

بررسی آنومالی آرسنیک و منشأ احتمالی آن در آب‌زیرزمینی دشت خوی

اصغر اصغری مقدم^۱ و لیدا جلالی^۲

^۱استاد، گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم طبیعی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

^۲دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم طبیعی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۰۳/۳۱ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۰۹/۲۶

چکیده

دشت خوی در شمال باختر کشور و در شمال استان آذربایجان غربی گسترده شده است. این منطقه جزو مناطق سرد و خشک محسوب شده و میانگین بارندگی آن ۳۴۴ میلی‌متر است. هدف از این پژوهش بررسی وضعیت هیدروشیمیایی منابع آب زیرزمینی دشت خوی، از نظر تعیین آلودگی آرسنیک در مناطق مختلف دشت است. با توجه به نتایج تجزیه‌های هیدروشیمیایی از ۳۶ نمونه آب‌زیرزمینی دشت خوی، مقادیر عنصر آرسنیک در برخی مناطق دارای غلظت بالاتر از حد استاندارد سازمان بهداشت جهانی (WHO) برای آب شرب است. در نمونه‌های تجزیه‌شده، به‌سوی خاور و جنوب خاور منطقه مورد مطالعه، غلظت آرسنیک افزایش نشان می‌دهد. بر پایه تجزیه خوشه‌ای، نمونه‌های تجزیه‌شده در سه خوشه قرار گرفته‌اند. هر کدام از خوشه‌ها با توجه به‌محتوی عناصر سنگین از جمله آرسنیک و آهن نیز به زیرگروه‌های دیگری تقسیم شده‌اند. در ماتریس ضریب همبستگی، آرسنیک همبستگی مثبتی با آهن، مس، سدیم، کلسیم، سولفات و EC نشان می‌دهد. همبستگی بالای آرسنیک با آهن و مس نشان‌دهنده تأثیر بالای اکسیدها و هیدروکسیدهای این عناصر در جذب آرسنیک در رسوبات و همراه بودن آنها را در رسوبات و به تبع آن در آب است. بیشترین اشباع شدگی آرسنیک به ترتیب برای ترکیبات $Ca_3(AsO_4)_2 \cdot 4H_2O$ و $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$ را نشان می‌دهد که روند تغییر شاخص اشباع برای این دو ترکیب نیز مشابه است و تقریباً از مناطق تغذیه به‌سوی مناطق تخلیه آب زیرزمینی افزایشی است. بر پایه روش تجزیه فاکتوری، سه عامل اصلی مؤثر بر هیدروشیمی منطقه مورد شناسایی قرار گرفت. در عامل نخست کلسیم، سدیم، سولفات، پتاسیم، آرسنیک، مس، آهن و هدایت الکتریکی مؤثرند که در واقع این عوامل منشأ زمین‌زاد دارد. با توجه به نتایج حاصل می‌توان گفت منشأ آرسنیک منطقه مورد مطالعه زمین‌زاد (geogenic) است و مربوط به‌عوامل زمین‌شناسی، سنگ‌ها و رسوبات حاصل از فرسایش این سنگ‌هاست. با این وجود می‌توان گفت انحلال کانی‌های موجود در سازندهای میوسن (مارن، شیل و ماسه و کنگلومرای قرمز) و پلیوسن (کنگلومرای با میان‌لایه‌های مارن و ماسه) بر آرسنیک آب‌زیرزمینی این ناحیه تأثیر داشته است.

کلیدواژه‌ها: دشت خوی، آب‌های زیرزمینی، هیدروشیمی، آرسنیک، تجزیه فاکتوری و زمین‌زاد.

*نویسنده مسئول: اصغر اصغری مقدم

E-mail: Moghaddam@tabrizu.ac.ir

۱- پیش‌گفتار

طی سال‌های اخیر بیشتر بحث و بررسی‌های آب‌های زیرزمینی در کشورهای صنعتی از مسائل تأمین آب، به کیفیت آب‌زیرزمینی سوق داده شده است. با گذشت زمان، منابع گسترده آب‌زیرزمینی شیرین، به‌تدریج تنزل کیفیت پیدا می‌کند (Freeze & Cherry, 1979; Fetter, 2001). متأسفانه مسائل مربوط به تنزل کیفی آب زیرزمینی در بیشتر موارد به‌سختی می‌تواند حل شود، زیرا زمانی می‌توان به عوامل آلودگی پی برد که آثار آلودگی در چاه پمپاژ مشخص شود. سرعت کم آب زیرزمینی و ناهمگنی موجود در آب‌زیرزمینی موجب می‌شود که مواد آلاینده دیر آشکار شوند (اصغری مقدم، ۱۳۸۹). یکی از عوامل مهم در بررسی کیفیت آب‌های زیرزمینی تعیین میزان عناصر کمیاب از جمله آرسنیک است که جزء عناصر مسموم کننده به‌حساب می‌آید.

غلظت بالای آرسنیک در منابع آب بسیاری از نقاط جهان مانند بنگلادش، هند، نپال، تایلند، چین، تایوان، ویتنام، شیلی، بخش‌هایی از آمریکا و برخی بخش‌های اروپا (رومانی، صربستان، مونته‌نگرو، مجارستان) دیده شده است (Smedley & Kinniburgh, 2002; Garcia-Sanchez & Alvarez-Ayuso, 2003).

آرسنیک به‌طور طبیعی در محیط زیست به دو فرم معدنی و آلی وجود دارد و معمولاً با ترکیبات گوگردی و فلزاتی مثل مس و سرب و روی و غیره همراه است. ترکیبات غیر آلی آرسنیک کمتر در فرم پنج ظرفیتی بوده و فرم غالب اکسیدان آن نوع سه ظرفیتی (آرسنیت و آرسنات) است. آرسنیک به‌صورت معدنی بسیار سمی‌تر از نوع آلی است و نوع ۳ ظرفیتی بسیار خطرناک و سمی‌تر از نوع ۵ ظرفیتی است (Croal et al., 2004).

این عنصر از عناصر تشکیل‌دهنده بیش از ۲۰۰ گونه کانی است و در بسیاری

از کانی‌های سولفیدی و ترکیبات دیگر موجود است. آرسنوپیریت و اریپمنت از کانی‌های اصلی هستند و به‌مقدار کمتر در پیریت، کالکوپیریت و اسفالریت نیز وجود دارد (Onishi, 1969).

ترکیب فرایند شیمیایی و بیولوژیکی ممکن است تحریک طبیعی آرسنیک را افزایش دهد جذب آرسنیک (V) روی سطح کانی‌ها فرایند مهمی است که روی تحریک و تثبیت آرسنیک تأثیر می‌گذارد. گروه‌های هیدروکسی روی سطح بیشتر کانی‌ها فراوان و مکان‌های جذبی و واکنشی هستند. در نتیجه اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن، منگنز و آلومینیم همبستگی قوی با (V) As دارند (Pierce & Moore, 1982; Gustafsson & Jacks, 1995).

