

## بررسی غلظت آلومینیوم، آهن، منگنز، کروم و کادمیوم در آب زیرزمینی دشت اشنویه

اصغر اصغری مقدم<sup>۱\*</sup>، علی آدی گوزل پور<sup>۲</sup>

۱. استاد گروه علوم زمین، دانشکده علوم طبیعی، دانشگاه تبریز

۲. دانشجوی کارشناسی ارشد هیدروژئولوژی، دانشکده علوم طبیعی، دانشگاه تبریز

(تاریخ دریافت ۱۳۹۵/۰۴/۳۱؛ تاریخ تصویب ۱۳۹۵/۰۶/۳۱)

## چکیده

از بحث‌های مهم در آب‌های زیرزمینی، آلودگی آب ناشی از فلزات سنگین است. فلزات سنگین با توجه به ثبات شیمیایی، تجزیه‌پذیری ضعیف و داشتن قدرت تجمع زیستی در بدن موجودات زنده، به سرعت به آلاینده‌های سمی تبدیل می‌شوند. با توجه به آلودگی روزافزون منابع آب قابل بهره‌برداری و اهمیت پایش مداوم آنها، در این تحقیق غلظت آلومینیوم، آهن، منگنز، کادمیوم و کروم منابع آب زیرزمینی دشت اشنویه و تعیین اندیس اشباع برای آلومینیوم، آهن و منگنز ارزیابی شد. از این‌رو، در تحقیق حاضر از ۱۵ نمونه آب انتخابی دشت در شهریور ۱۳۹۴ با توزیع یکنواخت نمونه‌برداری شد، سپس نمونه‌ها توسط دستگاه جذب اتمی آنالیز شدند. نتایج با استفاده از نرم‌افزار Arc GIS و در مقایسه با مقادیر استاندارد سازمان بهداشت جهانی ترسیم شد. با استفاده از نرم‌افزار (PHREEQC) اندیس اشباع نمونه‌ها محاسبه شد. بررسی‌ها نشان داد ۳۳/۳۳ درصد از نمونه‌ها غلظت آلومینیوم بیشتر از حد مجاز سازمان بهداشت جهانی را دارند و در بقیه غلظت فلزات کمتر از غلظت استاندارد هستند. غیر از آلومینیوم آلودگی دشت به فلزات سنگین در مرز خطر نیست، ولی به علت عمق کم آب زیرزمینی و فعالیت‌های شدید کشاورزی به طور قطع درازمدت خطرات زیست‌محیطی زیادی در پی خواهد داشت. بنابراین، باید دربارهٔ پساب‌های صنعتی، استفاده از سموم کشاورزی و آب برگشتی کشاورزی اقدامات کنترلی صورت گیرد. توسعهٔ صنعتی منطقه باید با در نظر گرفتن خطرات احتمالی ناشی از آلودگی فلزات سنگین با برنامه‌های کنترلی و پایش مستمر آب‌های زیرزمینی صورت پذیرد.

**کلیدواژگان:** آب زیرزمینی، آلودگی، اندیس اشباع، دشت اشنویه، فلزات سنگین.

## مقدمه

رشد سریع جمعیت هم‌زمان با پیشرفت صنعتی و بهداشتی جوامع نیاز به منابع آبی شیرین را به‌طور تصاعدی افزایش می‌دهد و این در حالی است که متأسفانه آلودگی منابع آبی نیز روزبه‌روز در حال افزایش است [۱]. فلزات موجود در منابع آب به‌صورت طبیعی و یا بر اثر آلودگی وارد منابع آب می‌شوند. هوازدگی طبیعی سنگ‌ها و خاک‌هایی که با منابع آب در تماس هستند بزرگ‌ترین منبع طبیعی آلودگی فلزات سنگین در منابع آب زیرزمینی‌اند [۲]. منابع آب زیرزمینی از جمله مهم‌ترین منابع تأمین آب شرب و کشاورزی و براساس بررسی‌های انجام‌شده، منبع اصلی تأمین آب شرب بیش از ۱/۵ میلیارد نفر در سرتاسر جهان هستند. برخلاف منابع آب سطحی، آلودگی منابع و سفره‌های آب زیرزمینی، عمدتاً غیرقابل بازگشت است، چراکه نوسازی آب در اعماق زمین در مقایسه با آب‌های سطحی، بسیار کند است [۳]. در دهه‌های اخیر آلودگی فلزات سنگین در محیط‌های آبی به یک مشکل جهانی در کشورهای در حال توسعه و هم در کشورهای توسعه‌یافته تبدیل شده است [۴]؛ بنابراین، آنچه در حال حاضر بیش از هر موضوعی مورد توجه قرار گرفته است، مسئله آلودگی محیط زیست با فلزات سنگین است که به‌دلیل غیرقابل جذب بودن و داشتن تأثیرات فیزیولوژیکی، در غلظت پایین نیز بر فعالیت و سلامت جانداران تأثیر گذارند [۵]. بررسی روی محصولات کشاورزی‌ای که با آب آلوده آبیاری شده‌اند، نشان می‌دهد فلزات سنگین موجود در آب آلوده، در این محصولات تجمع یافته و از این طریق وارد زنجیره غذایی انسان شده‌اند [۳]. نتایج بررسی منابع آب زیرزمینی دشت علی‌آباد کتول نشان داد اختلاف آماری معناداری بین غلظت فلزات سنگین نمونه‌های مطالعه‌شده با استانداردهای ملی و جهانی وجود ندارد [۶]. آلودگی آب‌های زیرزمینی دشت انار به کادمیوم، سرب، آرسنیک و نیترات اندازه‌گیری شد و غلظت این مواد کمتر از مقادیر مجاز بود. رگه‌های سولفیدی دلیل زیادبودن غلظت سرب، کادمیوم و آرسنیک در آب‌های زیرزمینی است [۷]. نتایج مطالعه غلظت فلزات سنگین سرب، روی و مس آب زیرزمینی در منطقه گیلان نشان داد غلظت سرب بیشتر از حد مجاز است [۳]. بررسی غلظت فلزات سنگین در منابع آب آشامیدنی شهر اردبیل نشان داد میانگین غلظت عناصر آهن، منگنز، روی، سرب و نیکل در تمام نمونه‌ها کمتر از حد استاندارد و

میانگین غلظت عناصر مس، کروم و کادمیوم در مرز استاندارد است [۸]. بررسی منابع آب زیرزمینی اسکاتلند بیانگر آن بود که در ۳۰ درصد از سایت‌های آب زیرزمینی غلظت منگنز بیشتر از حد مجاز تعیین‌شده توسط سازمان بهداشت جهانی است [۹]. در بررسی آلودگی فلزات خطرناک در سیستم‌های آبیاری و آب آشامیدنی در شمال غربی بنگلادش که در سال ۲۰۱۰ انجام شد، نتایج نشان داد بیش از ۵۰ درصد آب‌های زیرزمینی آلوده بودند [۱۰]. آنالیز غلظت فلزات سنگین آب‌های کم‌عمق منطقه کشاورزی در تایلند که طی دو دوره فصل پر باران و خشک در سال ۲۰۱۳ از ۱۲ چاه کشاورزی نمونه‌برداری شده بیانگر آن بود که غیر از چند نمونه سرب همه غلظت‌ها کمتر از استاندارد سازمان بهداشت جهانی است [۱۱]. غلظت فلزات سنگین در آب‌های سطحی و زیرزمینی ۷ منطقه در هند ارزیابی شد، نتایج آنالیز نشان داد فقط دو نمونه غلظت آهن بیشتر از حد مجاز است [۱۲]. بررسی غلظت فلزات سنگین آب چاه‌های گمانه سه منطقه از ایالت kebbi نیجریه در سال ۲۰۱۱ نشان داد غلظت سرب در همه نمونه‌ها بیشتر از استاندارد سازمان بهداشت جهانی است [۱۳]. نتایج بررسی غلظت فلزات سنگین آلومینیوم، سرب و کادمیوم در منابع آب زیرزمینی شهر سورولر، بیانگر آن بود که میانگین غلظت آلومینیوم پایین‌تر و میانگین غلظت عناصر کادمیوم و سرب بیش از حد استاندارد سازمان بهداشت جهانی بوده است [۱۴]. هدف از این تحقیق بررسی آلودگی برخی فلزات سنگین در آبخوان دشت اشنویه و مقایسه آن با استاندارد رهنمودهای بهداشت جهانی و تعیین منشأ احتمالی این آلودگی در دشت اشنویه است.

