و کلرید هر دو از تشکیل دهنده‌های بارزش در سیالات زمین گرمایی‌اند و نسبت این دو عضو به یکدیگر، که با Cl/B نشان داده می‌شود، یکی از شاخصه‌های اصلی یک سیستم زمین گرمایی به حساب می‌آید. تمرکز بور و کلرید در آب‌های زمین گرمایی اغلب با سنگ‌های رسوبی و آتشفشانی مرتبط است. ازین‌رو، از محتوای کلرید و بور و نیز نسبت مولی Cl/B به منزله ردیابی جهت شناخت منشأ این آب‌ها می‌توان استفاده کرد. آرنورسن<sup>۱</sup> و آندرسدوتیر (۱۹۹۵) اظهار داشتند نسبت Cl/B در آب‌های طبیعی از ۱ تا ۱۳۳۰ تغییر می‌کند. انحلال Cl از سنگ‌های آتشفشانی راحت‌تر از B صورت می‌پذیرد. با وجود این، افزایش دما باعث کاهش Cl/B می‌شود و موجب می‌شود این نسبت به سنگ‌های سفره‌های زیرزمینی نزدیک‌تر شود (Ellis & Mahon 1967). محتوای بور آب باران از ۱ تا ۹۵ میکروگرم بر لیتر تغییر می‌کند و گونه غالب بور در اتمسفر به حالت گازی و به شکل اسید بوریک است (Mather &

1. Arnorsson

(Porteous 2001). نسبت CI/B در آب‌های گرم مشابه آب دریاست. نسبت CI/B در نمونه‌های بررسی‌شده منطقه سبلان در این مطالعه بین ۰/۱ و ۱۲۷ متغیر است. این در حالی است که بالاترین مقدار بور در این نمونه‌ها ۳۳ میلی‌گرم بر لیتر است. این میزان از بور در سیالات زمین‌گرایی سبلان، علاوه بر اندرکنش آب - سنگ، به احتمال فراوان از گاززدایی ماگماهای نفوذی حاصل شده است. نمودار ۴ج نشان‌دهنده رابطه بین بور و کلرید در سیالات زمین‌گرایی سبلان است. همان‌گونه که در شکل ۴ مشخص است یک روند افزایشی در این نمودار واضح است و با افزایش کلرید تمرکز بور نیز در این سیالات بالا رفته است.

### بور- سولفات و بور- بی‌کربنات

سولفات و بی‌کربنات از آنیون‌های اصلی سیالات زمین‌گرایی هستند که در تعیین نوع این سیالات نقش اصلی را بازی می‌کنند. ازین‌رو، بررسی روابط بین بور با این دو تشکیل‌دهنده حائز اهمیت است.

ترسیم بور در برابر سولفات برای نمونه‌های مورد مطالعه (شکل ۴د) نشان می‌دهد در نمونه‌های دمابالا با کاهش سولفات بر میزان بور افزوده می‌شود. ولی به نظر می‌رسد رابطه بین سولفات و بور بیشتر از اینکه متأثر از دما باشد تحت تأثیر نوع این آب‌هاست. چون در آب‌های گرم منطقه شرق سبلان، که عمدتاً از نوع اسید سولفاته است، بور در کمترین میزان تمرکز است.

تمرکز سولفات در سیالات گرمابی عمدتاً تحت کنترل انحلال ژپس یا اکسیداسیون پیریت قرار دارد. همبستگی منفی بین سولفات و بور حاکی از آن است که انحلال ژپس یا اکسیداسیون پیریت در سنگ میزبان نتیجه ابتدایی افزایش بور در این آب‌ها نیست (Gemici & Tarcan 2002).

شکل ۴ه نشان‌دهنده رابطه بین بور و بی‌کربنات است. گولنسوی<sup>۱</sup> و کوکاکریم (۱۹۷۷) نشان داده‌اند انحلال‌پذیری بور در آب‌ها با افزایش محتوای CO<sub>2</sub> افزایش پیدا می‌کند. بر این اساس HCO<sub>3</sub> ممکن است یکی از یون‌های اصلی باشد که با تمرکزهای بالای بور در سیالات گرمابی در ارتباط است. همان‌گونه که در شکل ۴ه و جدول ۱ مشاهده می‌شود، به طور متوسط محتوای بور در نمونه‌های میدان زمین‌گرایی جنوب سبلان بیشترین مقدار را بین مناطق سه‌گانه مورد مطالعه به خود اختصاص داده است. نمونه‌های این میدان با ترکیب Ca-Na-HCO<sub>3</sub> حاوی بی‌کربنات است و از این لحاظ نیز همبستگی خوب B-HCO<sub>3</sub> قابل توجیه است.

### بور- فلورید

فلورید یکی از تشکیل‌دهنده‌های موجود در سیالات زمین‌گرایی است که از چند منشأ می‌تواند وارد چرخه این سیالات شده باشد. یکی از منابع اصلی فلورید، هم در آب‌های زیرزمینی هم در سیالات زمین‌گرایی، واکنش‌های آب - سنگ است که نشئت‌گرفته از فلورید موجود در سنگ‌های پیرامون است. فلوریت (CaF<sub>2</sub>) مهم‌ترین کانی حاوی فلور در نظر گرفته می‌شود و می‌تواند در اثر تماس با آب‌های اطراف مقادیر قابل توجهی از محتوای فلور خود را وارد این آب‌ها کند.

1. Gulensoy

فلوریت هم در سنگ‌های آذرین هم در سنگ‌های رسوبی می‌تواند یافت شود. آپاتیت ( $(Ca_5[PO_4]_3(Cl,F,OH))$ )، توپاز ( $(Al_2F_2[SiO_4])$ )، برخی از تبخیری‌ها نظیر کاروبیت (KF) و سیلیکات‌هایی از قبیل موسکویت ( $(KAl_2(OH,F)_2[AlSi_3O_{10}])$ )، برخی از آمفیبول‌ها، و میکاها می‌توانند مقادیر متغیری از فلوتور را در خود داشته باشند. جایگزینی  $F^-$  و  $OH^-$  در محیط‌های زمین‌شناسی رایج است و این رخداد به دلیل مشابهت شعاع یونی این دو تشکیل‌دهنده صورت می‌پذیرد (Wedepohl 1978).