سازمان بهداشت جهانی (WHO, 2004) میزان قابل قبول آرسنیک در آب آشامیدنی را ۱۰ ppb اعلام کرده در حالی که هنوز استاندارد درونی ایران ۵۰ ppb است که از نظر سازمان بهداشت جهانی نیز میزان بالایی است و سلامت را به‌خطر می‌اندازد (آقایی، ۱۳۸۸).

در این مطالعه به‌بررسی وضعیت هیدروشیمیایی آبخوان دشت خوی واقع در استان آذربایجان غربی با تعیین و تشخیص مقادیر مختلف عنصر آرسنیک در این آبخوان پرداخته شده است.

۲- منطقه مورد مطالعه

دشت خوی در شمال باختر ایران و در شمال استان آذربایجان غربی با گسترده‌گی بیش از ۶۰۰ کیلومتر مربع، گسترده شده است. شهر خوی مهم‌ترین مرکز تجمع انسانی با جمعیتی بالغ بر ۱۸۰۰۰۰ نفر در این دشت به‌شمار می‌آید که مصرف عمده

۳- مواد و روش‌ها

برای بررسی وضعیت شیمیایی آب‌زیرزمینی دشت خوی از ۳۶ نمونه آب از چاه‌های ژرف منطقه در مهرماه ۱۳۸۹ نمونه‌برداری صورت گرفته و غلظت یونهای مانند کلسیم، منیزیم، سدیم، پتاسیم، کلر، بی‌کربنات، سولفات، فلوراید، نترات، هدایت الکتریکی و pH و نیز ۲۶ نمونه برای اندازه‌گیری عناصر سنگین از جمله آرسنیک، آهن و مس، با روش استاندارد جذب اتمی با کوره گرافیتی در آزمایشگاه آب‌شناسی گروه زمین‌شناسی دانشگاه تبریز اندازه‌گیری شده است، و با محاسبه موازنه یونی درستی نتایج تجزیه تأیید شده است. در این مطالعه سعی بر آن شده تا از روش‌های آماری از جمله تجزیه عامل‌ها، تجزیه خوشه‌ای، ضرایب همستگی و روش‌های هیدروشیمیایی مانند شاخص‌های اشباع برای تحلیل کیفیت شیمیایی و ناهنجاری‌های آرسنیک موجود در آب‌زیرزمینی استفاده شود.

۴- نتایج

توصیف ویژگی‌های آماری غلظت عناصر، در جدول ۱ آورده شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود بیشترین ضریب تغییرات غلظت در نقاط اندازه‌گیری شده برای عنصر آرسنیک است که بیانگر تغییرات زیاد آرسنیک در منطقه مورد مطالعه است. در شکل ۳ تغییرات غلظت آرسنیک در منابع آب‌زیرزمینی آورده شده است که مقادیر بالاتر از حد استاندارد جهانی به رنگ قرمز دیده می‌شوند. همان‌گونه که دیده می‌شود، نمونه‌های ۸، ۱۰، ۱۷ و ۹ (به ترتیب با غلظت‌های ۹۸۶/۳، ۹۴۲، ۶۹۵/۳ و ۶۳۵ ppb) دارای بیشترین غلظت‌های آرسنیک هستند، نمونه‌های ۱۶، ۱۵، ۱۲، ۲۰ و ۲۷ نیز مقادیر بالایی از آرسنیک نشان می‌دهند که بیشتر از حد استاندارد تعیین شده هستند. در کل می‌توان گفت در نمونه‌ها به‌سوی خاور و جنوب خاور منطقه مورد مطالعه، غلظت آرسنیک افزایش می‌یابد. همان‌گونه که در شکل ۳ دیده می‌شود غلظت عنصر آرسنیک در نمونه‌های باختر و جنوب‌باختری (منطقه تغذیه آب‌زیرزمینی) کم و نیز در کل این نمونه‌ها دارای هدایت الکتریکی (EC) پایینی هستند.

شکل ۴ نتیجه تجزیه خوشه‌ای داده‌ها را نشان می‌دهد. بیشتر نمونه‌ها در خوشه یک قرار گرفته‌اند، در خوشه دو نمونه‌های شماره ۲۲ و ۲۷ و در خوشه سوم تنها نمونه شماره ۱۷ جای گرفته است. نمونه‌های موجود در خوشه یک خود به گروه‌هایی تقسیم شده‌اند، علت این امر این است که ممکن است در نمونه‌هایی که در چند متغیر شباهت دارند، در متغیرهای دیگر از جمله مقادیر فلزات سنگین متفاوت باشند. نمونه‌های قرار گرفته در خوشه یک از جمله آب‌های شیرین به‌شمار می‌آیند و دارای هدایت الکتریکی کمی هستند. از نمونه‌های خوشه یک به سمت دو خوشه دیگر هدایت الکتریکی افزایش می‌یابد و در گروه آب‌های شور و خیلی شور قرار می‌گیرند. افزون بر هدایت الکتریکی محتوای عناصر سنگین خوشه‌های دو و سه نسبت به خوشه یک بیشتر است. برای مثال مقادیر آرسنیک و آهن در نمونه‌های ۸، ۹، ۱۰، ۱۵ و ۱۶ (در یک گروه هستند و مربوط به نمونه‌های جنوبی و خاوری دشت هستند) بسیار بالاست.

نتایج حاصل از کاربرد تحلیل مؤلفه اصلی در جدول ۲ (ماتریس عامل‌ها پس از چرخش واریمکس) و شکل ۵ نشان داده شده است. برای به‌دست آوردن مجموعه عناصری که در هر مؤلفه جای می‌گیرند، باید در هر ستون، عناصری را که امتیاز فاکتوری آنها بالاست (معمولاً بیش از ۰/۶)، انتخاب نموده و در یک گروه طبقه‌بندی نمود. همان‌گونه که دیده می‌شود متغیرهای مشخص در عامل اول شامل یون‌های کلر، سدیم، سولفات، پتاسیم، آهن، آرسنیک، مس و EC است که حدود ۵۱ درصد از واریانس کل داده‌ها را به خود اختصاص داده‌اند و می‌توان آنها را به عنوان اصلی‌ترین عامل در هیدروشیمی منطقه دانست. متغیرهای مؤثر در عامل دوم عبارتند از منیزیم، بی‌کربنات، فلوراید و اسیدیت با تأثیر منفی هستند. عامل دوم ۲۴ درصد از واریانس کل را شامل می‌شود. سومین عامل مؤثر، شامل متغیرهایی از جمله کلسیم و نترات است.

شرب این منطقه از آب‌زیرزمینی تأمین می‌شود. این منطقه با توجه به شاخص اقلیمی آبرژه، جزو مناطق سرد و خشک محسوب شده و میانگین بارندگی آن ۳۴۴ میلی‌متر است. منابع آب سطحی منطقه بیشتر شامل دو رودخانه‌ی قطور و الندا است که از ارتفاعات باختری سرچشمه می‌گیرند و با طی مسیر در سوی شمال باختر به رود ارس می‌ریزند (شکل ۱).