## مواد و روش‌ها

محدوده مطالعاتی اشنویه در جنوب غربی دریاچه ارومیه قرار گرفته و زیرمجموعه‌ای از حوضه آبریز این دریاچه است. متوسط ارتفاع آن ۱۴۵۰ متر از سطح دریاست. این محدوده بین طول‌های ۴۴ درجه و ۴۵ دقیقه تا ۴۵ درجه و ۱۵ دقیقه شرقی و عرض‌های ۳۶ درجه و ۵۰ دقیقه تا ۳۷ درجه و ۱۵ دقیقه شمالی قرار دارد. شکل ۱ موقعیت منطقه مطالعه‌شده و محل نمونه‌های برداشت‌شده برای آنالیز فلزات سنگین را نشان می‌دهد. محدوده مطالعاتی اشنویه آب و هوای سرد کوهستانی دارد که کمترین دمای درازمدت ۹- درجه سانتی‌گراد در زمستان و بیشترین دمای درازمدت ۳۷ درجه

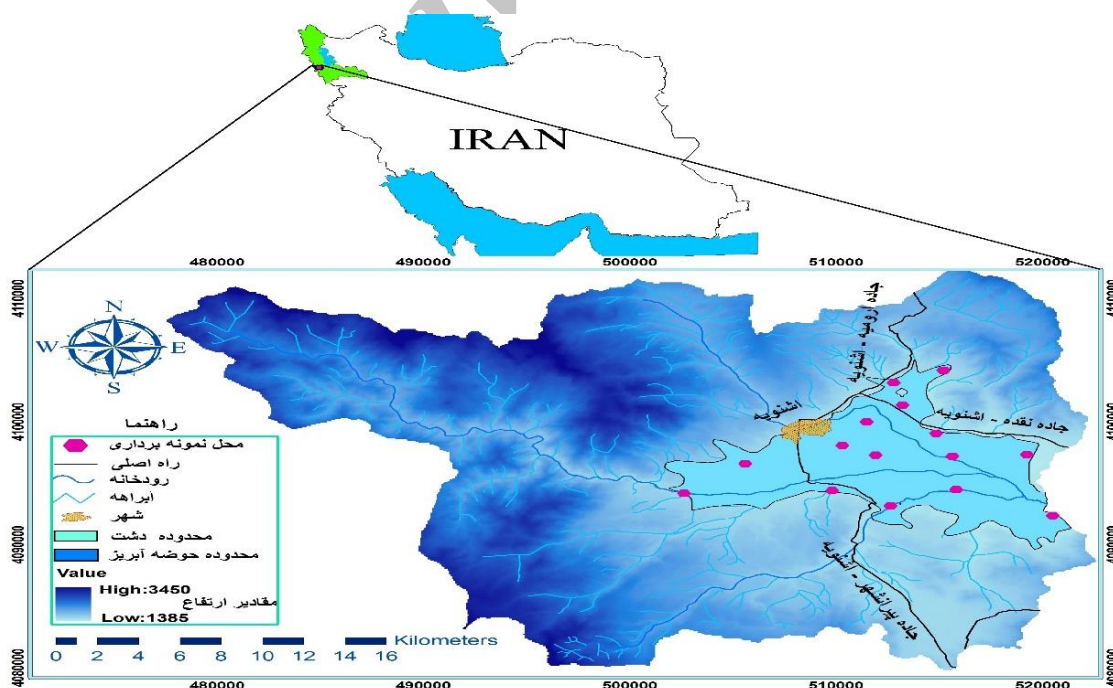
آمیژه رنگین، آهک و دولومیت است. دوران سوم با آهک‌های میوسن مشخص می‌شود که در برخی نواحی حاشیة دشت رخنمون دارد و دوران چهارم شامل تراس‌های منفصل رودخانه‌ای، واریزه‌ها و مخروط‌افکنه است. دشت اشنویه با مساحت ۱۲۴ کیلومترمربع آبخوان از نوع آزاد دارد و عمق برخورد به آب زیرزمینی در قسمت‌های ورودی دشت حدود ۴۰ متر و در سایر قسمت‌های آن کمتر است. متوسط عمق برخورد به سطح آب زیرزمینی در سال آبی ۱۳۹۲-۱۳۹۳، ۱۳/۳۴ متر اندازه‌گیری شده است. بیشترین ضریب قابلیت انتقال در جنوب شرقی دشت و معادل ۷۵۲۴ مترمربع در روز است، کمترین آن در حاشیة دشت و حدود ۵۰۰ مترمربع در روز است [۱۶].

وجود منابع آب زیرزمینی با پتانسیل زیاد در منطقه اشنویه و تأمین آب مورد نیاز برای مصارف شرب، کشاورزی و صنعت از طریق این منابع، نیاز به مدیریت کیفی و کمی این منابع دارد. از طرفی وجود خاک حاصل خیز سبب توسعه کشاورزی و مصرف آب زیرزمینی زیاد در این منطقه شده است که لزوم بررسی آلودگی آب‌های زیرزمینی دشت اشنویه به فلزات سنگین بیش از پیش احساس می‌شود.

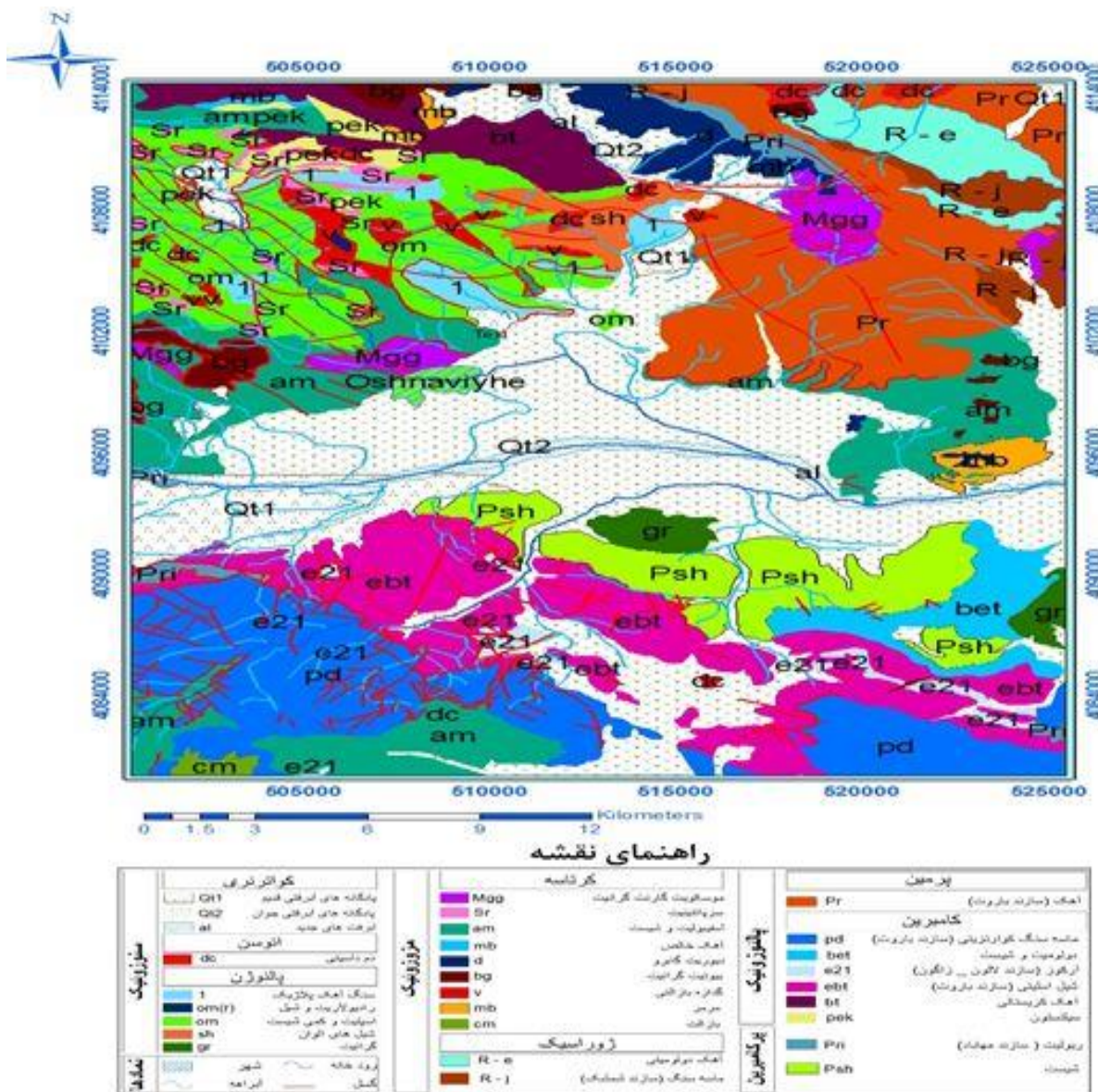
سانتی‌گراد در تابستان اتفاق افتاده است. متوسط بارش سالانه محدوده مطالعاتی اشنویه در طول دوره آماری ۲۰ ساله (۱۳۷۲-۱۳۹۲)، حدود ۴۵۹ میلی‌متر و میانگین تبخیر سالانه در ارتفاعات برابر ۱۱۸۹ و در دشت تا ۱۷۲۲ میلی‌متر اندازه‌گیری شده است.