هرچند ورود فلوتور به محیط‌های آبگون از طریق واکنش‌های آب-سنگ امکان‌پذیر و رایج است، در محیط‌های زمین‌گرمایی تمرکز بالای فلورید می‌تواند نشانه منشأ ماگمایی این سیالات باشد. چون فلوتور هم به صورت فاز مایع هم به صورت فاز بخار می‌تواند از ماگمای در حال سرد شدن خارج شود و در محیط پیرامون انتشار یابد. رفتار و عملکرد ژئوشیمیایی فلوتور از این حیث مشابه رفتاری است که بور از خود در سیستم‌های زمین‌گرمایی بر جای می‌گذارد. نمودار ۴ و رابطه بور- فلورید را در نمونه‌های مطالعه‌شده به نمایش می‌گذارد. همان‌گونه که در نمودار ۴ مشاهده می‌شود، به جز تعدادی از نمونه‌های مربوط به میدان زمین‌گرمایی جنوب سیلان، در بقیه نمونه‌ها همبستگی مثبتی بین بور و فلورید مشاهده می‌شود و با افزایش بور در میزان تمرکز فلوتور نیز روندی افزایشی دیده می‌شود.

### بور- لیتیم

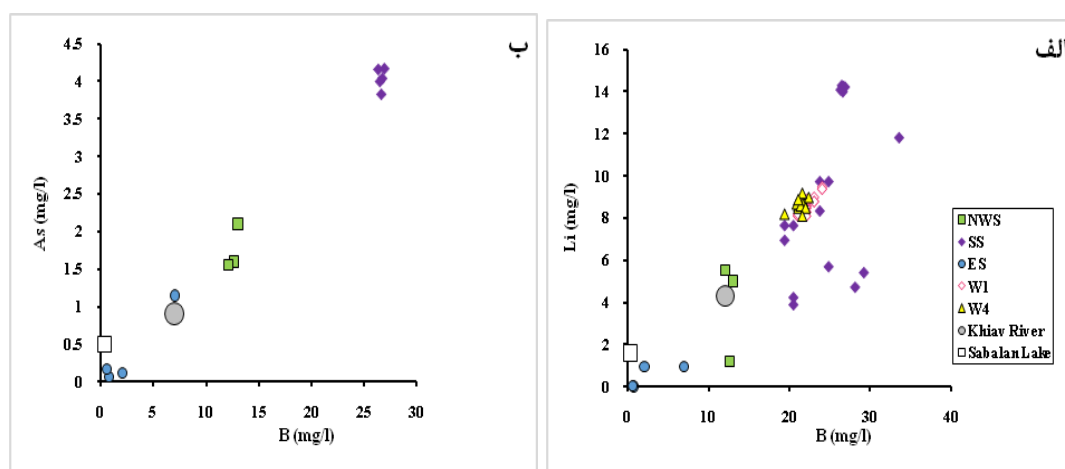
لیتیم در کنار روبیدیم و سزیم جزئی از عناصر قلیایی کمیاب است. قلیایی‌های کمیاب عناصر قابل حل یا گونه‌های واکنش‌پذیر در نظر گرفته می‌شوند و همراه بور و کلرید به منظور مشخص کردن آب‌ها از منشأهای معمول به کار می‌روند. این تشکیل‌دهنده‌ها عموماً در ساختار کانی‌های ثانویه و محصول دگرسانی‌ها مشارکت نمی‌کنند و معمولاً با افزایش مهاجرت به سطح و نیز جریان‌ات جانبی در تمرکزشان کاهش مشاهده می‌شود. غلظت‌های رایج برای این عناصر در محیط‌های زمین‌گرمایی حدوداً لیتیم  $>20$ ، روبیدیم  $>2$ ، و سزیم  $>2$  میلی‌گرم بر لیتر است.

نمودار ۵ الف رابطه لیتیم و بور را به نمایش می‌گذارد و همان‌گونه که در این نمودار مشاهده می‌شود همبستگی مثبتی بین بور و لیتیم وجود دارد که می‌تواند گویای نکات مهمی باشد. چنانچه با افزایش جریان‌ات جانبی نسبت B/Li افزایش یابد، احتمالاً لیتیم توسط کلریت، کوارتز، و احتمالاً توسط برخی از کانی‌های رسی جذب شود (Duchi et al 1987). عناصر قلیایی کمیاب در بیشترین تمرکز خود (۱ تا ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر) در مناطق با سنگ میزبان ریولیتی و آندزیتی یا محیط‌های رسوبی با لیتولوژی مشابه و کمترین مقادیر تمرکز ( $>0.1$  میلی‌گرم بر لیتر) در سیالات مناطق با سنگ میزبان بازالتی یافت می‌شوند (Nicholson 1993).

### بور- آرسنیک

آرسنیک یکی از ترکیبات فرعی مهم در سیستم‌های زمین‌گرمایی فعال و معادل قدیمی‌تر این سیستم‌ها در ذخایر اپی‌ترمال طلاست (Ellis & Mahon 1977; White 1981; White & Heropoulos 1983). سیستم‌های زمین‌گرمایی مدرن ممکن است تا ۵۰ پی‌پی‌ام آرسنیک داشته باشند؛ هرچند مقادیر ۱ تا ۱۰ پی‌پی‌ام بیشتر رایج است.