۲-۱. زمین‌شناسی و هیدروژئولوژی منطقه

از نظر تقسیمات واحدهای زمین‌ساختی ایران، منطقه خوی جزو پهنه خوی-مهاباد است که در این پهنه با توجه به واحدهای چینه‌شناسی و محیط تشکیل آنها فعالیت‌های ماگمایی (آشفشانی-نفوذی) زیاد است (نبوی، ۱۳۵۵). بنابراین رخساره‌های متامورفیک نیز در آن فراوان یافت می‌شود. بدین جهت رخساره‌های منطقه همان‌گونه که در شکل ۲ نشان داده شده، شامل رخساره‌های رسوبی، آذرین، دگرگونی و آبرفت‌های عهد حاضر است (نبوی، ۱۳۵۵). سرگذشت محدوده تا حدودی پیچیده بوده به‌گونه‌ای که قدیمی‌ترین سنگ‌های موجود از نوع دگرگونی و با رخساره شیست سبز و آمفیبولیت مشخص شده‌اند، این دگرگونی‌ها به علت عملکرد توده‌های نفوذی ایجاد شده و سن آنها به درستی قابل تشخیص نیست. پس از آن با حاکم شدن دریا رسوبات آهکی، دولومیتی و ماسه‌سنگی ته‌نشین شده که دارای رخساره پلاتفرمی هستند. با تأثیر فاز پاسادین همه منطقه از حالت رسوب‌گذاری خارج شده و فازهای فرسایشی با تخریب سازنده‌های موجود سبب تشکیل پهنه آبرفتی دشت خوی شده است. شکل محدوده مورد بررسی در کرتاسه تعیین و پس از آن تکامل یافته است به‌طور کلی رسوبات آبرفتی دشت خوی حاصل فعالیت رودخانه‌های الندا و قطور است. رسوبات این دوره به دلیل منفصل بودن دانه‌ها و گسترش زیاد در سطح دشت و نواحی بستر رودخانه‌ها و مسیل‌ها از نظر هیدروژئولوژی دارای اهمیت فراوان هستند. جنس غالب از ذرات شن و ماسه و رس تشکیل شده است بخشی از این ترانس‌ها قدیمی هستند و ذرات توسط خمیری از رس به هم متصل شده‌اند و از نفوذپذیری آنها کاسته شده است. ترانس‌های جدید که از دانه‌های شن و ماسه تشکیل شده و در مسیر رودخانه قرار دارند از دانه‌های منفصل ایجاد شده که دارای نفوذپذیری بسیار خوب هستند. با توجه به خطوط هم‌ارزش مقاومت عرضی، بیشترین مقاومت عرضی در محدوده دشت در ورودی رودخانه الندا و قطور اتفاق می‌افتد. این نشانگر بیشترین رسوبات دانه درشت و همچنین ستبرای اشباع آبخوان در این مناطق است. بالا بودن میزان مقاومت ویژه ظاهری در منتهی‌الیه جنوب باختر دشت و پایین بودن مقاومت عرضی در همین ناحیه ناشی از پایین بودن سطح آب‌زیرزمینی و خشک بودن بخش زیادی از آبخوان در این منطقه است. با توجه به اطلاعات حاصل از مطالعات ژئوفیزیک، لوگ حفاری چاه‌ها و اطلاعات زمین‌شناسی، آبخوان اصلی در محدوده مطالعاتی در رسوبات آبرفتی جدید (دوران چهارم) تشکیل شده است (مشاور یکم، ۱۳۸۸). کمترین ستبرای آبرفت در نواحی حاشیه‌ای دشت کمتر از ۵۰ متر و بیشترین ستبرای رسوبات منفصل در این محدوده بیش از ۲۰۰ متر است. سنگ کف در تمام دشت از نوع مارن و کنگلومرا است که در ناحیه شمالی میزان مارن و در ناحیه جنوبی میزان کنگلومرا بیشتر است. در بخش باختر دشت آبرفت در سوی جریان و ژرفای یکنواخت نبوده و لایه‌های رسی و سیلتی دانه ریز به وجود آمده سبب جداسدن سفره آب‌زیرزمینی گشته که منجر به تشکیل سفره‌های نیمه‌محصور در دشت شده است، در صورتی که در بخش شمالی و شمال باختری دشت وضعیت آبرفت و ژرفا تقریباً یکنواخت و لایه‌های ریزدانه که سبب جدایش سفره آب‌زیرزمینی شده باشد، وجود ندارد. گسترش سفره‌های تحت فشار و نیمه تحت فشار به‌صورت ناپیوسته و موضعی در بخش‌های باختری و مرکزی دشت و سفره‌های آوار را در همه نقاط می‌توان دید. سوی جریان آب‌زیرزمینی به‌طور کلی از جنوب باختر به شمال خاور دشت است (مهاباد قدس، ۱۳۶۴).

۵- بحث

به ترتیب برای ترکیبات $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ و $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ را $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ نشان می‌دهد که روند تغییر شاخص اشباع برای این دو ترکیب نیز مشابه هستند و تقریباً از مناطق تغذیه به سوی مناطق تخلیه آب زیرزمینی افزایشی است. با توجه به این مدل مفهومی می‌توان گفت آرسنیک تحت شرایط قلیایی و از فازهای کانی‌شناسی دارای هیدروکسیدهای آهن و کلسیم موجود در رسوبات به آب‌های منطقه وارد شده است.

باتوجه به پراکندگی نمونه‌های برداشته شده در دشت مورد مطالعه، از میان روش‌های مختلف پهنه‌بندی، روش درون‌یابی وارون (IDW) برای نشان دادن نمایش پراکندگی مکانی امتیاز فاکتوری مؤلفه‌های موجود استفاده شده است. همان‌گونه که در شکل ۷ ملاحظه شد، نواحی خاوری و بیشتر نواحی جنوب خاوری دشت نسبت به عامل اول مقادیر مثبت نشان می‌دهند، بخش خاوری (منطقه ولدیان) دارای مقادیر بسیار بالایی از این عامل است.

۵-۱. منشأ آرسنیک

در بسیاری از نقاط کره زمین، آلودگی ناشی از آرسنیک را می‌توان به فعالیت‌های بشر مربوط دانست، این در حالی است که منبع اصلی آلودگی آب شرب سفره‌های آب زیرزمینی در سراسر کره زمین، آرسنیک طبیعی است (G'Mez & Lillo., 2006). از آنجایی که در این ناحیه فعالیت صنعتی و نیز استفاده بی‌رویه از کودهای شیمیایی و آفت‌کش‌ها دیده نشده است، احتمال می‌رود منشأ آرسنیک موجود در آب زیرزمینی چاه‌های ژرف، زمین‌زاد و مربوط به زمین‌شناسی، سنگ‌های موجود و رسوبات حاصل از فرسایش این سنگ‌ها باشد. در سرتاسر کره زمین آرسنیک از طریق منابع طبیعی همچون سنگ بستر وارد آب‌های زیرزمینی می‌شود (Onishi, 1969). با توجه به عناصر موجود در عامل اول (جدول ۲ و شکل ۷)، می‌توان تأثیر انحلال کانی‌های موجود در سازندهای میوسن (دارای مارن، شیل و ماسه و کنگلومرای قرمز) و پلیوسن (دارای کنگلومرای با میان‌لایه‌های مارن و ماسه) را بر آب زیرزمینی این ناحیه ملاحظه کرد. احتمالاً واکنش‌های کانه‌های موجود در این سازندها و رسوبات از جمله پیریت و آرسنوپیریت سبب آزاد شدن آرسنیک به سفره آب زیرزمینی می‌شود.