### زمین‌شناسی و هیدروژئولوژی

این منطقه جزء زون زمین‌ساختی سنندج-سیرجان بوده و تحت تأثیر نیروهای تکتونیکی زیاد واقع شده است و از نظر جهت و امتداد چین‌خوردگی به‌طور کامل از زاگرس تبعیت می‌کند. سن این چین‌خوردگی‌ها مختص به جنبش‌های آلپ جوان یا پلیوسن-پلئستوسن است. گسل‌های متعددی به‌ویژه از جنوب تا غرب مشاهده می‌شوند که با ایجاد درز و شکاف‌های فراوان، محل مناسبی را برای ذخیره نزولات جوی به‌وجود آورده‌اند که در تغذیه سفره زیرزمینی اهمیت زیادی دارند و چشمه‌های متعددی در دامنه کوهستان‌ها مشاهده می‌شوند. شکل ۲ نقشه زمین‌شناسی منطقه مطالعه شده را نشان می‌دهد. قدیمی‌ترین گسترش‌های زمین‌شناسی را سنگ‌های دگرگونی پرکامبرین و سازند باروت متعلق به اینفرا کامبرین تشکیل می‌دهند. از دوران اول آهک‌های پرمین در شمال و جنوب دشت وسعت زیادی دارند. دوران دوم شامل



شکل ۱. محدوده مطالعاتی و محل نمونه‌برداری



شکل ۲. نقشه زمین شناسی [۱۵]

### روش شناسی

۱۵ نمونه آب در شهریور ۱۳۹۴ طی ۳ روز با توجه به منابع آب موجود در دشت و با در نظر گرفتن توزیع یکنواخت نمونه‌ها از دشت اشنویه برداشت شد (شکل ۱). برای نمونه برداری از ظروف پلی اتیلن پلاستیکی که ابتدا سه بار از پمپ آب در حال جریان، شست و شو داده شد و به نمونه برداشت شده اسید نیتریک اضافه شد تا از رسوب گذاری

احتمالی کاتیون‌ها و رشد میکروارگانیسم‌ها جلوگیری شود و جذب سطحی به وسیله دیواره‌های ظرف به کمترین حد برسد. محل نمونه برداری با GPS ثبت و نمونه‌ها پس از تغلیظ در آزمایشگاه آب شناسی دانشگاه تبریز به آزمایشگاه شرکت آب و فاضلاب آذربایجان شرقی فرستاده شد. نمونه‌ها با دستگاه جذب اتمی غلظت فلزات سنگین اندازه گیری شد. نتایج در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱. نتایج آنالیز فلزات سنگین نمونه‌های آب زیرزمینی دشت اشنویه (شهریور ۱۳۹۴)

شماره	AL(ppb)	Cr(ppb)	Cd(ppb)	Mn (ppb)	Fe(ppb)
W1	۱۴۹	<۶	<۲	۵	۸۰
W2	۱۵۴	<۶	<۲	۲	۱۵
W3	۱۲۸	<۶	<۲	۲	۱۱
W4	۶۴	<۶	<۲	۲	۱۳
W5	۹۹	<۶	<۲	۶	۱۲
W6	۱۵۳	<۶	<۲	۳	۱۸
W7	۱۹۹	<۶	<۲	۶	۱۶۸
W8	۲۴۹	<۶	<۲	۲	۱۴
W9	۲۳۵	<۶	<۲	۲	۳۰
W10	۱۳۱	<۶	<۲	۲	۱۰
W11	۱۸۱	<۶	<۲	۴	۷۰
W12	۲۲۸	<۶	<۲	۲	۱۳
W13	۲۸۷	<۶	<۲	۲	۲۱
W14	۲۶۸	<۶	<۲	۲	۲۵۷
W15	۱۱	<۶	<۲	۲	۳۳

زیرزمینی به‌میزان کمتر از ۰/۱ میکروگرم بر لیتر و حتی در هوا یافت می‌شود [۲۱]. آلومینیوم یکی از فلزات فراوان در پوسته زمین است و در اشکال سیلیکاتی همچون فلدسپار (مانند ارتوز یا هر گروهی از فلدسپارهای پتاسیم‌دار، سدیم‌دار و کلسیم‌دار و یا سیلیکات‌های آلومینیوم‌دار) یافت می‌شود. اکسید آلومینیوم به بوکسیت معروف است که یک منبع مناسب کانستگ غیرالاینده است. آلومینیوم می‌تواند به‌صورت انتخابی از سنگ و خاک‌ها شسته و داخل هر منبع آبی وارد شود. آلومینیوم می‌تواند به‌صورت یون آزاد ( $Al^{3+}$ ) درون محلول حاضر شود و می‌تواند در آب زیرزمینی در محدوده غلظت‌های ۰/۱ ppm تا ۸ ppm دیده شود. آلومینیوم ممکن است در آب‌های آشامیدنی با PH به‌عنوان یک ته‌نشست ژلاتینی تجمع یابد. فرایندهایی که فعال‌سازی آلومینیوم در آب زیرزمینی را تحت تأثیر قرار می‌دهند، شامل آزادسازی آلومینیوم از کانی در نتیجه هیدرولیز یا انحلال، واکنش‌های تعویض یونی، انتقال آلومینیوم باقی‌مانده آب خلل و فرج به آب زیرزمینی به شکل محلول و واکنش‌های آلومینیوم با ترکیبات دیگر محلول است. انواع عمده آلومینیوم در آب زیرزمینی شامل  $Al^{3+}$ ،  $Al(OH)_3$  و  $Al(OH)_2^+$  است [۲۲]. تأثیر یون آلومینیوم بر سلامت افراد مطالعه وسیع شده و امروزه تأثیرات بیماری‌زای آلومینیوم در همه مراجع علمی و پزشکی جهان به اثبات رسیده است. آلومینیوم به‌عنوان فلز

عناصر سنگین می‌توانند منشأ طبیعی (ته‌نشست اتمسفری، فرسایش خاک‌ها و سنگ‌ها) و یا انسان‌زاد (فعالیت‌های صنعتی، فرآوری و کشاورزی) داشته باشند [۱۷]. آلاینده‌ها و عناصر واردشده به محیط‌های آبی، با توجه به ماهیت اولیه خود و شرایط فیزیک و شیمیایی و ویژگی‌های مواد معلق محیط آبی، می‌توانند ته‌نشین شوند و یا به‌صورت محلول حمل شوند [۱۸]. شاخص اشباع برای ارزیابی تعادل بین آب و کانی‌ها استفاده می‌شود [۱۹]. اندیس اشباع از رابطه ۱ محاسبه می‌شود، اگر اندیس اشباع (SI) کمتر از صفر باشد، آب تحت اشباع؛ اگر  $SI=0$  باشد، در حالت تعادل و در صورتی که  $SI>0$  باشد، آب در حالت فوق اشباع است [۲۰].

$$SI = \log(IAP/Kt) \quad (1)$$

در این رابطه، IAP نشان‌دهنده محصول فعالیت یونی و Kt نشانگر محصول حلالیت برای ماده شیمیایی است. در این مطالعه از نرم‌افزار PHREEQC [۲۰] برای محاسبه اندیس اشباع استفاده شده است.

