

منشا آرسنیک و چگونگی آزادسازی آن در منابع آب زیرزمینی دشت چهاردولی، استان کردستان

شیرین صفری^۱، اصغر اصغری مقدم^۲، عطالله ندیری^۳ و کمال سیاه چشم^۳

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه علوم زمین، دانشکده علوم طبیعی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

^۲ استاد، گروه علوم زمین، دانشکده علوم طبیعی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

^۳ استادیار، گروه علوم زمین، دانشکده علوم طبیعی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۰۲/۳۰ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۰۹/۱۵

چکیده

آرسنیک به عنوان یکی از سمی ترین و خطرناک ترین مواد محلول در آب های طبیعی شناخته شده است و در درازمدت اثرات سوء بر سلامت انسان دارد. آلودگی منابع آب به آرسنیک در بیشتر نقاط جهان و ایران به ویژه در استان کردستان در باختر کشور گزارش شده است. هدف از انجام این پژوهش تعیین منشأ آرسنیک و چگونگی آزادسازی آن در منابع آب زیرزمینی دشت چهاردولی است. در این دشت منابع آب زیرزمینی بیشتر آب مورد نیاز برای آشامیدن، کشاورزی و صنعت را تأمین می کند. بدین منظور از منابع آب زیرزمینی این دشت ۳۱ نمونه آب گردآوری و یون های اصلی و فرعی آن در آزمایشگاه هیدرولوژی گروه علوم زمین دانشگاه تبریز و عناصر کمیاب در آزمایشگاه آب فاضلاب کردستان تجزیه شد. نتایج حاصل، نشان از غلظت بالای آرسنیک در آب منطقه دارد؛ به گونه ای که بالاترین غلظت به مقدار ۲۷۰ میکروگرم بر لیتر مربوط به چاه کشاورزی در شمال باختری منطقه و منابع آب بخش دلبران است. بر پایه نتایج به دست آمده از روش های چندمتغیره و گرافیکی و با توجه به همبستگی معنی دار آرسنیک با کاتیون های اصلی (سدیم، پتاسیم) و سیلیس می توان منشأ آرسنیک را زمین زاد و از سنگ های آتشفشانی دانست که آلاینده های شهری و عوامل انسانی تأثیر چندانی در آن نداشته است. چگونگی آزادسازی آرسنیک را می توان به جذب رقابتی سیلیس محلول با آرسنیک برای جذب شدن در مکان های جذب مانند اکسیدهای آهن، آلومینیم و منگنز نسبت داد.

کلیدواژه ها: آب های زیرزمینی، آرسنیک، آلودگی، دشت چهاردولی، کردستان.

*نویسنده مسئول: اصغر اصغری مقدم

E-mail: moghaddam@tabrizu.ac.ir

۱- پیش نوشتار

در پوسته زمین که در نتیجه فرسایش فیزیکی یا شیمیایی، به محیط زیست رها می شود. این آزادسازی آرسنیک به واسطه فعالیت های انسانی نیست و زمین زاد نامیده می شود. (۲) حاصل دستکاری بشر در طبیعت که شامل فعالیت های مستقیم و غیرمستقیم انسان هاست و انسان زاد نامیده می شود (Bundschuh et al., 2011; Smedley & Kinniburgh, 2002). انسان افزون بر قرارگیری در معرض آرسنیک، از راه مصرف مستقیم آب آشامیدنی، از راه های مختلف دیگری نیز در معرض آن قرار می گیرد. از جمله این راه ها هوا و تنفس است که می تواند ناشی از عوامل انسانی مانند سوخت های فسیلی و عوامل زمین زاد مانند آتشفشان ها باشد. آرسنیک به طور غیر مستقیم از راه فراورده های دامی که از آب و غذای آلوده تغذیه می کنند، پخت و پز غذاها با آب دارای آرسنیک و انواع محصولات زراعی و سبزیجات می تواند وارد زنجیره غذایی انسان شود (Das et al., 2004; Chatterjee et al., 2010; Samal et al., 2011). برای حفاظت در برابر سمیت این ماده، سازمان جهانی بهداشت و بسیاری از مؤسسات قانون گذار بین المللی، ۰/۰۱ میلی گرم در لیتر را برای بیشینه مجاز غلظت آرسنیک در آب پیشنهاد داده اند (WHO, 2004). آرسنیک به صورت معدنی بسیار سمی تر از آرسنیک آلی است. از دید سم شناسی فرم های غیر آلی و محلول آرسنیک حدود ۱۰۰ برابر سمی تر از ترکیبات آلی یا غیر محلول هستند. آرسنیک سه ظرفیتی As(III) حدود ۶۰ برابر سمی تر از آرسنیک پنج ظرفیتی As(V) موجود در مناطق اکسیدان است (Kim et al., 2002; Croal et al., 2004). قرار گرفتن مزمن در معرض آرسنیک غیر آلی سبب اختلالات سامانه های زیستی مختلف از جمله دستگاه گوارش، دستگاه تنفسی، دستگاه قلبی عروقی، دستگاه خون ساز، دستگاه غدد درون ریز، دستگاه کلیوی، دستگاه عصبی و دستگاه تناسلی و در پایان سبب سرطان می شود (Mandal et al., 1996; Maharjan et al., 2005). آلودگی آرسنیک در آب آشامیدنی، سلامت بیش از ۱۵۰ میلیون نفر را در سراسر جهان مانند آمریکای مرکزی (Bundschuh et al., 2009)، آمریکای جنوبی (Tassinari et al., 2008)، چین (Smedley et al., 2003; Ning et al., 2007) و ...