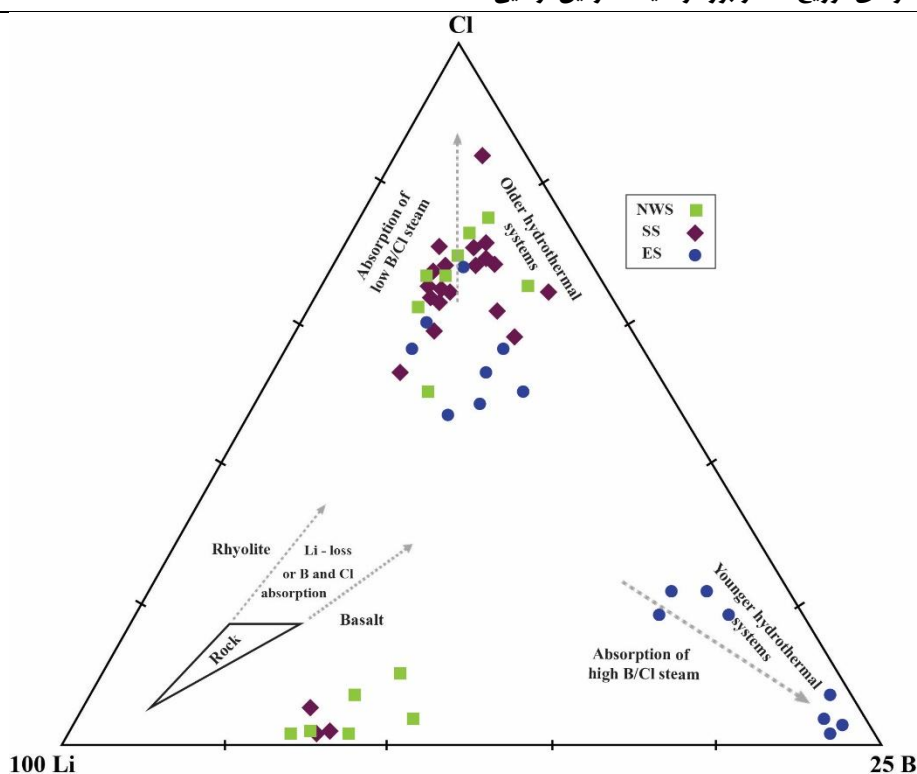
برخلاف ذخایر فلزات قیمتی، حضور کانی‌های آرسنیک‌دار در مخازن زمین‌گرمایی فعال رایج نیست و به جای آن آرسنیک در ترکیب پیریت و اکسیدهای آهن مشارکت دارد (Bamford et al 1980; Christensen et al 1983). آرسنیک نیز مانند بور در سیالات زمین‌گرمایی رایج است و نوسانات مختلفی را می‌تواند داخل سیستم زمین‌گرمایی نشان دهد. بور و آرسنیک گاه ویژگی‌های مشابهی را نشان می‌دهند؛ طوری که هر دوی این عناصر در یک سیستم زمین‌گرمایی به شکل فازهای مایع و گاز وجود دارند و در واکنش‌های فیزیکوشیمیایی مختلف می‌توانند شرکت داشته باشند. آرسنیک نیز می‌تواند مانند بور منشأ عمیق داشته باشد؛ هرچند ورود آرسنیک به چرخه سیالات زمین‌گرمایی از طریق واکنش‌های آب - سنگ نیز رایج است. رابطه خطی و همبستگی مثبت بین بور و آرسنیک در نمودار ۵ب به وضوح دیده می‌شود.



شکل ۵. نمودارهای دومتغیره نشان‌دهنده روابط بین عنصر بور و پارامترهای فیزیکوشیمیایی: (الف) بور - لیتیم؛ (ب) بور - آرسنیک

### نمودار Li-Cl-B

شکل ۶ موقعیت نمونه‌های مورد مطالعه روی نمودار کلرید- لیتیم- بور را نشان می‌دهد. با وجود اینکه پراکندگی نمونه‌های مورد مطالعه روی نمودار Li-Cl-B قابل توجه است، بیشتر نمونه‌ها در نزدیکی رأس Cl واقع شده‌اند. نمونه‌های متمرکز شده در نزدیکی رأس Cl متعلق به همه نمونه‌ها از سه ایستگاه نمونه‌برداری هستند. ولی نمونه‌های مربوط به میدان زمین‌گرمایی شرق سبلان کمی پایین‌تر از سایر نمونه‌ها و به سمت رأس B قرار گرفته‌اند. نمونه‌های متمایل به رأس Cl مبین سیالات گرمایی مرتبط با بخش‌های بالغ و تکامل‌یافته سیستم زمین‌گرمایی است.



شکل ۶. نمودار سه تایی Li-Cl-B، نشان دهنده محتوای B، Cl، و Li نمونه‌های مورد مطالعه و برآوردهای محیطی مربوطه (Giggenbach 1991)

این در حالی است که اگر به محتوای بور در نمونه‌های میدان شرق سبلان نگاه کنیم (جدول ۱)، از این حیث غنی‌شدگی نشان نمی‌دهند. با وجود این، دلیل تمرکز نمونه‌های مربوط به شرق سبلان به سمت رأس B محتوای اندک این نمونه‌ها نسبت به Cl و Li است. سیالات این بخش عمدتاً مرتبط با سیالات جوان است. این سیالات مقادیر بالای بور را نشان می‌دهند که احتمالاً حاصل خروج گازهای ماگمایی حاوی نسبتاً بالایی بورند. محتوای بور سیالات گرمایی نشان‌دهنده بلوغ سیستم‌های زمین گرمایی است. این عنصر طی مراحل نخست به دلیل فرار بودن وارد محیط می‌شود. ازین‌رو، سیستم‌های زمین گرمایی بالغ نسبت به سیستم‌های جوان‌تر مقادیر کمتری بور دارند. در حرارت‌های بالاتر کلرید به شکل اسید کلریک (HCl) و بور به شکل اسید بوریک ( $H_3BO_3$ ) ظاهر می‌شوند که هر دو به شکل فرارند و می‌توانند از طریق بخارات دمابالا جابه‌جا شوند. در دماهای پایین‌تر اسیدیتته HCl به سرعت افزایش می‌یابد و به واسطه سنگ‌های پیرامون مقادیر NaCl فرار کاهش می‌یابد. ولی بور به صورت فاز بخار باقی می‌ماند و در فاز بخار به سطح حمل می‌شود. با وجود این، می‌توان گفت سیالات یک مخزن ممکن است نسبت Cl/B متفاوتی را نشان دهند. این می‌تواند به دلیل تغییرات لیتولوژیک به سمت اعماق باشد یا به دلیل جذب بور توسط کانی‌های رسی طی جریان‌های جانبی اتفاق بیفتد (Murithi 2013).