#### آلومینیوم

فلز آلومینیوم (Al) سومین عنصر فراوان پوسته زمین (۸/۱ درصد) است و اغلب در خاک به‌میزان ۶/۵ - ۰/۹ درصد، در آب‌های جاری به‌میزان ۴۰۰ میکروگرم بر لیتر، در اغلب آب‌های آشامیدنی به‌میزان ۵۴ میکروگرم بر لیتر و در آب‌های

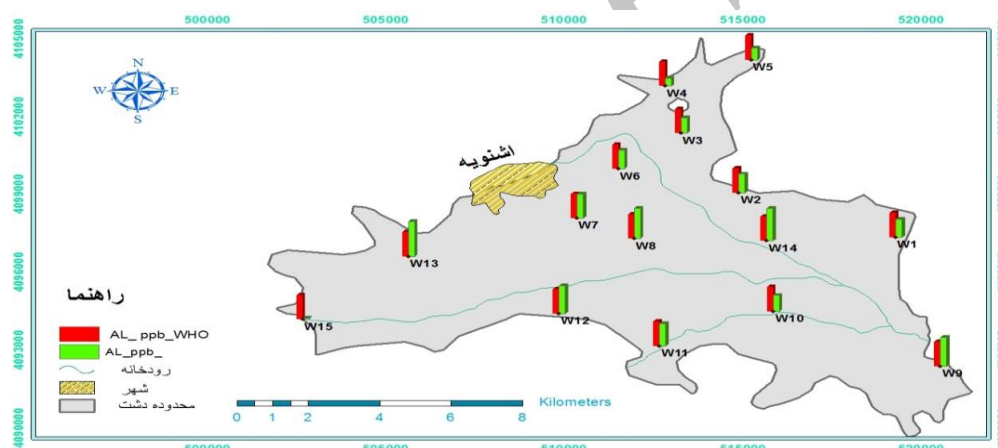


آلومینیوم دار است که منشأ زمین‌زاد دارند. با بررسی اندیس اشباع کانی‌های آلومینیوم‌دار در نرم‌افزار PHREEQC [۲۰] مشخص شد که بیشترین مقدار اندیس اشباع متعلق به کانی‌های میکادار است که وجود سنگ‌های آذرین نفوذی به‌خصوص بیوتیت گرانیت و موسکویت گرانت در شمال و غرب دشت و همچنین وجود سنگ‌های دگرگونی میکاشیست در جنوب دشت، احتمالاً سبب فوق اشباع بودن آب‌های زیرزمینی منطقه نسبت به کانی‌های میکادار است. شکل ۴ مقادیر اشباع‌شدگی کانی‌های آلومینیوم‌دار را نشان می‌دهد. کانی‌های کائولونیت، آمسیت به‌جز نمونه‌های (W12 و W15)، گیبسیت به‌جز نمونه‌های (W5 و W6)، فلدسپار پتاسیم‌دار به‌جز نمونه‌های (W12 و W15) و آنورتیت در نمونه‌های (W6، W7، W9، W13، W14) فوق اشباع هستند در حالی که نسبت به کانی‌های آلونیت، آلبیت و هیدروکسید آلومینیوم تحت اشباع هستند.

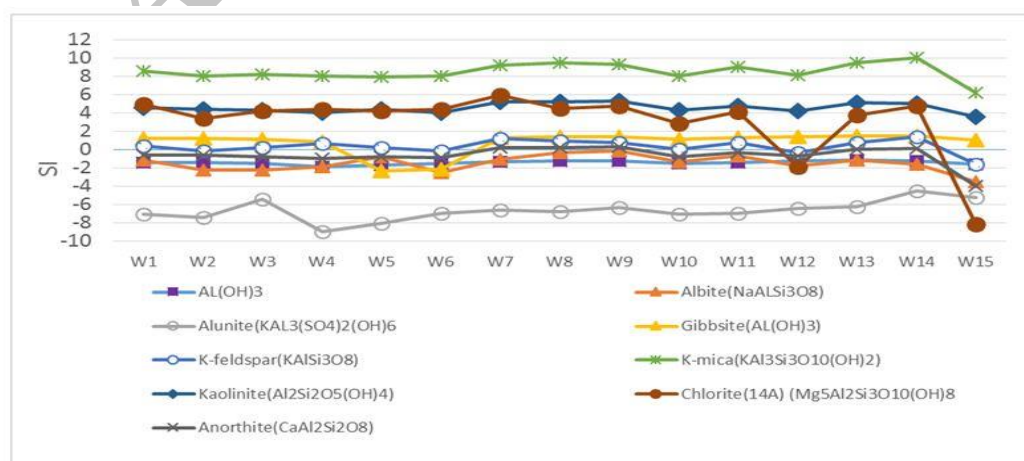
سنگین سمی برای سیستم عصبی Neurotoxin عامل اصلی بیماری‌های آلزایمر (پیرفاموشی)، پارکینسون و بیماری Lou Gehrig's شناخته شده است [۲۳]. طبق استاندارد سازمان بهداشت جهانی مقدار مجاز آلومینیوم در آب شرب ۰/۲ میلی‌گرم در لیتر است [۲۴].

غلظت آلومینیوم در آب زیرزمینی منطقه مطالعه‌شده از ۱۱ تا ۲۸۷ میکروگرم در لیتر متغیر است. ۵ نمونه از ۱۵ نمونه آنالیز شده که معادل ۳۳/۳۳ درصد از کل نمونه‌ها غلظت بیشتر از استاندارد رهنمود جهانی است [۲۴]. مقادیر آلومینیوم در آب زیرزمینی دشت اشنویه در مقایسه با استاندارد سازمان بهداشت جهانی [۲۴] در شکل ۳ رسم شده است.

غلظت زیاد آلومینیوم در منطقه احتمالاً به دلیل نبود صنایع و کارخانه‌های بزرگ آلاینده در منطقه مطالعه‌شده و به‌علت وجود سازندها و سنگ‌های آذرین و دگرگونی



شکل ۳. تغییرات غلظت آلومینیوم در نمونه‌های آب زیرزمینی دشت اشنویه (شهریور ۱۳۹۴)