آب های زیرزمینی یکی از منابع مهم تأمین آب شیرین برای میلیون ها انسان در جهان هستند و آلوده شدن آنها تأثیرات عمده ای بر سلامت انسان ها، فعالیت صنایع، کشاورزی و محیط زیست دارد (Jousma et al., 1987). از دید هیدروشیمیایی یون های تشکیل دهنده منابع آبی را می توان در سه گروه کلی دسته بندی کرد: (۱) یون های اصلی با غلظت بیش از ۵ میلی گرم بر لیتر؛ (۲) یون های فرعی با غلظت ۰/۱ تا ۱ میلی گرم بر لیتر؛ (۳) یون های کمیاب با غلظت کمتر از ۰/۱ میلی گرم بر لیتر (Davis & De Wiest, 1966). از این میان مهم ترین مواد تشکیل دهنده آب و تأثیر گذارترین آنها بر سلامتی انسان، یون های فرعی و کمیاب هستند که بیشتر شامل فلزات سنگین و فلوراید و غیره هستند. با توجه به سمی بودن غلظت بالای عناصر کمیاب به تازگی مطالعات فراوانی روی این عناصر در منابع آبی صورت گرفته است (Manzoor et al., 2006; Bundschuh et al., 2010; Bian et al., 2012; Ormachea Muñoz et al., 2013). آرسنیک از دید ژئوشیمیایی همسان با آنتیموان و بیسموت است و در ذخایر سولفوری به صورت عنصر طبیعی و یا به صورت ارسنیدها، سولفیدها، سولفات ها و اکسیدها یافت می شود (Matera & Le Hecho, 2001). توزیع آرسنیک گسترده است و از دید فراوانی بیستمین رتبه را در پوسته زمین، چهاردهمین رتبه را در آب دریا و دوازدهمین رتبه را در بدن انسان دارد (Mandal & Suzuki, 2002). میانگین غلظت آرسنیک در پوسته زمین حدود ۲ ppm است (Wang & Mulligan, 2006). تجزیه شیمیایی سنگ ها موجب انحلال و تحرک آرسنیک به صورت نمک های اسیدی می شود. در شرایط اکسایش، ترکیبات آرسنیک پایدارند؛ در حالی که در شرایط کاهش و احیا آرسنیت ها در محیط حاکم هستند. غلظت آرسنیک در خاک ها، به طور کلی بیشتر از سنگ هاست. کمترین میزان تمرکز آرسنیک در خاک های ماسه ای و خاک هایی است که از گرانیت منشأ گرفته اند؛ در حالی که بیشترین میزان تمرکز آرسنیک در خاک های رسی با ماده آلی زیاد است (Yan-Chu, 1994). به طور چیره ۲ منبع بزرگ برای آرسنیک وجود دارد که از آنها وارد محیط زیست می شود: (۱) آرسنیک موجود