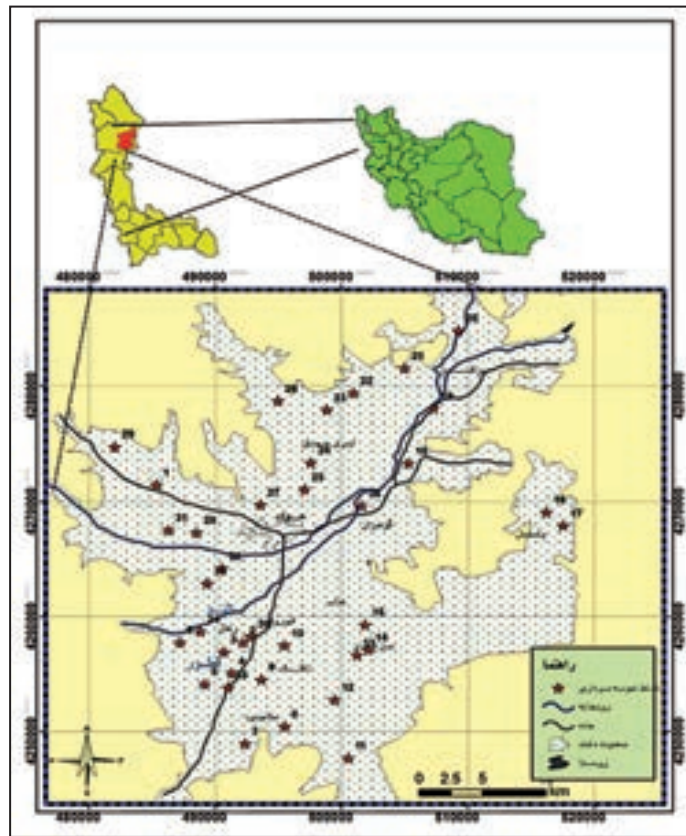
۶- نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از تجزیه شیمیایی ۳۶ نمونه آب از چاه‌های ژرف دشت خوی نشان می‌دهد، که در برخی از مناطق این دشت مقادیر عنصر آرسنیک بیشتر از استاندارد جهانی تعیین شده برای آب شرب است. نقشه پراکندگی مقادیر آرسنیک نشان می‌دهد که نقاط مرکزی و خاوری دشت دارای مقادیر بالاتری نسبت به دیگر بخش‌های دشت هستند. با محاسبات آماری صورت گرفته و تعیین ضریب همبستگی میان آرسنیک و دیگر املاح، دیده شد که آرسنیک همبستگی مثبتی با آهن (۰/۷۷)، مس (۰/۶۱)، سدیم (۰/۹)، کلر (۰/۸۹)، سولفات (۰/۶۵) و EC (۰/۸۳) دارد. نتایج به‌دست آمده از تحلیل خوشه‌ای نمونه‌ها نیز مؤید این عامل است که نمونه‌هایی که دارای مقادیر بالای آرسنیک هستند در یک گروه قرار می‌گیرند. بیشترین ضریب اشباع‌شدگی آرسنیک به ترتیب برای ترکیبات $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ و $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ نشان می‌دهد که از نمونه‌های باختری و شمال باختری به سوی خاور روند یکسانی (افزایشی) نشان می‌دهند. روش تجزیه عامل‌ها نشان داد که آرسنیک با عناصر و یون‌های کلر، سدیم، سولفات، پتاسیم، آهن و مس و EC عامل اصلی مؤثر بر هیدروشیمی دشت است. با توجه به نتایج حاصل از تجزیه فاکتوری و دیده نشدن فعالیت‌های صنعتی می‌توان گفت منشأ آرسنیک منطقه زمین‌زاد است و مربوط به عوامل زمین‌شناسی، سنگ‌ها و رسوبات حاصل از فرسایش این سنگ‌هاست. با این وجود می‌توان تأثیر انحلال کانی‌های موجود در سازندهای میوسن (مارن، شیل و ماسه و کنگلومرای قرمز) و پلیوسن (کنگلومرای با میان‌لایه‌های مارن و ماسه) را بر آب زیرزمینی این ناحیه ملاحظه کرد.