شکل ۴. شاخص اشباع‌شدگی کانی‌های آلومینیوم‌دار

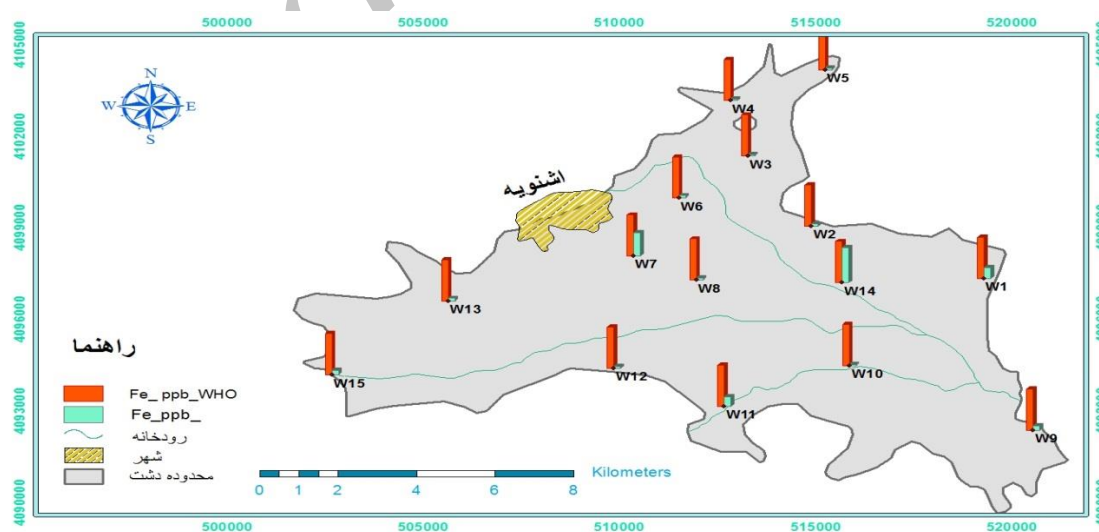
را افزایش می‌دهند [۲۶]. اکسید و هیدروکسیدهای آهن توان جذب عناصر آلاینده به‌خصوص در محیط‌های قلیایی را دارند و می‌توانند به‌عنوان عوامل پاک‌کننده منابع آبی استفاده شوند [۲۷]. غلظت بیش از ۲۰۰ ppm آهن در آب آشامیدنی برای انسان سمی است [۲۸]. مقادیر زیاد آهن ممکن است سبب تهوع، استفراغ، سوزش و ناراحتی معده شود و در حد ۱۸۰-۳۰۰ ppm وزن بدن می‌تواند کشنده باشد [۱۸]. طبق استاندارد سازمان بهداشت جهانی مقدار مجاز آهن در آب شرب ۳ ppm است [۲۴]. بیشترین مقدار غلظت آهن مختص به W14 است که غلظت ۲۵۷ ppb و کمترین غلظت مختص به W10 با غلظت ۱۰ ppb است. توزیع مکانی غلظت آهن در آب زیرزمینی منطقه نسبت به بیشترین حد مجاز استاندارد آب آشامیدنی در شکل ۵ نشان داده شده است. غلظت همه نمونه‌ها کمتر از استاندارد (WHO) است.

شکل ۶ نمودار اندیس اشباع کانی‌های آهن دار مختص به نمونه‌های آب زیرزمینی را نشان می‌دهد. همه نمونه‌های آب زیرزمینی نسبت به کانی‌های هماتیت، گوتیت، فری هیدریت فوق اشباع هستند و بیشترین اندیس اشباع مختص به کانی هماتیت است و همچنین نسبت به کانی سیدریت تحت اشباع است، به‌دلیل اینکه کانی سیدریت در محیط‌های اسیدی انحلال بیشتری دارد و این در حالی است که بیشتر نمونه‌های منطقه در حالت قلیایی هستند.

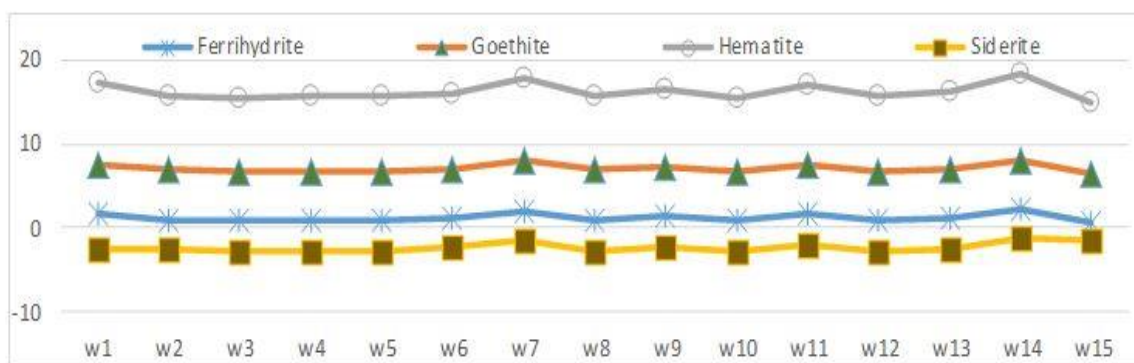
هوازگی سنگ‌های آذرین حاوی کانی‌های پلاژیوکلاز، بیوتیت و سنگ‌های دگرگونی حاوی کانی آلومینیوم‌دار شیست‌های میکاسه، هورنبلند، آمفیبولیت در منطقه عامل حضور آلومینیوم در آب‌های زیرزمینی است. بررسی مقادیر غلظت آلومینیوم با عمق چاه‌های نمونه‌برداری شده نشان داد تقریباً با افزایش عمق چاه‌های نمونه‌برداری، غلظت آلومینیوم نیز افزایش پیدا می‌کند. علت این موضوع در ارتباط با احیاشدن محیط در عمق‌های زیاد است. محیط احیا سبب مساعدشدن شرایط برای آزادشدن آلومینیوم به آب زیرزمینی است.

### آهن

آهن (Fe) با وزن مخصوص  $7/72 \text{ g/cm}^3$  دومین فلز فراوان بعد از آلومینیوم در پوسته زمین است. غلظت آهن به‌طور طبیعی در آب کم است. در اغلب کانی‌های موجود در سنگ‌های آذرین، آهن به‌صورت دوظرفیتی وجود دارد. یکی از عواملی که انحلال‌پذیری آهن را کنترل می‌کند، پتانسیل اکسیداسیون و احیای محیط است. شرایط اکسیدان و قلیایی سبب ته‌نشینی آهن ( $\text{Fe}^{3+}$ ) در محیط و محیط احیائی و اسیدی سبب انحلال آهن ( $\text{Fe}^{2+}$ ) در آب می‌شود [۲۵]. غلظت آهن محلول در سیستم‌های آب زیرزمینی نسبت به آب‌های سطحی دو یا سه برابر بیشتر است که این می‌تواند به‌علت شرایط احیای محیط‌های آب زیرزمینی نسبت به آب‌های سطحی باشد که انحلال آهن



شکل ۵. تغییرات غلظت آهن در نمونه‌های آب زیرزمینی دشت اشنویه (شهریور ۱۳۹۴)



شکل ۶. شاخص اشباع‌شدگی کانی‌های آهن‌دار

سیلیکات‌ها و کلسیت جذب شود [۴]. حلالیت منگنز در شرایط بی‌هوازی در PH های بیشتر از ۶ زیاد است، همچنین در محیط‌های هوازی در PH کمتر از ۵/۵ نیز زیاد است [۲۲]. غلظت بیش از حد منگنز در آب آشامیدنی سبب کاهش بهره‌دهی کودکان [۲۳]، بیماری مشابه پارکینسون و عوارض عصبی می‌شود. هرچند منگنز برای انسان‌ها، سایر گونه‌های حیوانی و همچنین برای گیاهان اساسی است، در مقادیر بیشتر سمی است. افزایش منگنز تأثیراتی با علائمی مشابه بیماری پارکینسون روی سیستم عصبی مرکزی انسان دارد [۳۴]. رنگ و طعم غذا و آب می‌تواند تحت تأثیر منگنز قرار گیرد، به دلیل اینکه منگنز می‌تواند با تانینز در قهوه، چای، نوشابه واکنش دهد که در نتیجه رسوب سیاه‌رنگی تولید می‌کند. غلظت‌های بیش از حد منگنز سبب ایجاد طعم فلزی در آب و لکه‌گرفتگی لباس‌ها، پلاستیک‌ها و کاغذ شود [۹]. توزیع مکانی غلظت منگنز در آب زیرزمینی منطقه نسبت به بیشترین حد مجاز استاندارد آب آشامیدنی در شکل ۷ نشان داده شده است. همه نمونه‌ها غلظت کمتر از استاندارد (WHO) است.