۲-۲. زمین‌شناسی

منطقه مورد مطالعه در بخش کوچکی از پهنه سندج-سیرجان جای دارد و دارای ویژگی‌های این پهنه مانند فعالیت‌های ماگمایی و دگرگونی سنگ‌ها در اثر حرکات زمین‌ساختی در پهنه‌های گسترده است. در اثر فعالیت‌های زمین‌ساختی، درهم آمیختگی سازندها به گونه‌ای است که گاهی موجب قطع ارتباط آنها با یکدیگر شده و به این موضوع در گزارش‌های سازمان زمین‌شناسی اشاره شده است. در این زمینه، گزارش زمین‌شناسی منطقه کبوترآهنگ به ۵ مرحله فعالیت ماگمایی در این منطقه اشاره می‌کند که به ترتیب به تریاس-ژوراسیک، کرتاسه زیرین، انوسن، الیگومیوسن و اوایل کواترنر نسبت داده‌اند. از ژوراسیک و کرتاسه، ریولیت و ریوداسیت موجود است که در بخش مرکزی ارتفاعات باختر چهاردولی رخنمون دارد. از انوسن توف سبزرنگ و آهک نومولیت‌دار در ارتفاعات خاوری چهاردولی در یک محدوده کوچک دیده می‌شود. از الیگومیوسن آتشفشانی‌ها و ماسه‌سنگ و کنگلومرا در یک پهنه گسترده در ارتفاعات شمال خاور منطقه دیده شد و آخرین مرحله ماگمایی مربوط به اوایل کواترنر و نتیجه آن بازالت‌هایی است که از خاور روستای وینسار تا جنوب روستای داش‌کسن ادامه دارد. با توجه به مطالب بالا و در یک نگاه کلی ارتفاعات پیرامون این منطقه بیشتر از سنگ‌های آذرین و دگرگونی پوشیده شده است (شکل ۲). در ارتفاعات حاشیه باختر و نیز در ارتفاعات جنوب خاوری دشت گسل‌هایی وجود دارد که در جهت‌های مختلف، موجب تخریب و فرسایش سنگ‌ها شده‌اند (آب منطقه‌ای استان کردستان، ۱۳۸۴).

۲-۳. هواشناسی

بر پایه داده‌های ایستگاه‌های هواشناسی دوسر و بلبان آباد، میزان بارش متوسط ماهانه برای دوره ده ساله (۱۳۸۱-۱۳۹۱) حدود ۳۳۲ میلی‌متر است. با توجه به داده‌ها، بیشترین میزان بارش منطقه در آبان ماه و کمترین آن در مرداد ماه است. میزان دمای متوسط ماهانه برای این دوره ده ساله در محدوده مطالعاتی برای گرم‌ترین ماه سال (مرداد) ۲۳ و برای سردترین ماه سال (دی) منفی ۲ درجه سانتی‌گراد است. با توجه به آمار ده ساله (۸۱-۹۱)، بیشترین رطوبت نسبی ۷۷٪ در بهمن ماه و کمترین مقدار آن ۳۵٪ در مرداد ماه است. میانگین تبخیر سالانه از سطح آزاد آب منطقه ۱۴۷۹ میلی‌متر تعیین شد. بر پایه سامانه رده‌بندی آمبرژه، منطقه مطالعاتی دارای شرایط اقلیمی خشک سرد است.

۲-۴. آب‌شناسی (هیدرولوژی)

منطقه چهاردولی در سرشاخه رودخانه تلوار جای گرفته است. مساحت حوضه آبریز چهاردولی ۹۵۸/۹۱ و دشت آن حدود ۳۸۶/۶۳ کیلومتر مربع است. مهم‌ترین منبع آب سطحی در محدوده مورد مطالعه (حوضه آبریز چهاردولی) رودخانه‌های دائمی و فصلی هستند که در این میان می‌توان رودخانه شورچای (چم‌شور) و سرشاخه‌های آن یعنی رودخانه‌های چم‌داش‌کسن، چم‌نارنجک، چم‌میهم و چم‌گلالی را نام برد. سوی عمومی جریان آب‌زیرزمینی از ارتفاعات خاور و باختر به سوی مرکز دشت و از مرکز دشت به سوی شمال باختری آن است و آب‌زیرزمینی در امتداد رودخانه چم‌شور از منطقه بیرون می‌رود. ستبرای آبرفت‌های مرکز دشت، پیرامون صندوق‌آباد حدود ۱۰۰ متر، پیرامون وینسار حدود ۱۳۰ متر، در روستای دزج حدود ۱۲۰ متر و در پیرامون روستای زنگ‌آباد حدود ۱۵۰ متر برآورد شده است. ژرفای برخورد به آب‌زیرزمینی در مرکز دشت ۵ تا ۱۰ متر، در حاشیه باختری آن در دره‌های گلالی ۳۰ متر و در حاشیه خاوری دشت، در همسایگی روستای وینسار حدود ۱۰ متر است. بر پایه نقشه تراز آب‌زیرزمینی در شهریور ماه ۸۷، شیب سطح آب‌زیرزمینی (گرا دیان هیدرولیک) در مقاطع ورودی آب‌زیرزمینی روبه‌روی دره گلالی ۲/۱۶، در دره پلوسرکان ۵/۵، در حاشیه خاوری دشت در پیرامون روستای نارنجک ۴/۸ و در حد فاصل روستای وینسار و آب‌باریک ۶/۷ در هزار است و در مقطع خروجی دشت، میان ۱ تا ۳ در هزار تغییر می‌کند (آب منطقه‌ای استان کردستان، ۱۳۸۴).