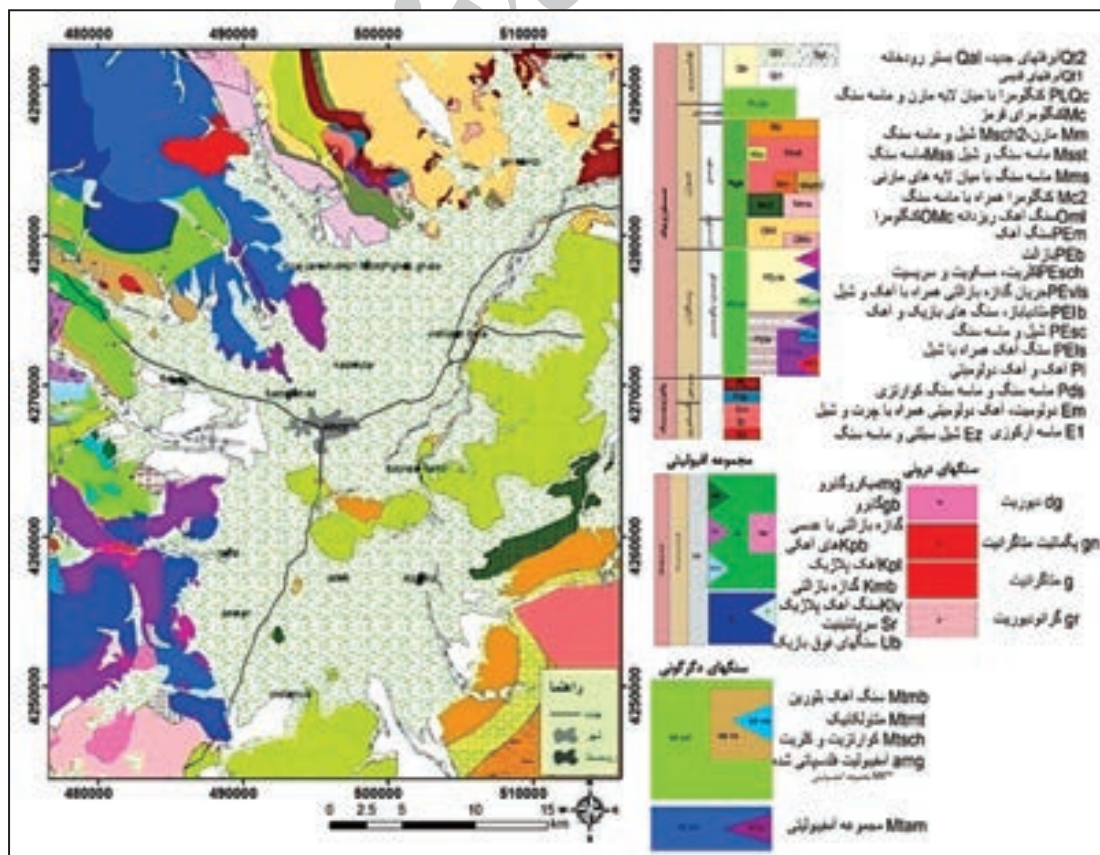
در این مطالعه از روش همبستگی پیرسون توسط نرم‌افزار آماری SPSS. V16، ضریب همبستگی داده‌ها محاسبه شد. جدول ۳ ماتریس همبستگی داده‌ها را نشان می‌دهد (داده‌های با همبستگی بالای ۰/۶ با رنگ متفاوت نشان داده شده‌اند). ملاحظه شد که آرسنیک همبستگی مثبتی با آهن (۰/۷۷)، مس (۰/۶۱)، سدیم (۰/۹)، کلر (۰/۸۹)، سولفات (۰/۶۵) و EC (۰/۸۳) دارد. همبستگی بالای آرسنیک با آهن و مس نشان دهنده تأثیر بالای اکسیدها و هیدروکسیدهای این عناصر در جذب آرسنیک در رسوبات و همراه بودن آنها را در رسوبات و به تبع آن در آب است. احیای هیدرواکسید آهن به‌عنوان سازوکار اصلی تحرک آرسنیک در آب زیرزمینی در حد گسترده‌ای در منابع علمی معتبر مورد پذیرش قرار گرفته است، به‌گونه‌ای که یکی از عوامل مهم در تحرک آرسنیک در آب زیرزمینی آبخوان‌های آبرفتی دلتای رودخانه‌های گنگ-براهماپوترا و ماگنا در بنگلادش شناخته شده است (Bhattacharya et al., 1997 & 2001; Ahmed et al., 1998 & 2004; McArthur et al., 2001; Routh et al., 2000; Nicson et al., 2000; Anwar et al., 2003; Dowling et al., 2002). اکسیدهای آهن می‌تواند آرسنیک را در محیط قلیایی آزاد کند، مانند آنچه در برخی از سنگ‌های آتشفشانی فلیسیک و آبخوان‌های قلیایی ایالات متحده عربی یافت می‌شود (مهرابی و همکاران، ۱۳۸۷). آهن و آرسنیک در محیط‌های کاهشی سولفات با تشکیل سولفید، جذب می‌شوند (O'Day et al., 2004). پس این گفته نیز می‌تواند همبستگی این دو عنصر را نشان دهد.

افزایش در pH، غلظت آرسنیک محلول در آب را افزایش می‌دهد. در محیط اکسیدان با pH بالای ۴/۰۹ اکسید آهن به صورت کلوییدال می‌تواند مقداری از آرسنیک را جذب کند. بنابراین انتظار می‌رود با افزایش pH غلظت آرسنیک حل شده افزایش یابد و آرسنیک به صورت محلول در آب درآید (مهرابی و همکاران، ۱۳۸۷). در فاکتور یک، ارتباط قوی میان یون‌های کلر، سدیم، پتاسیم، سولفات، آهن، آرسنیک، مس و هدایت الکتریکی، نشان دهنده تعامل زیاد آب/سنگ در منطقه مورد مطالعه است و می‌توان افزایش این یون‌ها را تأثیر سازندهای زمین‌شناسی و کانی‌های آهن و آرسنیک‌دار دانست. فاکتور دوم به دلیل ارتباط یون‌های منیزیم و بی‌کربنات را می‌توان نتیجه مینرالیزاسیون و فرسایش کانی‌های منیزیم‌دار دانست. تأثیر منفی اسیدیته در فاکتور دو نشان می‌دهد که کاهش pH در راستای افزایش یون‌های منیزیم و بی‌کربنات و فلوراید در آب است. متغیرهای فاکتور سوم نشان‌دهنده تأثیر فعالیت‌های کشاورزی و استفاده از کودهای شیمیایی نترات‌دار به‌ویژه در فصول کم‌آبی است. متغیرهای موجود در فاکتورهای اول و دوم با توجه به منشأ این متغیرها، نشان دهنده روند کلی (یا طبیعی) آب زیرزمینی و تأثیر سازندهای زمین‌شناسی بر آن هستند که به این فاکتورها زمین‌زاد (Geogenic) گفته می‌شود. متغیرهای مؤثر در فاکتور سه نشان دهنده تأثیر فعالیت‌های انسانی و یا کشاورزی است که فاکتور انسان‌زاد (Anthropogenic) گفته می‌شود (ندیری و اصغری مقدم، ۱۳۸۹). بر این پایه روند افزایش یون‌های آهن، آرسنیک و مس در راستای افزایش یون‌های سدیم، کلر، پتاسیم، سولفات و افزایش هدایت الکتریکی است. آن به این معنی است که بر پایه فاکتور اول که موثرترین عامل در هیدروشیمی منطقه مطالعاتی است، افزایش یون‌های سدیم، پتاسیم، کلر، سولفات و هدایت الکتریکی سبب افزایش در مقادیر آهن، آرسنیک و مس می‌شود.

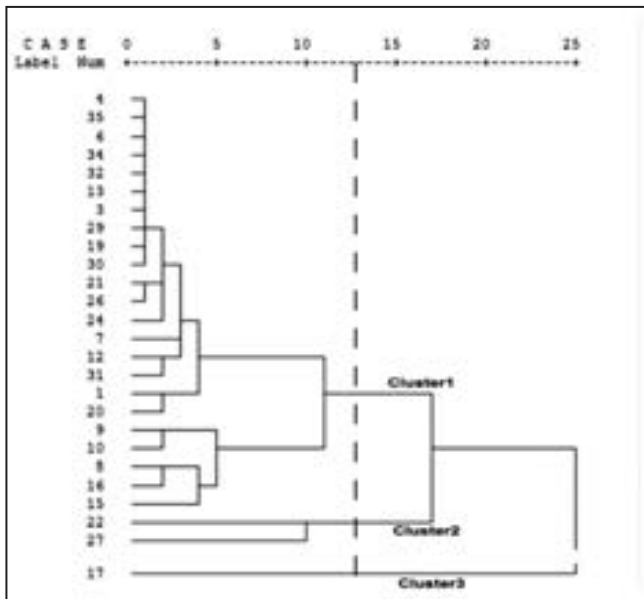
با استفاده از نرم‌افزار Phreeqc و پس از وارد کردن داده‌ها (نمونه‌هایی که دارای آرسنیک بالاتر از حد استاندارد جهانی بودند)، خروجی داده‌ها (شکل ۶) نشان داد که اشباع‌شدگی (SI) کانی‌های دارای آرسنیک، با وجود بالا بودن میزان آرسنیک در نمونه‌ها، بسیار پایین و تحت اشباع است. این امر نشان دهنده انحلال‌پذیری بالای ترکیبات آرسنیک‌دار در آب است (جلالی، ۱۳۹۰). بیشترین اشباع‌شدگی آرسنیک