### پیامدهای زیست‌محیطی رخداد بور در آب‌های گرم منطقه

چرخه طبیعی عناصر مختلف در ادوار مختلف زمین‌شناسی سبب می‌شود این عناصر در بخش‌های مختلف زمین، اعم از

سنگ کره و آب کره و جو، جابه‌جا شوند و توزیع طبیعی و سیستماتیک اتفاق بیفتد. با وجود این، تمرکز خاصی از عناصر و ترکیبات مختلف ممکن است به صورت طبیعی اتفاق بیفتد و در برخی مناطق به طور غیرعادی تمرکز عناصر و ترکیبات رخ دهد؛ که در صورت نبود مدیریت صحیح می‌تواند برای زندگی جانداران موجود در این محل‌ها مخاطراتی را به همراه داشته باشد. یکی از نقاط مهم تمرکز عناصر و ترکیبات می‌تواند کانسارها و ذخایر معدنی باشد که در برخی موارد تجمع ترکیب خاصی می‌تواند خطرات جبران‌ناپذیری را در پی داشته باشد. بسیاری از این ذخایر معدنی می‌توانند با فعالیت‌های هیدروترمال (گرمابی) مرتبط باشند که در آن‌ها، به واسطه سیالات گرمابی، برخی عناصر خطرناک و حتی سمی در سطح زمین ظاهر می‌شوند.

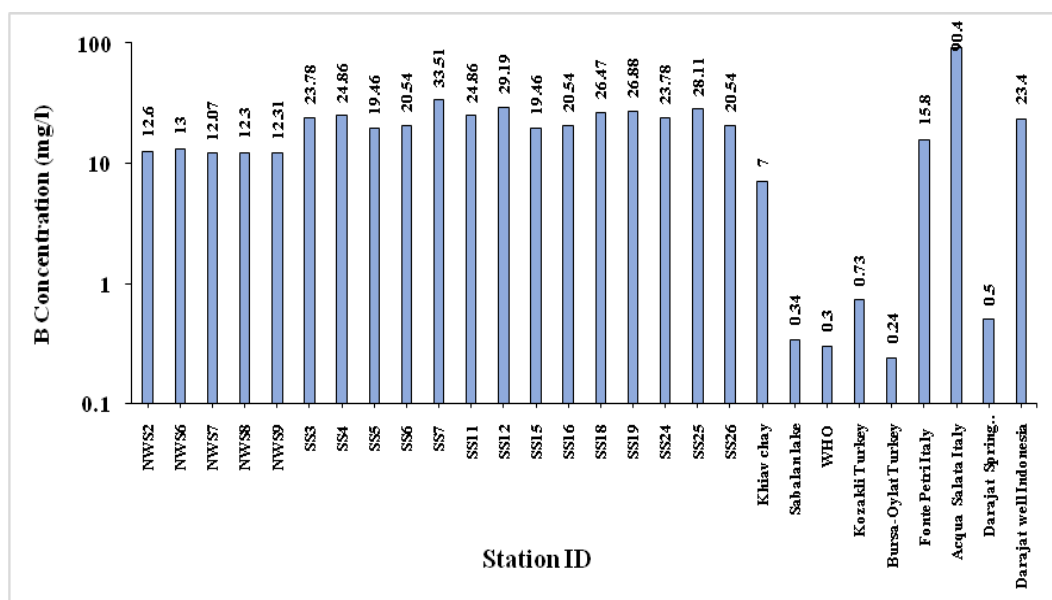
سیالات زمین‌گرمایی، که به اشکال مختلف، از قبیل چشمه‌های آب‌گرم یا تراوش‌های سطحی، در سطح زمین ظهور پیدا می‌کنند، می‌توانند مقادیر قابل توجهی از آلاینده‌های طبیعی را وارد چرخه زیست‌محیطی کنند. از طرف دیگر، خروجی پسماندهای نیروگاه‌های زمین‌گرمایی می‌تواند آلودگی‌های ویژه‌ای را سبب شوند. مثلاً، سالانه ۶ میلیون تن پساب از نیروگاه زمین‌گرمایی کزل دره ترکیه به رودخانه بیوک مندریس ریخته می‌شود و سبب آلودگی‌های قابل ملاحظه‌ای می‌شود (Demirel & Yildirim 2002).

بور از ترکیباتی است که در بسیاری از سیالات زمین‌گرمایی تمرکز قابل ملاحظه‌ای دارد و ورود آن به منابع آب‌های قابل استفاده ممکن است خطرناک باشد. در بسیاری از آب‌های زیرزمینی، بور به طور طبیعی دارای مقادیر پایینی است و تمرکزهای بالای بور ممکن است در آب آبیاری و آب آشامیدنی وجود داشته و خطرآفرین باشد. غنی‌شدگی بور همواره نگران‌کننده بوده است (WHO 1993 & 1998) که ممکن است منشأهای مختلف داشته باشد (Koç 2007)؛ از قبیل هیدروترمال (گرمابی) (Hem 1985)، آلودگی‌های انسانی (Barths 1998; Venggoosh 1998)، تبخیر (به‌خصوص تبخیر از آبیاری) (Leyshon & Jame 1993)، انحلال تبخیری‌ها، و هوازدگی کانی‌ها.