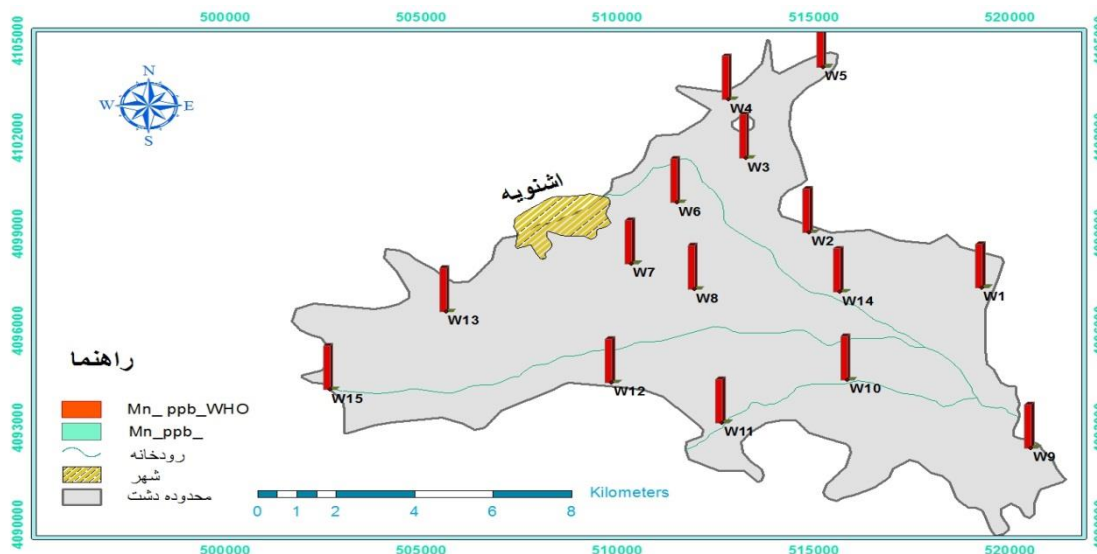
شکل ۸ نمودار اندیس اشباع برای نمونه‌های آب زیرزمینی منطقه نشان داده شده است. با توجه به اندیس اشباع برای کانی‌های منگن‌دار، نمونه‌های آب زیرزمینی نسبت به کانی‌های منگنیت، پیرولوسیت، رودوکروسیت، هوسمانیت و هیدروکسید منگنز تحت اشباع است. غلظت کم منگنز در آب‌های زیرزمینی منطقه نشان از نبود کانی‌های منگن‌دار و همچنین نبود آلودگی‌های انسان‌زاد در منطقه است.

بررسی مقادیر غلظت آهن در مقابل عمق چاه‌های نمونه‌برداری شده دشت اشنویه نشان داد با افزایش عمق چاه‌های نمونه‌برداری، تقریباً غلظت آهن نمونه‌ها افزایش می‌یابد. به علت کمبود اکسیژن در عمق زیاد و فعالیت باکتری‌ها با افزایش عمق چاه‌ها محیط احیاء می‌شود. در شرایط احیاء آهن فرو ( $Fe^{2+}$ ) تشکیل می‌شود که نسبت به آهن فریک ( $Fe^{3+}$ ) انحلال بیشتر دارد و عمدتاً در محیط‌های قلیایی حضور دارد [۲۹]. غلظت زیاد آهن در دو نمونه W7 و W14 احتمالاً مختص به عمق زیاد چاه‌ها و وجود شرایط احیاء محیط است.

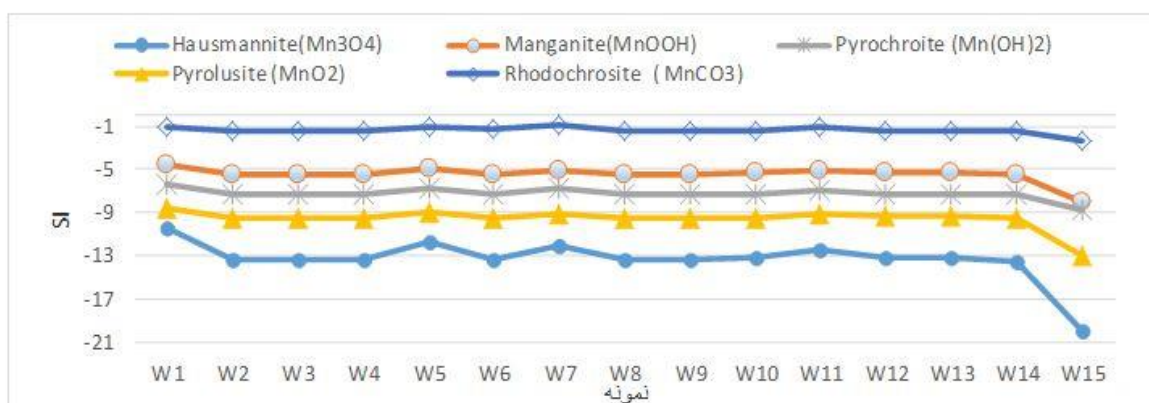
#### منگنز

منگنز (Mn) هم از منابع طبیعی و هم از منابع انسان‌زاد منشأ می‌گیرد. منگنز به‌عنوان فلز آزاد یافت نمی‌شود و در بیش از ۱۰۰ کانی شامل سولفیدها، اکسیدها، کربنات‌ها، سیلیکات‌ها (آمفیبول‌ها)، فسفات‌ها و بورات‌ها پیدا می‌شود [۳۰]. معمولاً غلظت آهن و منگنز در آب‌های سطحی کم است، چون اتمسفر غنی از اکسیژن سبب ته‌نشست و یا جذب سطحی آنها می‌شود [۳۱]. منگنز می‌تواند به حالت‌های مختلف اکسیدی وجود داشته باشد، اما اشکال گسترده وقوع آن در محیط به‌صورت Mn (II) محلول در حالت احیاء در Eh و PH پایین و Mn (IV) نامحلول در حالت اکسایش و PH بالاست [۲۶]. بعضی سنگ‌ها از جمله سنگ‌های مافیک و اولترامافیک و شیل مقادیر زیادی منگنز دارند که می‌توانند بر اثر فرایندهای هوازدگی سبب افزایش منگنز در خاک شوند. از عوامل مؤثر در تحرک منگنز در آب می‌توان به شیمی آب، PH و Eh اشاره کرد [۹]. منگنز تمایل دارد روی سطح رس، مواد آلی، اکسید آهن، آلومینیوم،





شکل ۷. تغییرات غلظت منگنز در نمونه‌های آب زیرزمینی دشت اشنویه (شهریور ۱۳۹۴)

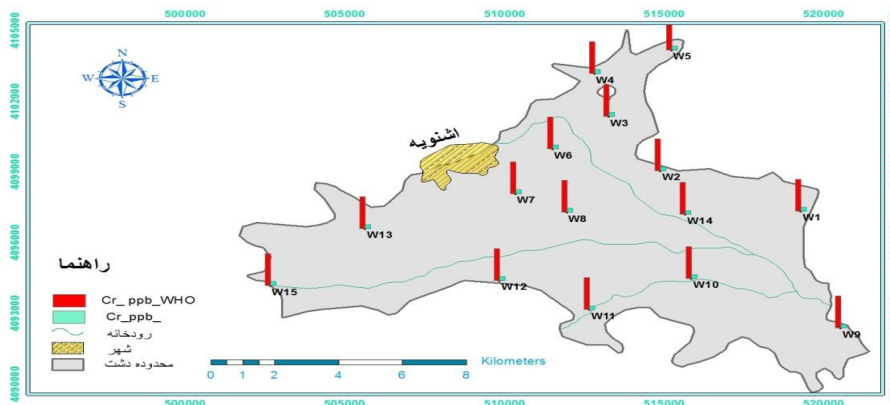


شکل ۸. شاخص اشباع‌شدگی کانی‌های منگنزدار

التهاب و سوزش دهان، بینی، ریه‌ها و التهاب پوست و ایجاد مشکلات در هضم غذا و آسیب دیدن کلیه‌ها و کبد می‌شود [۳۸]. غلظت کروم در منطقه زیر حد تشخیص دستگاه ppb ۶ است. این در حالی است که بیشترین حد مجاز استاندارد کروم برای آب آشامیدنی برابر ppb ۵۰ است [۲۴]. Hem معتقد است که غلظت کروم به دست آمده از منشأ زمین‌شناسی کمتر از ۱۰ ppb است [۱۹]. با توجه به غلظت نمونه‌ها، غلظت کروم در آب زیرزمینی منطقه بسیار کم است و حضور کروم در آب ناشی از عوامل زمین‌شناسی در منطقه است. در شکل ۹ توزیع غلظت کروم در برابر حد مجاز استاندارد برای نمونه‌های آب زیرزمینی دشت اشنویه نشان داده شده است.