تهدید می‌کند. مطالعه جامعی که در سال ۲۰۱۳ در منطقه نادیا (در ساحل خاوری رودخانه Bhagirathi) صورت گرفت، آرسنیک مناطقی از باختر بنگال و هند را تحت پوشش قرار داد که میزان و شدت آلودگی آب‌های زیرزمینی و اثرات بهداشتی، پوستی و عصبی آن تعیین شد (Mahmudur et al., 2013). در ایران نیز آلودگی منابع آبی به آرسنیک در سال‌های گذشته به‌طور گسترده‌ای بررسی شده است. از این جمله می‌توان به بررسی مشکلات بهداشتی ناشی از آلودگی آرسنیک در منابع آبی بیجار با میزان آرسنیک بالاتر از استاندارد تعیین شده به وسیله WHO (مسافری و همکاران، ۱۳۸۴؛ مسافری و یونسین، ۱۳۸۵؛ Mosafery et al., 2008) و آلودگی آب منطقه کوهسرخ کاشمر (در شمال خراسان) به آرسنیک (بابایی و همکاران، ۱۳۸۷) بر شمرده. همچنین در شمال باختر ایران نیز وجود آرسنیک بالاتر از حد استاندارد جهانی در آبخوان دشت خوی توسط اصغری مقدم و جلالی (۱۳۹۳)، در منابع آب منطقه هشتگرد توسط ندیری و همکاران (۱۳۹۰) و در آب زیرزمینی آبخوان‌های دشت تبریز توسط اصغری مقدم و برزگر (۱۳۹۳) به اثبات رسیده و اثرات آن نیز در منطقه بررسی شده است.

با توجه به آلودگی آب‌های زیرزمینی دشت قروه و بیجار به آرسنیک و استفاده از این منابع برای کشاورزی و در نتیجه احتمال نفوذ این مواد به محصولات زراعی، میزان آن در دو محصول سیب‌زمینی و هویج بررسی شد که مقدار آرسنیک در پوست سیب‌زمینی در برخی از نمونه‌ها بالا بود و با توجه به پایین بودن نسبت انتقال به بخش خوراکی گیاه، با جدا کردن پوست، مقدار آن تا حد قابل قبولی کاهش می‌یابد. در هویج با توجه به ریشه‌های وسیع آن، مقدار زیادی از آرسنیک جذب ریشه شده و انتقال آن به پوست و بخش خوراکی گیاه کم‌تر است (نوفستی و همکاران، ۱۳۹۲).

در شماری از روستاهای شهرستان قروه در استان کردستان، پیرصاحب و همکاران (۱۳۹۱) با ۹۸۳ نمونه شامل آب آشامیدنی، محصولات کشاورزی و فرآورده‌های دامی (گوشت و شیر) این نمونه‌ها را از دید آلودگی آرسنیک آزمایش کردند که بیشترین میزان آرسنیک در جو، نخود، عدس و گوشت روستای قوچاق به دست آمد. بر پایه نتایج مطالعه، میزان آرسنیک در همه نمونه‌ها بسیار کمتر از بیشینه میزان مجاز آرسنیک در مواد غذایی دیگر کشورها قرار داشت. اما میزان آرسنیک در نمونه‌های آب در همه روستاها بیشتر از بیشینه میزان مجاز آرسنیک در آب آشامیدنی بود. بنابراین انجام مطالعات جامع در مورد آلودگی منابع آب این منطقه به آرسنیک ضروری است. با توجه به اثرات آرسنیک در سلامتی انسان، از راه آب آشامیدنی، ضروری است که منابع آب آشامیدنی به‌ویژه در مناطق دارای پتانسیل آلودگی طبیعی بالا مورد پایش قرار گیرد. از این رو مطالعه حاضر با هدف بررسی حضور آرسنیک در منابع آب بخش چهاردولی و روستاهای تحت پوشش آن و بخش دلبران مورد بررسی انجام شد.