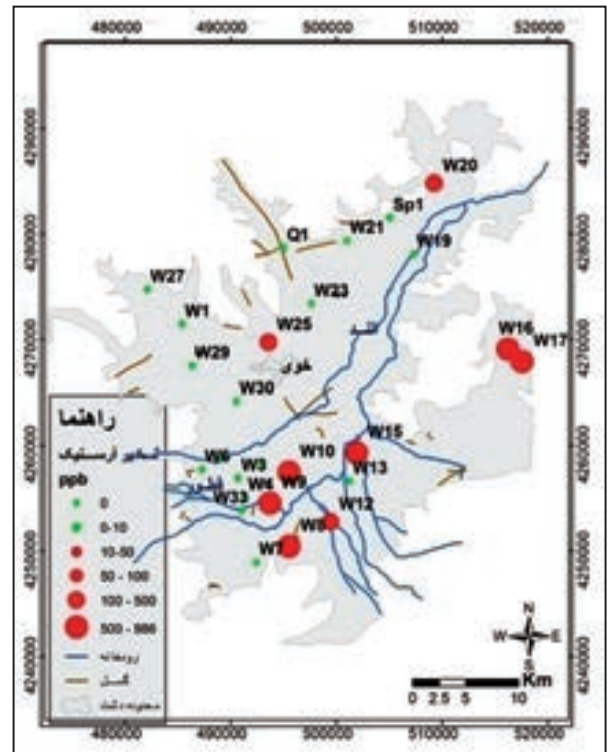
شکل ۱- موقعیت جغرافیایی و ایستگاه‌های نمونه‌برداری دشت خوی.



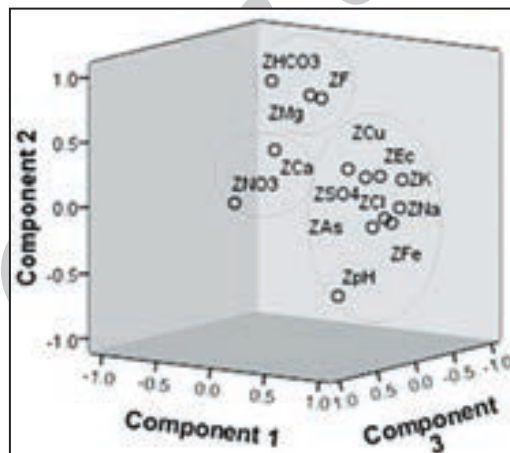
شکل ۲- نقشه زمین‌شناسی منطقه مورد مطالعه (برگرفته از نقشه زمین‌شناسی خوی و تسوج).



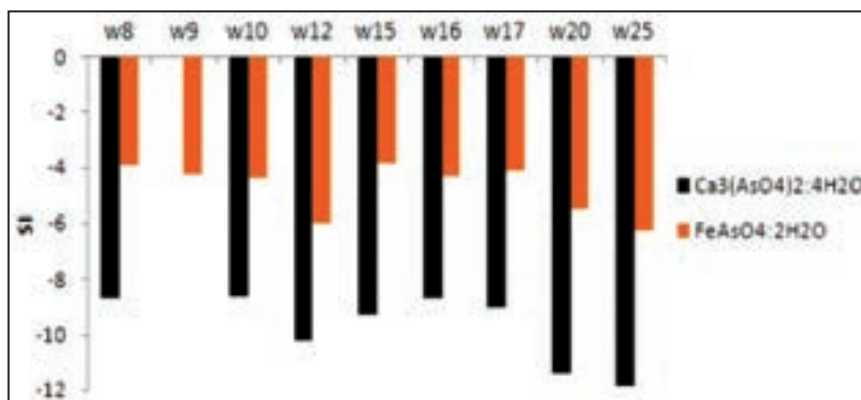
شکل ۴- دندروگرام حاصل از تجزیه خوشه‌ای نمونه‌های آب‌زیرزمینی منطقه مورد نظر.



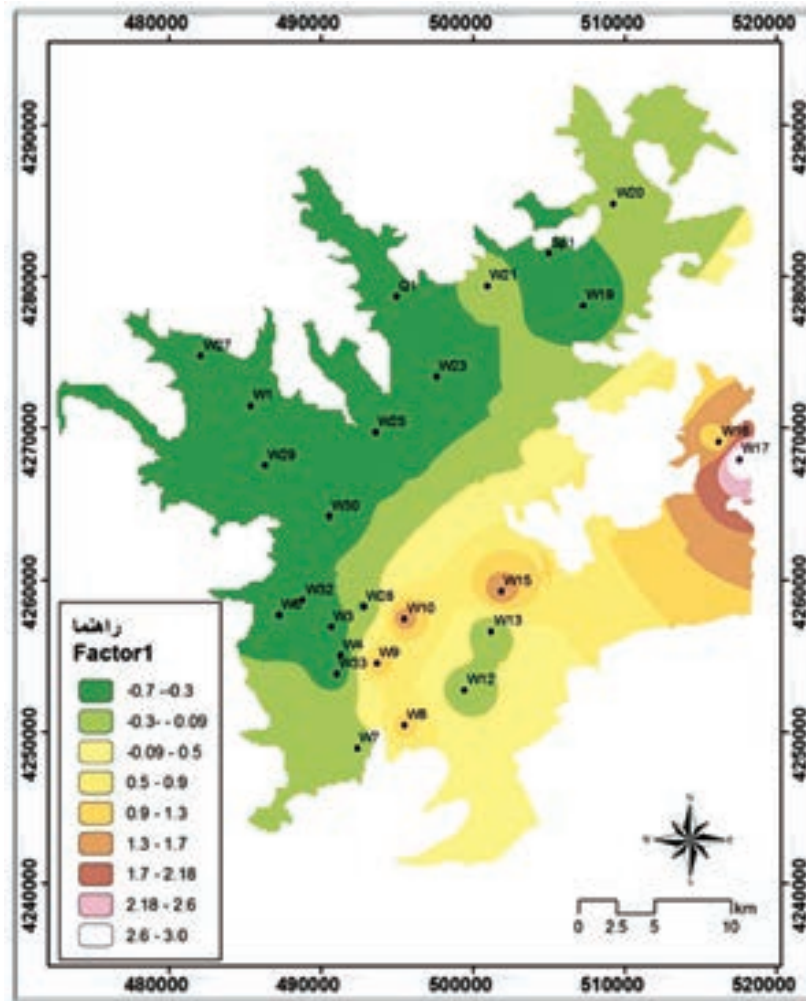
شکل ۳- نقشه پراکنده‌گی مقادیر آرسنیک دشت خوی.



شکل ۵- نمایش عامل‌ها پس از چرخش عوامل.



شکل ۶- نمودار اشباع‌شدگی عنصر آرسنیک.



شکل ۷- پهنه‌بندی عناصر موجود در فاکتور اول.