#### کروم

کروم (Cr) فلزی خاکستری‌رنگ، درخشان، سخت و شکننده با عدد اتمی ۲۴ و وزن اتمی ۵۱/۹۹۶ است. کروم در دو حالت سه‌ظرفیتی ( $Cr^{3+}$ ) کرومیت و هم به صورت شش‌ظرفیتی ( $Cr^{6+}$ ) کرومات و دی‌کرومات یافت می‌شود. کروم ( $Cr^{6+}$ ) برای گیاهان و جانوران سمی و به شدت سرطان‌زاست و سمیتی در حد سیانید دارد. کروم ( $Cr^{3+}$ ) در صنعت به صورت گسترده استفاده می‌شود که در پساب‌های صنعتی و طبیعت وجود دارد [۳۵]. کرم شش‌ظرفیتی در PH های بیشتر از ۵ غالب خواهد بود [۳۶]. فاکتورهای عمده در احیای دی‌کرومات شامل کانی‌های آهن‌دار، سولفیدها و مواد آلی است [۳۷]. کروم در نتیجه فعالیت‌های آبکاری کروم، نساجی، صنعت چاپ و غیره وارد محیط زیست و موجب

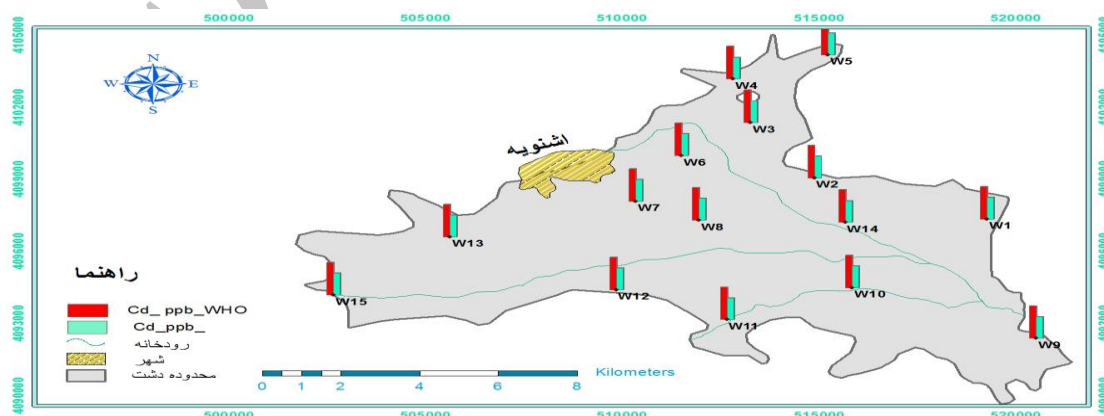


شکل ۹. تغییرات غلظت کروم در نمونه‌های آب زیرزمینی دشت اشکنویه (شهریور ۱۳۹۴)

می‌شود. کادمیوم همچنین در تولید رنگ‌های زرد، نارنجی، قرمز و خرمایی مصرف می‌شود و به‌عنوان عامل پایدارکننده‌ای کاربرد دارد که مانع از شستن پی وی سی در مقابل نور ماورای بنفش می‌شود [۴۰]. ترکیبات کادمیوم بسیار سمی است. از عوارض نامطلوب حضور آن در بدن می‌توان به اسهال، شکستگی استخوان، عقیم‌شدن، آسیب به سیستم عصبی مرکزی، آسیب به سیستم ایمنی، ناهنجاری‌های روانی و آسیب احتمالی به DNA و سرطان اشاره کرد [۴۱]. مقدار مجاز کادمیوم در آب آشامیدنی طبق استاندارد بهداشت جهانی ۰/۰۰۳ میلی‌گرم در لیتر است. توزیع مکانی غلظت کادمیوم در شکل ۱۰ نشان داده شده است. غلظت همه نمونه‌ها از استاندارد کمتر است. به‌علت نبود صنایع آلاینده و همچنین نبود معدن کاری، غلظت کادمیوم در منطقه کم است.

### کادمیوم

کادمیوم (Cd) عنصری فلزی و نرم به رنگ سفید مایل به آبی است. اگرچه کادمیوم کانی‌گرینوکیت<sup>۱</sup> را تشکیل می‌دهد، بیشتر کادمیوم جانشین روی در اسفالریت<sup>۲</sup> می‌شود. کادمیوم در معادن سرب و روی وجود دارد و در ضمن معدن کاری و کانه‌آرایی وارد محیط می‌شود. برای مثال، باطله‌های معدن سرب و روی در ژاپن در سال ۱۹۷۴ سبب ایجاد مسمومیت کادمیوم و موجب مرگ بیش از ۱۰۰ نفر شده است [۴۰]. این فلز در صنایع گالوانیزه، رنگرزی، پلاستیک‌سازی، باتری‌سازی، مصرف حشره‌کش‌ها و غیره به کار می‌رود [۴۱]. مصرف اصلی این عنصر همراه با نیکل و نقره در باتری‌های قابل شارژ مجدد است. این عنصر به دلیل پوشش ضد خوردگی برای فولاد و سایر فلزات، در وسایلی همچون ماشین لباسشویی استفاده



شکل ۱۰. تغییرات غلظت کادمیوم در نمونه‌های آب زیرزمینی دشت اشکنویه (شهریور ۱۳۹۴)

1. Greenockite
2. Sphalerite

## نتیجه گیری

نتایج این تحقیق نشان می دهد غلظت آلومینیوم در ۵ نمونه بیشتر از حد استاندارد سازمان بهداشت جهانی است و بقیه نمونه هایی که زیر حد استاندارد هستند نیز غلظت زیادی دارند. با توجه به نبود صنایع بزرگ و آلاینده در منطقه و اشباع بودن کانی های آلومینیوم دار در آب های زیرزمینی دشت اشنویه از جمله میکا، آمسیت، کائولونیت، گیسیت و آنورتیت فوق اشباع بوده که مختص به هوازدگی سنگ های آلومینیوم دار از جمله شیست های میکاسه، آمفیبولیت، گارنت مسکویت و بیوتیت اشاره کرد که سبب افزایش غلظت آلومینیوم در آب زیرزمینی شده است. بنابراین، عامل طبیعی برای وجود غلظت زیاد آلومینیوم در آب های زیرزمینی منطقه متصور است. غلظت فلزهای آهن، منگنز، کروم و کادمیوم کمتر از غلظت بیشترین حد مجاز استاندارد سازمان بهداشت جهانی است. نبود توسعه صنعتی و ورود آلاینده های ناشی از آن یکی از دلایل است. با توجه به وجود پتانسیل زیاد کشاورزی و وجود باغ های کشاورزی، ارزیابی مستمر در استفاده از کودها و آفت کش ها ضروری به نظر می رسد به ویژه اینکه آبخوان دشت اشنویه از نوع آزاد و عمق آب زیرزمینی نزدیک به سطح زمین است و انتقال آلودگی در این آبخوان سریع تر اتفاق می افتد، مطالعه حاضر لزوم پایش های دوره ای آلاینده ها اعم از فلزات سنگین، سموم شیمیایی در منابع آب زیرزمینی به ویژه در اطراف مناطق زمین های کشاورزی را مشخص می کند.