بور یکی از ریزمغذی‌هایی است که به مقادیر اندک برای اندام‌های زیستی گوناگون، از قبیل اندام‌های گیاهی، ضروری است. این عنصر به طور کلی در مقادیر  $> 50 \text{ g/ha}$  مورد نیاز است و فقدان آن ممکن است سبب بروز مشکلات جدی شود (Shorrocks 1997). با وجود این، آلودگی‌های حاصل از غلظت‌های بالای بور بیشتر از کمبود این عنصر موجب نگرانی است. در مناطقی که چشمه‌های آب‌گرم یا پسماندهای حاصل از نیروگاه‌های زمین‌گرمایی وارد آب رودخانه‌ها می‌شود و برای آبیاری محصولات کشاورزی مورد استفاده قرار می‌گیرد یا احشام و دام از آن می‌نوشند این موضوع اندکی نگران‌کننده‌تر است. چون انسان به طور مستقیم محصولات گیاهی و دامی را مصرف می‌کند و این وضعیت می‌تواند سبب به وجود آمدن مشکلات جبران‌ناپذیری برای سلامت جمعیت این مناطق شود. از طرف دیگر، به دلیل فراگیر شدن استفاده از آب‌های گرم معدنی و احداث مراکز تفریحی و توریستی بی‌شمار در محل چشمه‌های آب‌گرم، افراد زیادی به طور مستمر در معرض این آب‌ها قرار می‌گیرند و چنانچه این آب‌ها آلوده به برخی از عناصر، از قبیل بور، باشند، احتمال ورود مستقیم به داخل بدن انسان وجود دارد و این موضوع باید بررسی و از آن پیش‌گیری شود. نمونه‌های مورد مطالعه از سیالات زمین‌گرمایی سبلان مقادیر متفاوتی از بور را نشان می‌دهند. شکل ۷ نموداری است که میزان بور در نمونه‌های مورد مطالعه را در کنار نمونه‌هایی از سیالات زمین‌گرمایی چند سیستم زمین‌گرمایی



مشهور در سایر نقاط دنیا نشان می‌دهد. در این نمودار همچنین محتوای بور در رودخانه خیابوچای و دریاچه واقع در کالدرای سبلان نشان داده شده است. همان گونه که مشاهده می‌شود، تمرکز بور در نمونه‌های مورد مطالعه در مقایسه با بسیاری از میداین زمین گرمایی رایج در جهان مقادیر قابل ملاحظه و در برخی موارد مقادیر بالاتری را به نمایش می‌گذارد. اما آنچه در این میان حائز اهمیت است و به لحاظ زیست محیطی باید بدان توجه کرد محتوای بالای تمرکز بور در رودخانه خیابوچای است که در مقایسه با مقادیر مجاز آب شرب بر اساس استاندارد WHO غنی‌شدگی بالایی را نشان می‌دهد. استاندارد مجاز WHO ۰/۳ میلی‌گرم بر لیتر است. این در حالی است که محتوای بور در رودخانه خیابوچای ۷ میلی‌گرم بر لیتر است که حدود ۲۳۳ برابر غنی‌شدگی را نشان می‌دهد. هرچند آب رودخانه خیابوچای به صورت مستقیم به عنوان آب شرب ساکنان منطقه مصرف نمی‌شود، این آب برای آبیاری مزارع، سیراب کردن احشام، و مصارف مشابه استفاده می‌شود و نکته نگران کننده‌تر این است که آب رودخانه خیابوچای، در پایین دست رودخانه، تغذیه کننده سدهای بزرگ و کوچکی است که از آب آن‌ها برای شرب نیز استفاده می‌شود.



شکل ۷. محتوای بور در نمونه‌های مورد مطالعه همراه سیالات زمین گرمایی از چند سیستم زمین گرمایی در نقاط مختلف دنیا شامل: سیالات زمین گرمایی Kozakli ترکیه (Pasvanoğlu & Chandrasekharam 2011)، Bursa-Oylat ترکیه (Pasvanoğlu 2011)، Acqua Salata و Fonte Petri، (Minissale et al 1997)، Kamojang و Darajat (Mahon et al 2000)، و WHO (Pasvanoğlu 2011).

### نتیجه

مطالعات هیدروژئوشیمیایی صورت گرفته بر سیالات زمین گرمایی سبلان و ارزیابی محتوای عنصر بور در سیالات زمین گرمایی سبلان نتایجی به دست داد که مهم‌ترین آن‌ها بدین شرح است:

- نمونه‌های برداشته شده از میداین زمین گرمایی اطراف آتشفشان سبلان مشتمل بر میداین جنوب سبلان (SS)، شمال غرب سبلان (NWS)، شرق سبلان (ES)، و چاه‌های اکتشافی شماره ۱ (W1) و شماره ۴ (W4) از