جدول ۱- ویژگی‌های آماری داده‌های حاصل از تجزیه شیمیایی نمونه‌ها.

| پارامترها | واحد | مینیمم | ماکزیمم | میان | ضریب تغییرات |
|------------------|---------|--------|---------|---------|--------------|
| Ca | meq/l | 1.68 | 13.60 | 4.59 | 2.72 |
| Mg | meq/l | 0.16 | 19.20 | 5.38 | 4.36 |
| HCO ₃ | meq/l | 3.52 | 30.00 | 8.52 | 6.22 |
| Cl | meq/l | 0.11 | 44.63 | 6.10 | 10.86 |
| Na | meq/l | 0.64 | 39.42 | 6.85 | 9.43 |
| SO ₄ | meq/l | 0.81 | 14.75 | 3.15 | 3.16 |
| CO ₃ | meq/l | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| NO ₃ | meq/l | 0.01 | 0.46 | 0.08 | 0.08 |
| K | meq/l | 0.02 | 0.67 | 0.13 | 0.14 |
| F | meq/l | 0.01 | 0.189 | 0.04 | 0.02 |
| As | ppb | 0.00 | 986.26 | 182.94 | 319.56 |
| Cu | ppb | 0.00 | 10.529 | 4.023 | 3.69 |
| Fe | ppm | 0.06 | 4.691 | 0.83 | 1.18 |
| EC | μmoh/cm | 520 | 6000 | 1507.90 | 1275.02 |
| pH | - | 6.34 | 7.91 | 7.37 | 0.41 |

جدول ۲- نتایج حاصل از تجزیه عوامل (نتایج پس از چرخش واریمکس).

| متغیر | فاکتور ۱ | فاکتور ۲ | فاکتور ۳ |
|------------------|--------------|--------------|--------------|
| Ca | 0.318 | 0.53 | 0.716 |
| Mg | 0.305 | 0.881 | 0.232 |
| HCO ₃ | -0.12 | 0.936 | 0.131 |
| Cl | 0.979 | -0.06 | 0.119 |
| Na | 0.976 | 0.046 | 0.009 |
| SO ₄ | 0.816 | 0.297 | 0.231 |
| NO ₃ | 0.098 | 0.128 | 0.931 |
| K | 0.831 | 0.215 | -0.23 |
| F | 0.205 | 0.806 | -0.06 |
| EC | 0.919 | 0.31 | 0.187 |
| pH | 0.046 | -0.79 | -0.507 |
| As | 0.886 | -0.08 | 0.24 |
| Cu | 0.606 | 0.331 | 0.162 |
| Fe | 0.854 | -0.05 | 0.035 |

جدول ۳- جدول ماتریس ضرایب همبستگی بین عناصر (همبستگی پیرسون).

| | Ca | Mg | HCO ₃ | Cl | Na | SO ₄ | NO ₃ | K | F | Ec | pH | As | Cu | Fe |
|------------------|--------------|--------------|------------------|-------------|-------------|-----------------|-----------------|-------------|-------|-------------|-------|-------------|------|------|
| Ca | 1.00 | | | | | | | | | | | | | |
| Mg | 0.70 | 1.00 | | | | | | | | | | | | |
| HCO ₃ | 0.58 | 0.82 | 1.00 | | | | | | | | | | | |
| Cl | 0.37 | 0.26 | -0.15 | 1.00 | | | | | | | | | | |
| Na | 0.34 | 0.31 | -0.05 | 0.98 | 1.00 | | | | | | | | | |
| SO ₄ | 0.60 | 0.59 | 0.11 | 0.80 | 0.77 | 1.00 | | | | | | | | |
| NO ₃ | 0.71 | 0.38 | 0.16 | 0.19 | 0.10 | 0.39 | 1.00 | | | | | | | |
| K | 0.28 | 0.37 | 0.04 | 0.76 | 0.78 | 0.76 | -0.08 | 1.00 | | | | | | |
| F | 0.35 | 0.75 | 0.61 | 0.16 | 0.25 | 0.48 | 0.21 | 0.29 | 1.00 | | | | | |
| Ec | 0.61 | 0.59 | 0.22 | 0.93 | 0.94 | 0.88 | 0.28 | 0.78 | 0.41 | 1.00 | | | | |
| pH | -0.78 | -0.75 | -0.83 | 0.03 | -0.01 | -0.26 | -0.51 | -0.03 | -0.52 | -0.30 | 1.00 | | | |
| As | 0.36 | 0.28 | -0.09 | 0.90 | 0.89 | 0.65 | 0.28 | 0.54 | 0.12 | 0.83 | -0.01 | 1.00 | | |
| Cu | 0.43 | 0.49 | 0.31 | 0.58 | 0.61 | 0.47 | 0.18 | 0.44 | 0.25 | 0.66 | -0.35 | 0.61 | 1.00 | |
| Fe | 0.26 | 0.25 | -0.12 | 0.79 | 0.77 | 0.66 | 0.09 | 0.66 | 0.12 | 0.73 | -0.00 | 0.77 | 0.46 | 1.00 |

کتابنگاری

اصغری مقدم، الف.، ۱۳۸۹- اصول شناخت آبهای زیرزمینی، انتشارات دانشگاه تبریز، ۳۶۸ ص.

آقای، ح.، ۱۳۸۸- بررسی هیدروشیمی محدوده غرب هشتگرد با تأکید بر آنومالی‌های احتمالی آرسنیک در منطقه، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه تبریز، دانشکده علوم طبیعی.

جلالی، ل.، ۱۳۹۰- بررسی کمی و کیفی منابع آب‌زیرزمینی آبخوان دشت خوی، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه تبریز، دانشکده علوم طبیعی.

مشاور یکم، مهندسین مشاور، ۱۳۸۸- مطالعات به تعادل رساندن بیلان آب زیرزمینی دشت خوی، مطالعات تکمیلی آب‌های زیرزمینی.

مهاب‌قدس، مهندسین مشاور، ۱۳۶۴- طرح مطالعات مکان‌یابی رودخانه‌های مرزی ایران- ترکیه، مطالعات آب‌های زیرزمینی دشت خوی، جلد بیست و سوم.

مهرابی، ب.، پیروان، ح. و رزازی بروجنی، خ.، ۱۳۸۷- آلودگی آرسنیک در منابع آب شهرستان هشتگرد، دوازدهمین همایش انجمن زمین شناسی ایران، اهواز- شرکت ملی مناطق نفت‌خیز جنوب.

نبوی، م. ح.، ۱۳۵۵- دیباچه‌ای بر زمین‌شناسی ایران، علوم‌زمین.

ندیری، ع. و اصغری مقدم، الف.، ۱۳۸۹- استفاده از روش‌های آماری چند متغیره در مطالعه فرایندهای هیدروشیمیایی آبخوان‌ها: مطالعه موردی دشت تسوج، چهاردهمین همایش انجمن زمین‌شناسی، دانشگاه ارومیه.

نقشه زمین‌شناسی تسوج، مقیاس ۱:۱۰۰۰۰۰، سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور.

نقشه زمین‌شناسی خوی، مقیاس ۱:۱۰۰۰۰۰، سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور.