۲-۲. منطقه مطالعاتی

۲-۱. موقعیت جغرافیایی

مختصات جغرافیایی این محدوده میان طول‌های ۳۵° ۴۶' ۴۷" تا ۴۸° ۱۲' ۲۰" خاوری و عرض‌های ۳۴° ۵۳' ۳۰" تا ۳۵° ۱۴' ۵۰" شمالی است. بیشترین ارتفاع این محدوده معادل ۳۲۳۳ متر از سطح دریاهای آزاد است که مربوط به ارتفاعات رشته‌کوه زاگرس و کوه تق‌تق است. کمترین ارتفاع در محل خروجی دشت یا مرز شمالی آن حدود ۱۷۷۰ متر از سطح دریاهای آزاد است. دشت چهاردولی با شیب جنوب به شمال دارای ریخت‌شناسی به نسبت آرام است. بالاترین نقطه در جنوب دشت حدود ۲۹۰۰ متر و پایین‌ترین آن در شمال (در پیرامون ایستگاه آب‌سنجی (هیدرومتری) دلبران) حدود ۱۷۷۰ متر است. از باختر به ارتفاعات بلند کوه‌های زاگرس و از خاور به بلندی‌های محدوده مطالعاتی همدان-بهار می‌رسد (شکل ۱).

۳- مواد و روش‌ها

۳-۱. داده‌های هیدروشیمیایی

کیفی آب زیرزمینی به صورت روش‌های گرافیکی هستند که نتایج حاصل از تجزیه نمونه‌های آب را توسط نمودارهای مختلفی مانند پایپر، استیف و ... ارائه می‌کنند. یکی از محدودیت‌های این روش‌های گرافیکی (نمودارها) تعداد نمونه و متغیر است. از سویی، هیچ یک از روش‌های گرافیکی قدرت تمایز میان گروه‌ها و آزمایش میزان همانندی میان آنها را ندارند (کلاتری و همکاران، ۱۳۸۵). در حالی که در روش‌های آماری محدودیتی از این دید وجود ندارد و کاربرد این روش‌ها در مطالعات آب‌های زیرزمینی روز به روز گسترده‌تر می‌شود (Helena et al., 2000; Dragon, 2006). محدودیتی که بیشتر روش‌های آماری نسبت به روش‌های گرافیکی دارند، این است که اطلاعاتی راجع به ترکیب شیمیایی نمونه‌ها ارائه نمی‌کنند و نتایج آنها (روش‌های آماری) نمی‌تواند به سرعت در تفسیر روند و فرایندهای مربوط به مسائل هیدروشیمیایی به کار رود. اما ترکیب روش‌های آماری و گرافیکی سبب می‌شود که مزایای هر روش باقی بماند و محدودیت‌های هر روش کمتر شود (Guler et al., 2002). روش‌های آماری چندمتغیره ابزار قدرتمندی هستند که در بررسی روابط میان متغیرها، می‌توانند به طور همزمان چند مشخصه را مورد تحلیل قرار دهند (Johnson & Wichern, 1988). در تجزیه خوشه‌ای که یک روش آماری چندمتغیره است، خوشه را می‌توان با مفهوم پیوستگی درونی و انزوای بیرونی تعریف کرد؛ به این مفهوم که نمونه‌های موجود در یک گروه خیلی شبیه به یکدیگر هستند و در برابر آن، نمونه‌های خوشه‌های متفاوت به طور کامل از هم مجزا هستند (فاریابی، ۱۳۸۵). تجزیه به عوامل نیز از روش‌های آماری چندمتغیره است که ارتباط میان نمونه‌ها و متغیرها را بیان می‌کند (Mencio & Mas-Pla, 2008). این روش برای مطالعات آلودگی آب‌های زیرزمینی و شناسایی فرایندهای زمین‌زاد و انسان‌زاد مؤثر در آنها به کار برده می‌شود (Dragon, 2006).