- میدان زمین گرمایی شمال غرب سبلان ترکیبات نسبتاً متفاوتی را به نمایش می گذارند. با وجود این تفاوتها، این رخساره‌های هیدروژئوشیمیایی با یک سیستم زمین گرمایی شاخص مرتبطاند.
- بر این اساس ترکیب همه نمونه‌های برداشته شده از چاه‌های اکتشافی W1 و W4 در محدوده Na-Cl (سدیم-کلریدی) قرار می گیرد. نمونه‌های مربوط به منطقه جنوب سبلان (SS) ترکیب Na-Cl-HCO<sub>3</sub> (سدیم - کلرید- بی کربنات) را نشان می دهند. این در حالی است که نمونه‌های مربوط به منطقه شرق سبلان عمدتاً Ca-SO<sub>4</sub> (کلسیم- سولفات) را نشان می دهند.
- بررسی و مقایسه پارامترهای فیزیکوشیمیایی حاکم بر سیالات زمین گرمایی مورد مطالعه نشان دهنده دماهای متغیر برای این سیالات است که در چشمه‌های آب گرم و چاه‌های اکتشافی دامنه تغییرات گسترده‌ای را نشان می دهد. میانگین ۵۳ درجه سانتی گراد برای چشمه‌های آب گرم و دمای بین ۹۲ تا ۲۰۳ درجه سانتی گراد برای چاه‌های اکتشافی به ثبت رسیده است.
- عنصر بور در نمونه‌های بررسی شده مقادیر متفاوتی را نشان می دهد. این مقادیر در چشمه‌های آب گرم نوسانات نسبتاً زیادی دارد. بالاترین تمرکز بور در چشمه‌های آب گرم مربوط به میدان زمین گرمایی جنوب سبلان (SS) است؛ شامل ایستگاه‌های بوشدی و قینرجه. در این نمونه‌ها مقادیر بور حدوداً ۲۰ تا ۳۳ میلی گرم بر لیتر است. از طرف دیگر نمونه‌های برداشته شده از چاه‌های اکتشافی واقع در میدان شمال غرب سبلان نوسانات اندکی را نشان می دهند و دامنه تغییرات تقریبی ۲۰ تا ۲۵ میلی گرم بر لیتر را به نمایش می گذارند. وجود همبستگی مثبت و قوی بین دما و محتوای بور سیالات زمین گرمایی در اکثر سیستم‌های زمین گرمایی به ثبت رسیده است. این روند در نمونه‌های مورد مطالعه نیز کم‌وبیش مشاهده می شود. ولی در پاره‌ای نمونه‌ها رابطه بین دما و بور قوی نیست و این می تواند دلایل گوناگون داشته باشد؛ که یکی از این دلایل می تواند اختلاط به واسطه آب‌های سطحی باشد.
- بین بور و pH های اندازه گیری شده نیز ارتباط ویژه‌ای دیده می شود. نمونه‌های مورد مطالعه در گستره pH بین ۴/۵ تا ۹ قرار دارند. با در نظر گرفتن پایداری گونه‌های مختلف بور به نظر می رسد در این محدوده pH، B(OH)<sub>3</sub>، که در pH های ۷ پایدار است، گونه غالب بور در این سیالات باشد.
- وجود رابطه مثبت بین بور و کلرید در پاره‌ای از نمونه‌های مورد مطالعه حاکی از سهم آب‌های دارای منشأ عمیق در این سیالات است. گفتنی است این ارتباط قوی در سیالات کلریدی قابل مشاهده است و در برخی نمونه‌ها، که ترکیب بی کربنات یا اسید سولفات دارند، این ارتباط چندان قوی نیست.
- بور با عناصر کمیاب نیز ارتباطات قابل ملاحظه‌ای دارد که وجود همبستگی مثبت بین بور و آرسنیک و همچنین بور و لیتیم از این روابط است. ترسیم مقادیر به دست آمده بر نمودار سه تایی بور- لیتیم - کلرید نیز تخمینی از سن سیستم زمین گرمایی مورد بررسی را ارائه می دهد. بر اساس این نمودار سنی سیستم معادل با سیستم‌های زمین گرمایی قدیمی برآورد شده است.
- وجود مقادیر نسبتاً بالای بور در سیالات زمین گرمایی مورد مطالعه و اختلاط این سیالات بوردار با آب‌های

سطحی سبب بالا رفتن تمرکز بور در برخی از آب‌های سطحی موجود در منطقه، از جمله رودخانه خیاوچای در مشکین شهر، شده است. مقادیر بالای بور در این آب‌ها می‌تواند از حیث زیست‌محیطی مخاطره‌آمیز باشد. چون این آب‌ها، مستقیم و غیرمستقیم، به مصرف حیوانات، احشام، محصولات کشاورزی، و ساکنان منطقه می‌رسد و با توجه به عوارض شناسایی شده در اثر تمرکزهای بالای بور در اندام‌های گیاهی و جانوری، این وضعیت می‌تواند نگران‌کننده باشد و ممکن است مخاطراتی در پی داشته باشد.

## تقدیر و تشکر

نویسندگان بر خود لازم می‌دانند به دلیل حمایت‌های مالی و پشتیبانی‌های فنی به‌عمل آمده از سوی دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرمانشاه، دانشگاه تبریز، و سازمان انرژی‌های تجدیدپذیر و بهره‌وری انرژی ایران (ساتبا) کمال قدردانی و تشکر را به عمل آورند.

## منابع

- افتخارنژاد، ج. (۱۳۵۹). «تفکیک بخش‌های مختلف ایران از نظر وضع ساختمانی در ارتباط با حوزه‌های رسوبی»، نشریه انجمن نفت، ش ۸۲، صص ۱۹ - ۲۸.
- آقانباتی، س.ع. (۱۳۸۳). «زمین‌شناسی ایران»، انتشارات سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور.
- باباخانی، ع. (۱۳۷۰). نقشه زمین‌شناسی ۱:۱۰۰۰۰۰ لاهرود، سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی ایران.
- درویش‌زاده، ع. (۱۳۸۳). «زمین‌شناسی ایران: چینه‌شناسی، تکتونیک، دگرگونی، و ماگماتیسیم»، ج ۲، تهران، امیرکبیر.
- لطفی، م. (۱۳۵۴). «بررسی زمین‌شناسی و پترولوژی منطقه شمال و شمال‌شرق میانه (آذربایجان خاوری)»، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه علوم، دانشگاه تهران.
- معصومی، ر. (۱۳۹۶). «ارزیابی میدین ژئوترمال بر پایه یافته‌های زمین‌شناسی و ژئوشیمی سیالات در آتشفشان سبلان»، رساله دکتری، استان اردبیل، دانشگاه تبریز.
- معصومی، ر.، کلاگری، ع. ا.، سیاه‌چشم، ک.، پرخيال، س. (۱۳۹۵). «هیدروژئوشیمی و منشأ سیالات گرمایی منطقه زمین‌گرمایی سبلان بر پایه یافته‌های ایزوتوپی»، کواترنری ایران، ۲، ۳، صص ۱۸۳ - ۱۹۶.
- مؤذن‌زاده، گ.، شهریار، س.، ارومیه‌ای، ع. (۱۳۸۷). «بررسی سازوکار هندسی گسل‌های منطقه ژئوترمال شمال غرب سبلان با استفاده از فناوری GIS»، زمین، س ۳، ش ۴، صص ۷۱ - ۸۲.
- نبوی، م. (۱۳۵۵). «دیپ‌چهای بر زمین‌شناسی ایران»، انتشارات سازمان زمین‌شناسی کشور.
- Alberti, A. A. & Stolfi, D. (1973). "First data on the Savalan volcano (eastern Azerbaijan, Iran): the upper series", *Rendiconti della Societa Italiana di Mineralogia Petrologia*, 29: pp. 369-385.
- Alberti, A. A., Comin-Charamonti, P., DiBattisini, G., Sinigoi, S., Zerbi, M. (1975). "On the magmatism of the Savalan volcano (North-West Iran)", *Rendiconti della Societa Italiana di Mineralogia Petrologia*, 31: pp. 337-350.
- Alberti, A. A., Comin-Charamonti, P., Sinigoi, S., Nicoletti, T. M. & Petrucciani, C. (1980). "Neogen and Quaternary volcanism in Eastern Azerbaijan (Iran): Some K-Ar age determination and geodynamic