References

- Ahmed, K. M., Bhattacharya, P., Hasan, M. A., Akhter, S. H., Alam, S. M. M., Bhuyian, M. A. H., Imam, M. B., Khan, A. A. & Sracek, O., 2004- Arsenic enrichment in groundwater of the alluvial aquifers in Bangladesh: an overview, *Appl. Geochem.*, 19, 181–200.
- Ahmed, K. M., Imam, M. B., Akhter, S. H., Hasan, M. A., Alam, M. M., Chowdhury, S. Q., Burgess, W. G., Nickson, R., McArthur, J. M., Hasan, M. K., Ravenscroft, P. & Rahman, M. M., 1998- Mechanism of arsenic release to groundwater: geochemical and mineralogical evidence.
- Anawar, H. M., Akai, J., Komaki, K., Terao, H., Yoshioka, T., Ishizuka, T., Safiullah, S. & Kato, K., 2003- Geochemical occurrence of arsenic in groundwater of Bangladesh: sources and mobilization processes. *J. Geochem. Explor.* 77, 109–131.
- Bhattacharya, P., Chatterjee, D. & Jacks, G., 1997- Occurrence of arsenic-contaminated groundwater in alluvial aquifers from delta plains, eastern india: options for safe drinking water supply. *J. Water Resour. Dev.* 13, 79–92.
- Bhattacharya, P., Jacks, G., Jana, J., Sracek, A., Gustafsson, J. P. & Chatterjee, D., 2001- Geochemistry of the Holocene Alluvial sediments of Bengal Delta Plain from West Bengal, India: implications on arsenic contamination in groundwater. In: Jacks G., Bhattacharya P., Khan A.A. (Eds.), *Groundwater Arsenic Contamination in the Bengal Delta Plain of Bangladesh*. KTHSpecial Publication. TRITA-AMI Report 3084, pp. 21–40.
- Croal, L. R., Gralink, A., Malasarn, D. & Newman, K., 2004- The genetics of Geochemistry, *Annual Review of Genetics*, California Institute of Technology, 38: 175-202.
- Dowling, C. B., Poreda, R. J., Basu, A. R. & Peters, S. L., 2002- Geochemical study of arsenic release mechanisms in the Bengal Basin groundwater. *Water Resour. Res.* 38, 1173–1190.
- Fetter, C. W., 2001- *Applied hydrogeology*. 4th ed., Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ 07458
- Freeze, R. A. & Cherry, J. A., 1979- *Ground Water*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 691P.
- G' Mez, J. J. & Lillo, J. S. B., 2006- Naturally occurring arsenic in groundwater and identification of the geochemical sources in the Duero Cenozoic Basin, Spain and identification of the geochemical sources in the Duero Cenozoic Basin. *Spain Environ Geol* 50:1151–1170.
- Garcia-Sanchez, A. & Alvarez-Ayuso, E., 2003- Arsenic in soils and waters and its relation to geology and mining activities (Salamanca Province, Spain), *J Geochem Explor*, 80, 69–79.
- Gustafsson, J. P. & Jacks, G., 1995- Arsenic geochemistry in forest soil profiles as revealed by soil phase studies, *Appl Geochem* 10:307–315 p.
- McArthur, J. M., Ravenscroft, P., Safiullah, S. & Thirlwall, M. F., 2001- Arsenic in groundwater: testing pollution mechanism for sedimentary aquifers in Bangladesh. *Water Resour. Res.* 37, 109–117.
- Nickson, R. T., McArthur, J. M., Ravenscroft, P., Burgess, W. G. & Ahmed, K. M., 2000- Mechanism of arsenic release to groundwater, Bangladesh and West Bengal. *Appl. Geochem.* 15, 403–413.
- O'Day, P. A., Vlassopoulos, D., Root, R. & Rivera, N., 2004- The influenced sulfur and iron on dissolved arsenic concentrations in the shallow subsurface under changing redox conditions. *J PNAS* 101:13703–13708.
- Onishi, H., 1969- Arsenic. In: KH. Wedephol (ed). *Handbook of geochemistry*. Arsenic, Springer- verlag.
- Pierce, M. L. & Moore, C. B., 1982- Adsorption of arsenide and arsenate on amorphous iron oxyhydroxides, *Water Res* 16:1247–1253 p.
- Routh, J., Bhattacharya, P., Jacks, G., Ahmed, K. M., Khan, A. A. & Rahman, M. M., 2000- Arsenic geochemistry of Tala groundwater and sediments from Satkhira District, Bangladesh. *Eos Trans Am. Geophys. Union* 81, 550.
- Smedley, P. L. & Kinniburgh, D. G., 2002- A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural water. *Appl. Geochem.*, 17(5):517–568.
- WHO, 2004- *Guidelines for drinking water quality*, 3rd ed., World Health Organization, Geneva.bnb.

Investigation of Arsenic Anomalies and Its Probable Origin in Groundwater of Khoy Plain

A. Asghari Moghaddam ^{1*} & L. Jalali ²

¹ Professor, Department of Geology, Faculty of Natural Sciences, University Of Tabriz, Tabriz, Iran

² M.Sc. Student, Department of Geology, Faculty of Natural Sciences, University Of Tabriz, Tabriz, Iran

Received: 2012 June 20

Accepted: 2012 December 16

Abstract

The Khoy Plain is located in the north of West Azarbaijan province, northwest of Iran. The study area has a cold and arid climate with the annual mean precipitation of about 344 mm. The purpose of this study is evaluating of hydrochemical properties of groundwater and determination of arsenic contamination at this plain. According to the hydrochemical analysis of 36 collected groundwater samples, in some zones of the area, arsenic contamination is exceed the world health organization (WHO) standard for drinking water. The arsenic concentrations of the water samples were increased in the east and southeast part of the study area. Based on the cluster analysis, the samples were posed in three clusters. Each of the clusters divided into subgroups based on heavy metals contain such as arsenic and iron. There is a positive correlation relationship between arsenic and iron, copper, sodium, chlorine, sulfate and EC. The high correlation of arsenic with iron and copper show the high impact of oxides and hydroxides of these elements in absorbing and accompanying in the sediments and consequently in the groundwater. The most saturation indices of arsenic were for $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ compounds, showing that change of saturation indices for these two compounds is similar and increasing from recharge to discharge area. Based on factor analysis method, three main effective factors were distinguished on hydrochemistry of the study area. In the first factor, chlorine, sodium, potassium, arsenic, copper, iron and electrical conductivity are effective elements, which have geogenic origin. Consequently, the origin of arsenic can be geogenic that is related to geological factors, rocks and sediments that come from alteration of geological formations. Therefore, dissolution of minerals from the Miocene deposits such as marl, shale, sandstone and red conglomerate and the Pliocene conglomerate, and interbedded marl and sandstone are the effective sources of arsenic in the aquifer.

Keywords: Khoy Plain, Groundwater, Hydrochemistry, Arsenic, Factor Analysis and Geogenic.

For Persian Version see pages 147 to 154

*Corresponding author: A. Asghari Moghaddam; E-mail: Moghaddam@tabrizu.ac.ir