۴- تجزیه و تحلیل هیدروژئوشیمی نمونه‌ها

در این مطالعه از روش‌های گرافیکی و روش‌های آماری چندمتغیره برای تجزیه و تحلیل نمونه‌ها استفاده می‌شود.

۴-۱. تجزیه و تحلیل گرافیکی

نمودارهای استیف رسم شده در شکل ۴-الف در مقایسه با نمودارهای ارائه شده در Hounslow (1995)، نشانگر ۴ منشأ کیفی برای نمونه‌هاست. نمونه ۱۲ به نمایندگی از ۲ نمونه منشأ ژیبسی، نمونه ۳۰ به نمایندگی از ۱۰ نمونه منشأ آذرین و نمونه ۴ به نمایندگی از ۱۸ نمونه منشأ آهکی هستند و نمونه ۲۵ منشأ بازالتی را نشان می‌دهد.

شکل ۴-ب نمودار پایپر را برای همه نمونه‌ها نشان می‌دهد. بر پایه نمودار پایپر، آب زیرزمینی منطقه ۳ نوع مختلف را شامل می‌شود که روی نمودار به تفکیک مشخص شده‌اند. دسته a، نوع کربنات-بی کربنات کلسیم-منیزیم، دسته b، نوع سولفات-کلراته کلسیم-منیزیم و دسته c، نوع کربنات-بی کربنات سدیم-پتاسیم را نشان می‌دهند. شکل ۴-ج نمودار دورو را نشان می‌دهد این نمودار به ۹ مربع مستقل تقسیم شده است که نمونه‌های رسم شده در چهار مربع تمرکز یافته‌اند. مطابق نمودار، نمونه‌های مربع ۱ یون‌های بی کربنات و کلسیم بالایی دارند و نشانگر آب‌های تغذیه شده به سفره‌های آهکی هستند. در مربع ۲ نمونه‌هایی قرار دارند که یون‌های بی کربنات و منیزیم آنها چیره است و نشانگر آب‌هایی با منشأ دولومیتی هستند. در مربع ۳ نمونه‌هایی جای دارند که نشانگر تعویض یونی در آب و تأثیرسازندهای آذرین هستند. نمونه‌های ۱۲ و ۱۳ که در مربع ۵ قرار دارند، آب‌های حاصل از آمیختگی را نشان می‌دهند.

۴-۲. تجزیه و تحلیل آماری چندمتغیره

– **تجزیه به عوامل:** روش دیگری که برای بررسی هیدروشیمی منطقه استفاده شد روش تجزیه به عوامل بود. در این روش افزون بر نتایج تجزیه عناصر اصلی، از

به منظور بررسی هیدروشیمیایی منطقه، در مهر ۱۳۹۳، ۳۱ نمونه آبی شامل ۶ نمونه از قنات، ۱۲ نمونه از چاه، ۱۰ نمونه از چشمه و ۳ نمونه از آب آشامیدنی روستایی گردآوری شد. نمونه‌گیری در دو ظرف مجزای یک لتری پلی اتیلنی برای تجزیه عناصر اصلی و فرعی و کمیاب انجام شد. در ظرف مربوط به عناصر کمیاب، با افزودن اسید نیتریک غلیظ، pH آب به ۲ رسانده شد. این نمونه‌ها در آزمایشگاه‌های آب‌شناسی دانشگاه تبریز و شرکت آب و فاضلاب استان کردستان مورد تجزیه شیمیایی قرار گرفت. متغیرهای تجزیه شده شامل مشخصه‌های فیزیکی pH و EC اندازه‌گیری شده در صحرا و آزمایشگاه و مشخصه‌های شیمیایی شامل یون‌های اصلی (F^- ، NO_3^-) و عناصر کمیاب (Pb, As, Cd, Cr, Mn, Fe) است. جدول ۱ ویژگی‌های آماری یون‌ها و متغیرهای یاد شده را نشان می‌دهد. در شکل ۳ شماره نمونه‌ها و مقدار آرسنیک آنها نشان داده شده است.