- implications”, *Rendiconti della Societa Italiana di Mineralogiae Petrologiae*, 69: pp. 216-225.
- Angulo, M. A. (2008). “Boron”. In: 2008 Mineral Yearbook.
- Arnórsson, S. & Andrésdóttir, A. (1995). “Processes controlling the distribution of boron and chlorine in natural waters in Iceland”. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 20: pp. 4125-4146.
- Bamford, R. W., Christensen, O. D., Capuano, R. M. (1980). “Multi-element geochemistry of solid materials in geothermal systems and its applications”. Part1: The hot-water system at the Roosevelt Hot Springs KGRA, Utah. University of Utah Research Institute, Earth Science Laboratory, Report 30.
- Barths, S. (1998). “Application of boron isotopes for tracing sources of anthropogenetic contamination in ground water”. *Water Research*, 32: pp. 685-690.
- Butterwick, L., de Oude, N., Raymond, K. (1989). “Safety assessment of boron in aquatic and terrestrial environments”. *Ecotoxicol. Environ. Safety* 17: pp. 339-371 (as cited in ATSDR, 1992).
- Choi, W. W. Chen, K. Y. (1979). “Evaluation of boron removal by adsorption on solids”. *Environ. Sci. Technol.* 13: pp. 189-196.
- Christensen, O. D., Capuano, R. M., Moore, J. N. (1983). “Trace element distribution in an active hydrothermal system, Roosevelt Hot Springs thermal area, Utah”. *Journal of volcanology and geothermal research* 16: pp. 99-129.
- Cotton, F. A., Wilkinson, G., Murillo, C. A. (1999). “Boron”. In: Advanced Inorganic Chemistry, 6th ed., New York. NY: John Wiley and Sons. Inc., pp. 131-174.
- Culver, B. D., Smith, R. G., Brotherton, R. J., Strong, P. L., Gray, T. M. (1994). “Chapter 44: Boron”. In: Clayton GO & Clayton FEed. Patty's industrial hygiene and toxicology. New York, John Wiley and Sons, vol. 2, part 1.
- Demirel, Z. Yildirim, N. (2002). “Boron Pollution due to geothermal wastewater discharge into the Great Menderes River, Turkey”. *International Journal of Environment and Pollution (IJEP)*, 18: pp. 602-608.
- Didon, J. Gemain, Y. A. (1976). “Le Sabalan, Volcano Plio-quaternaire de Azarbaijan oriental (Iran), Etude geologique et Petrographique de lediflce et Son environnement regional”-These 3 ame Cycle, university scerntifrique et Medicale de Grinoble. France.
- Duchi, V., Minissale, A. A., Ortino, S., Roman, L. (1987). “Chemical composition of thermal springs, cold springs, streams and gas vents in Mt Amiata geothermal region (Tuscany, Italy)”. *Journal of volcanology and geothermal research*, 31: pp. 321-332.
- Ellis, A.J. & Mahon, W.A.J. (1967). “Natural hydrothermal systems and experimental hot water/rock interactions”. Part II. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 31: pp. 519-538.
- Ellis, A.J. & Mahon, W.A.J. (1977). “Chemistry and geothermal systems”. Academic Press, New York.
- ENEL (1983). “Geothermal power development studies in Iran”, General Report on Sabalan Geothermal Areas. Ministry of Energy, Tehran, Iran, 220 pp.
- Forster, H., Fesefeldt, K., Kursten, M. (1972). “Magmatic and orogenic evolution of the Central Iranian volcanic belt”. *Proc. 24<sup>th</sup> Int. Geol. Congr*, 2: pp. 198-210.
- Gemici, U. & Tarcan, G. (2002). “Distribution of boron in thermal waters of western Anatolia, Turkey, and examples of their environmental impacts”, *Environmental Geology*, 43: pp. 87-98.
- Ghalamghash, J., Mousavi, S.Z., Hassanzadeh, J., Schmitt, A.K. (2016). “Geology, zircon geochronology, and petrogenesis of Sabalan volcano (northwestern Iran)”. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 327: pp. 192-207.
- Giggenbach, W. F. (1991). “Chemical techniques in geothermal exploration”. In: D Amore F. (ED), Application of geochemistry in geothermal reservoir development. UNITAR, pp. 119-144.
- Gulensoy, H. & Kocakerim, M. (1977). “Uleksit mineralinin karbondioksitli sularda cozunurlugu (in Turkish)”, *MTA Derg Sayı*, 89: pp. 34-44.