## منابع

- [4]. Mehrotra P and Mehrotra S. Pollution of Groundwater by Manganese in Hindon-Yamuna Doab (Noida area) District, Ghaziabad', in Proceedings of the International Seminar on Applied Hydrogeochemistry, Annamalai University; 2000.p.106-112.
- [5]. Sobhanardakani S, Jamali M, Maanijou M. Evaluation of As, Zn, Cr and Mn concentrations in groundwater resources of Razan Plain and preparing the zoning map using GIS. Journal of Environmental Science. 2014; 16(2):25-38.[Persian].
- [6]. Rajai G, Poorkhbaz A, Hsarymotla QS. Heavy metals health risk assessment of groundwater resources Aliabad katol Plain. Journal of North Khorasan University of Medical Sciences. 2012; 4(9):155-62.[Persian].
- [7]. Dehghani M, Abbasnejad A. Cadmium, Arsanic, Lead and Nitrate Pollution in the Groundwater of Anar Plain. Journal of Environmental Studies. 2011;36(56):28-30.[Persian].
- [8]. Alighader M, Hazraty S, Ghanbari M, Measuring the concentration of heavy metals in drinking water resources of Ardabil, Tenth National Congress on Environmental Health. Ardabil, Iran. 2007.[Persian].
- [9]. Homonick S C, McDonald A M, Hel K V, Dochartaigh B E, Ngwenya B T. Manganese concentration in Scottish groundwater. Sci. Total Environment. 2010;408(12):2467-2473.
- [10]. Bhuiyan M A H, Islam M A, Dampare S B, Parvez L, Suzuki S. Evaluation of hazardous metal pollution in irrigation and drinking water systems in the vicinity of a coal mine area of northwestern Bangladesh. J Haz Mat. 2010;179(1-3):1065-77.
- [11]. Wongsasuluk p, Chotpantarat S, Siriwong W, Robson M. Heavy metal contamination and human health risk assessment in drinking water from shallow groundwater wells in an agricultural area in ubon ratchathani province, Thailand. Journal of Environ Geochem Health. 2014;36:169-182.
- [12]. Bhaskar C V, Kumar K, Nagendrappa G. Assessment of heavy metals in water samples of certain locations situated around Tumkur, Karnataka, India. Journal of Chemistry. 2010;7(2):349-52.
- [13]. Elinge C, Itodo A, Peni I, Birnin-Yauri U, Mbongo A. Assessment of heavy metals concentrations in bore-hole waters in Aliero community of Kebbi State. Advances in applied science Research. 2011; 2 (4):279-282.
- [1]. Ghaemi P, Rostami Hozouri S, Ghaemi A. Determination of lead & copper in drinking water in Tehran. Journal of Environmental Studies. 2005; (36):27-32.[Persian].
- [2]. Hou D, He J, Lu C, Ren L, Fan Q, Wang J, et al. Distribution characteristics and potential ecological risk assessment of heavy metals (Cu, Pb, Zn, Cd) in water and sediments from Lake Dalinouer, China. Ecotoxicology and environmental safety. 2013;93:135-44.
- [3]. Rahnema S, Khaledian M R, Shahnazari A, Forghani A. Spatial distribution of heavy metals pollution in groundwater of central Gilan The 2<sup>nd</sup> ed Iranian National Conference on Applied Research in Water Resources. Zanjan, Iran. 2011.[Persian].

- [14]. Momodu M A, Anyakora C A. Heavy metal contamination of ground water: The Suruler case study. *Res J Environ Earth Sci*. 2010;2(1):39-43.
- [15]. Geological Organization Country, Geological map of Naghadeh and Oshnavieh, Scale 1:100000. [Persian].
- [16]. Regional Water Organization of West Azerbaijan, report assessment water resource Oshnavieh Plain. 2014.[Persian].
- [17]. Begum A, Ramaiah M, Khan HI, Veena K. Heavy metal Pollution and chemical profile of Cauvery River Water. *E.J. Chem*. 2009;6(1): 47-52.
- [18]. Schumann K, Elsenhans B. Iron In: Merian E, Anke M, Ihnat M, Stoellner M(eds) *Elements and their compounds in the environment*, 2nd ed., Wiley-VCH Verlag, Weinheim;2004.p.811-824. In: Kabata-Pendias A, Mukherjee A B. *Trace Elements from Soil to Human* Springer Berlin Heidelberg New York; 2007.
- [19]. Hem J D, Study and Interpretation of the chemical characteristics of Natural Water, thirdd. US Geological Survey Water Supply Paper 2254, Washington, United States Government Printing Office; 1989.p.263.
- [20]. Parkhurst D L, Appelo C A J. Users guide to PHREEQC: a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical modelling. US Geology Survey Water Resource Investigation Report; 1999.p.99-4259.
- [21]. Greenberg A E, Clesceri LS, Eaton AD. Standard method for the examination of water and wastewater. 19th ed Washington: APHA, Section 3111D & 3111E and 3113B; 1998.
- [22]. Macioszczyk A, Dobrzynski D. Hydrogeochemia strefy aktywnej wymiany wod podziemnych. *Wyd. Nauk.PWN, Warszawa*; 2002.p.448.
- [23]. Journal of Alzheimer Organization, Scotland, October; 2003.
- [24]. World Health organization (WHO). Guidelines for Drinking water Quality. 4rd ed. Of groundwater in the Harzandat aquifer, Northwest of Iran, *Environ Monit Assess*. 2011;176(1-4):183-195.
- [25]. Mettler S, Abdelmola M, Hoehn E, Schoeneberger R. Characterization of Iron and Manganese precipitates from an In Situ Groundwater Treatment plant. 2001;39: 921-930.
- [26]. Gibbs R J. Mechanism controlling world water chemistry. *Science*. 1970;170:1088-1090.
- [27]. Berkowitz B, Dror I, Yaron B. Contaminant Geochemistry: Interaction and Transport chemical elements to the ocean. *Water Research*. 2008;29(1): 265-296.
- [28]. Reimann C, De Caritat P. Chemical elements in the environment. Springer-Verlag; 2008.
- [29]. Sbbra Rao N. Iron content in groundwater of Visakhapatnam environs, Andhra Pradesh, India. *Environmental Geology*; 2006.p.49:413-429.
- [30]. Gerber G B, Leonard A, Hantson P. Carcinogenicity, mutagenicity and teratogenicity of manganese compounds *Critical Reviews in Oncology/Hematology*. 2002;42: 25-34.
- [31]. Lemley A, Schwartz J J, Wagenet L. Fe and Mn in household drinking water. *Water Treatment Notes, Fact Sheet 6*, Cornell Cooperative Extension, New York State College of Human Ecology, Cornell, NY; 1999.p.7.
- [32]. Mcbride M B, , *Environmental Chemistry of soils*. 1st Edition; Oxford University Press; 1994.
- [33]. Wasserman G A, Liu X, Parvez F, Ahsan H, Levy D, Factor-Litvak P, et al. Water manganese exposure and children's intellectual function in Araihasar, Bangladesh. *Environmental Health Perspectives*. 2006;114:124-129.
- [34]. Moore J W. *Inorganic contaminants of surface water: Research and monitoring priorities*, Springer- Chemistry. 2005;24: 803-809.
- [35]. Bousnoubra K H, Kherici N, Derradji E F. Behaviour of chromium VI in a multilayer aquifer in the industrial zone of Annaba, Algeria. *Environmental Geology*. 2009;57:1619-1624.
- [36]. Kimbrough D E, Cohen Y, Winer A M, Creelman L, Mabuni C. A critical assessment of chromium in the environment, in *Critical Reviews, Environmental Science and Technology*. 1999;29:1-46.
- [37]. Brigatti M F, Franchini G, Lugli C, Medici L, Poppi I, Turci E. Interaction between aqueous chromium solutions and layer silicates. *APPL. Geochem*. 2000;15:1307-1316.
- [38]. Kumar R A, Riyazuddin p. Comparative study of analytical methods for determination of chromium in groundwater sample containing iron. *Microchem, J*. 2008;93:236-241.
- [39]. Moor F, Hormozi A, Yaghoubpour A M, EStephen K. *Mineral resources the Economics and environment*. 1th ed. Tehran:Special Publications; 1996.p.320-325.[Persian].
- [40]. Ahmadizadeh M. *Industrial Toxicology of heavy metals*. 2nd.Tehran: Publishing thousands; 1997.[Persian]

[41]. Karbassi A, Hajizadeh zaker N, Baghvand A, Bayat M. Concentration and origin of heavy elements in sediments in Urmia Shaharjay, The

3nd ed National Conference on Water and Wastewater With productivity approach, March. Tehran, Iran, 2009.[ Persian].

Archive of SID