- Guomundsson, G. (2015). "Chloride Boride Relationship in the Pannonian Basin Geothermal Systems", Proceedings World Geothermal Congress, Melbourne, Australia, 19-25 April.
- Haeri, A., Strelbitskaya, S., Porkhial, S., Ashayeri, A. (2011). "Distribution of arsenic in geothermal waters from Sabalan geothermal field, NW Iran". Thirty-Sixth Workshop on Geothermal Reservoir Engineering Stanford University, Stanford, California, Jan 31-Feb 2.
- Hem, J. D. (1985). "Study and interpretation of chemical characteristics of natural water (3<sup>rd</sup> ed.)". *U.S. Geological Survey Water-Supply Paper*, 2254, 264p.
- Howe, P. D. (1998). "A review of boron effects in the environment". *Biol Tr Elem Res* 66: pp. 153–166.
- Jansen, L. H. (2003). "Boron, elemental". In: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. John Wiley and Sons. Inc. New York.
- Khosrawi, K. (1996). "Geochemistry of geothermal springs in the Sabalan area, Azarbayjan-Iran". Geothermal training program, Report, The United Nations University.
- Koç, C. (2007). "Effects on Environment and agriculture of geothermal wastewater and boron pollution in Great Menderes Basin". *Environmental Monitoring & Assessment*, 125: pp 377- 388.
- Kosari Torbehbar, A. (2011). "Interpretation of geothermal well test data for well NWS-6D, NW Sabalan, Iran: An implication for scalling potential and recommended inhibition method", Geothermal Training Program Report, United Nations University, Reykjavik, Iceland, 34 p.
- Leyshon, A. J. & Jame, Y. W. (1993). "Boron toxicity and irrigation management". In U. C. Gupta (Ed.), Boron and its role in crop production, pp. 207–226.
- Mahon, T., Harvey, C., Crosby, D. (2000). "The chemistry of geothermal fluids in Indonesia and their relationship to water and vapour dominated systems", proceedings world geothermal congress, Kyushu - Tohoku, Japan, May 28 - June 10.
- Marschall, H. R. & Jiang, S. Y. (2011). "Tourmaline isotopes: no element left behind". *Elements* 7 (5): pp. 313-319.
- Masoumi, R., Calagari, A. A., Siahcheshm, K., Porkial, S. (2017a). "Consideration of geological aspects and geochemical parameters of fluids in geothermal field of south of mount Sabalan, NW Iran", *Journal of African Earth sciences*, 129: pp. 692-700.
- Masoumi, R., Calagari, A. A., Siahcheshm, K., Porkial, S. (2017b). "Evaluation of hydrogeochemical and isotopic properties of the geothermal field in the east of Mount Sabalan, NW Iran", *Turkish Journal of Earth Sciences*, 26: pp. 441-453.
- Mather, J. D. & Porteous, N. C. (2001). "The geochemistry of boron and its isotopes in groundwaters from and non-marine sandstone aquifers". *Appl Geochem* 16: pp. 821–834.
- Minissale, A., Magro, G., Vaselli, O., Verrucchi, C., Perticone, I. (1997). "Geochemistry of water and gas discharges from the Mt. Amiata silicic complex and surrounding areas (central Italy)", *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 79: pp. 223-251.
- Morris, J. D., Leeman, W. P., Tera, F. (1990). "The subducted component in island arc lavas: constraints from Be isotopes and B-Be systematics". *Nature*, 344: pp. 31–36.
- Murithi, L. M. (2013). "The chemistry of waters of Te Aroha geothermal system", Waikato Regional Council Technical Report, 60p.
- Nicholson. K. (1993). "Geothermal fluids". Springer Verlag, Berlin, XVIII+264 pp.
- Noorollahi, Y. & Yousefi, H. (2010). "Geothermal Energy Resources and Applications in Iran", Proceedings World Geothermal Congress, Bali, Indonesia, 25-29 April.
- Noorollahi, Y. (2005). "Application of GIS and remote sensing in exploration and environmental management of Namafjall geothermal area", N-Iceland, MSc thesis, Department of Geology and Geography University of Iceland, 124p.
- Pasvanoğlu, S. & Chandrasekharam, D. (2011). "Hydrogeochemical and isotopic study of thermal and mineralized waters from the Nevşehir (Kozakli) area, Central Turkey", *Journal of Volcanology and*

- Geothermal Research* 202: pp. 241–250.
- Pasvanoglu, S. (2011). "Hydrogeochemical and isotopic investigation of the BursaOylat thermal waters. Turkey", *Environ. Earth Sciences*. <http://dx.doi.org/10.1007/s12665-011-0932-0>.
- Rainey, C. J., Nyquist, L. A., Coughlin, J. R., Downing, R. G. (2002). "Dietary Boron intake in the United States: CSFII 1994-1996". *Journal of Food Composition and Analysis*, 15 (3): pp. 237-250.
- Rainey, C. J., Nyquist, R. E., Christensen, P. L., Strong, D., Coughlin, J. R. (1999). "Daily boron intake from the American diet". *J. Am. Diet. Assoc.* 99: pp. 335-340.
- Saffarzadeh, A. & Noorollahi, Y. (2005). "Geothermal Development in Iran: A Country Update", Proceedings World Geothermal Congress, Antalya, Turkey, 24-29 April.
- Shorrocks, V. (1997). "The occurrence and correction of boron deficiency". *Plant and Soil*, 193: pp. 121–148.
- SKM (Sinclair Knight Merz) (2005). "Well NWS-1 Geochemical Evaluation report. Discharge Test", 19.
- Spivack, A. J. & Edmond, J. M. (1987). "Boron isotope exchange between seawater and oceanic crust". *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51: pp. 1033–1043.
- Spivack, A. J., You, C. F., Smith, H. J. (1993). "Foraminiferal boron isotope ratios as a proxy for surface ocean pH over the past 21 Myr". *Nature* (London, U. K.), 363(6425): pp. 149–151.
- Stocklin, J. (1968). "Structural history and tectonics of Iran: A review". *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 57(7): pp. 1229-1258.
- Vengosh, A. (1998). "The isotopic composition of anthropogenic boron and its potential impact on the environment". *Biological Trace Element Research*, 66: pp. 145–151.
- Wedepohl, K. H. (1978). "Handbook of Geochemistry", Springer, Berlin-Heidelberg.
- White, D. E. & Heropoulos, C. (1983). "Active and fossil hydrothermal convection systems of the Great Basin". In *The Role of Heat in the Development of Energy and Mineral Resources in the Northern Basin and Range Province*, Geothermal Resources Council Special Report No. 13: pp. 41-53.
- White, D. E. (1981). "Active geothermal systems and hydrothermal ore deposits", *Econ.Geol.* 75th Anniv Vol, (ed. B. J. SKINNER), pp. 392-423.
- WHO (1993). "Guidelines for drinking water quality" (2<sup>nd</sup> ed.). Geneva: World Health Organization.
- WHO (World Health Organization) (1998). "Environmental health criteria 204: boron". International programme on chemical safety, Geneva, Switzerland. ISBN 92 4 157204 3, pp. 105–106.
- Xiao, J., Jin, Z. D., Xiao, Y. K., He, M. Y. (2013). "Controlling factors of the  $\delta^{11}\text{B}$ -pH proxy and its research direction". *Environmental Earth Sciences*, 71(4): 1641–1650. doi:10.1007/s12665-013-2568-8.