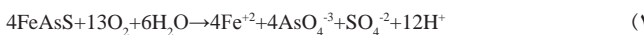
ماتریس همبستگی از همبستگی پیرسون و با استفاده از SPSS (V17) به دست آمد. ماتریس همبستگی نشان می‌دهد که همبسته‌ترین متغیرها با آرسنیک، یون‌های سدیم، پتاسیم و سیلیس هستند (جدول ۲). در این جدول مقادیر دارای سطح معنی دار بالا با دو ستاره مشخص شده‌اند. بالاترین همبستگی میان متغیرها، بیشتر مربوط به کاتیون‌ها و آنیون‌های مرتبط است؛ به طوری که کلسیم، منیزیم و سدیم همبستگی بالایی با آنیون‌های مرتبطی مانند سولفات، کلرید و بی کربنات نشان می‌دهند. همچنین می‌توان همبستگی بالایی میان یون‌هایی با شعاع یونی نزدیک به هم که احتمال جایگزینی متقابل را دارند، مانند آهن و منگنز، سدیم و پتاسیم و کلسیم و منیزیم و نیز یون‌هایی که می‌توانند تحت تأثیر تعویض یونی قرار گیرند مانند کلسیم و سدیم دید. ۱۹ نمونه‌ای که آرسنیک بالایی داشتند، برخی از عناصر سنگین آنها مانند آهن، منگنز و کروم اندازه‌گیری شد. عناصر سرب و کادمیم نیز اندازه‌گیری شدند اما چون مقدار بسیار ناچیزی داشتند در این جدول‌ها آورده نشده‌اند. در جدول ۳ همبستگی این عناصر نشان داده شده است و مقادیری که دارای سطح معنی دار بالایی هستند با دو ستاره نشان داده شده‌اند که از این میان آرسنیک با آهن همبستگی خوبی باشد ($R=0/555$) نشان می‌دهد.

۳-۲. بررسی هیدرو شیمیایی داده‌ها

در این پژوهش، به منظور بررسی دقیق هیدروشیمی منطقه و منشأ بی‌هنجاری‌های موجود از روش گرافیکی و آماری چندمتغیره استفاده شد. روش‌های گرافیکی شامل نمودارهای مثلثی مانند پایپر و دورو بسط داده شده (Expanded Durov diagram)، نمودار الگویی استیف و نمودارهای فردی دایره‌ای، ستونی و غیره، یکی از روش‌های معمول در بررسی‌های هیدروشیمیایی است (اصغری مقدم، ۱۳۸۹). نمودارهای استیف می‌توانند در مقایسه نمونه‌ها، برای به دست آوردن منشأ آب، راه حلی مفید و سریع باشند (Hounslow, 1995).

با اینکه نمودار پایپر نوع آب را نشان می‌دهد اما برتری نمودار دورو بر پایپر این است که فرایندهای هیدروشیمیایی (تعویض یونی و آمیختگی آب‌های با کیفیت متفاوت) را بهتر از نمودارهای پایپر نشان می‌دهد و افزون بر آن میدان اصلی گسترده‌تری دارد (Nadiri et al., 2013). روش‌های آماری چندمتغیره که برای بررسی هیدروشیمی منطقه استفاده شد، روش تجزیه به عوامل و تجزیه خوشه‌ای بود. در این روش‌ها افزون بر نتایج تجزیه عناصر اصلی از دیگر نتایج تجزیه و تحلیل از جمله عناصر فرعی و متغیرهای pH و EC استفاده شده است. در این مطالعه از روش HCA (Hierarchical Cluster Analysis) تجزیه خوشه‌ای برای گروه‌بندی نمونه‌های آب زیرزمینی استفاده شده است. از ویژگی‌های مهم این روش انتخاب تعداد خوشه‌ها به صورت خودکار است. بیشتر روش‌های به کار رفته در مطالعات

آتشفشانی ۵/۹ mg/kg، سنگ‌های اسیدی (ربولیت) ۴/۳ mg/kg و خاکسترهای آتشفشانی بیشتر از مقادیر یاد شده است (Smedley et al., 2003). همبستگی قوی آرسنیک با پتاسیم و سدیم می‌تواند در نتیجه فرایندهای هیدروشمی مانند آبکافت فلدسپارهای قلیایی باشد که با دگرسانی‌های شدید سیلیسی، آرزلیک و سرستی همراه بوده و سبب افزایش این یون‌ها شده است (Kouras et al., 2007). همبستگی بالای آرسنیک با پتاسیم و سیلیس نشان‌دهنده ارتباط آن با فلدسپارهای سنگ‌های آتشفشانی بالادست حوضه و تبدیل آنها به کانی‌های رسی طی دگرسانی‌های گرمایی است. از سوی دیگر آرسنیک دارای میل ترکیبی زیاد با گوگرد است و با قرار گرفتن به جای Fe^{+3} ، Al^{+3} ، Si^{+4} و Ti^{+4} تمایل به حضور در ساختارهای مواد معدنی بسیاری دارد. کانی‌های سولفیدی (پیریت و ارسنوپیریت) و سولفوسالیتی (رالگار، اریمنت، تنانتیت و انارژیت) با فراوانی بیشتر، میزبان اصلی این عنصر هستند. واکنش اکسایش آرسنوپیریت و رهاسازی آرسنیک در آبخوان را می‌توان به صورت زیر بیان کرد:



معدن طلای داش کسن در شمال دشت چاردولی و بالادست حوضه آبریز با داشتن کانی‌زایی گسترده کانی‌های آرسنیک‌دار مانند رگه‌های رالگار (As_2S_3) و اریمنت (As_2S_3) و پارائز کانی‌های سولفیدی-آرسنیک مانند آرسنوپیریت ($FeAsS$) و استینیت (Sb_2S_3) به همراه اکسید هیدروکسیدهای آهن و دگرسانی‌های رسی گسترده (Richards et al., 2006) می‌تواند منشأ زمین‌زاد اصلی این عنصر در منطقه باشد. اکسایش، هوازدگی و شستشوی این کانی‌ها سبب آلودگی منابع آب منطقه شده است. با توجه به نقشه زمین‌شناسی منطقه، بخش‌های جنوبی دشت از سنگ‌های گرانیتی پوشیده شده است و منابع آبی موجود در آنها غلظت کمی از آرسنیک دارند. در برابر آن، بخش‌های شمالی دشت بیشتر از ربولیت و خاکسترهای آتشفشانی با آثار شدید دگرسانی و کانی‌زایی تشکیل یافته است و غلظت آرسنیک در منابع آبی آنها بسیار بالاست. چشمه معدنی باباگرگ و فعالیت آتشفشانی قروه تکاب در بخش شمال باختر معدن داش کسن (بیرون از منطقه مطالعاتی) که با ایجاد دگرسانی‌های گرمایی شدید، برش‌های آتشفشانی و برش‌های توف در منطقه داش کسن گسترده شده‌اند در ایجاد بی‌هنجاری آرسنیک مؤثر هستند. بنابراین وجود آرسنیک در منابع آب و خاک منطقه مورد مطالعه در اصل ناشی از آغستگی سازندهای زمین‌شناسی به این عنصر به دلیل فعالیت‌های گرمایی و رگه‌های اپی‌ترمال سولفیدی در منطقه است. عملیات معدنکاری و دپوی مواد باطله معدن با آسان‌سازی نفوذ آب‌های اکسیدکننده سطحی سبب سرعت یافتن انحلال آرسنیک و ورود آن به آبخوان‌ها و جریان آب‌های سطحی و زیرزمینی شده است. بر پایه پژوهش‌های بختیاری‌نژاد و همکاران (۱۳۸۷) در نمونه‌های خاک پیرامون معدن داش کسن غلظت آرسنیک میان ppm ۴۸۵ - ۲۰ و استینیت میان ppm ۶۴۰ - ۵ گزارش شده است که نسبت به میانگین غلظت این عناصر در پوسته (Mason & Moore, 1982) بسیار بالاست.

۴-۴. آزاد شدن آرسنیک به منابع آب منطقه

بر پایه همبستگی مکانی سیلیس با آرسنیک و شواهد تجربی پیشین روی اثر رقابت یونی آن برای مکان‌های جذب (اکسیدهای آهن، منگنز و آلومینیم)، سیلیس به عنوان رقیب جذب آرسنات شناخته شده است (Jeong et al., 2007). همبستگی بالای آرسنیک و سیلیس نشان‌دهنده یک منبع مشترک برای آنهاست که در اثر هوازدگی رسوبات آتشفشانی به وجود آمده‌اند. پتاسیم همچنین از هوازدگی آتشفشانی‌ها و توف‌های آتشفشانی مشتق می‌شود و همبستگی بالایی با آرسنیک دارد اما به عنوان رقیب جذب برای آرسنیک شناخته نشده است. جذب $As(V)$ روی سطوح کانی‌ها فرایند مهمی است که بر تحرک و تثبیت آرسنیک تأثیر می‌گذارد. معمولاً گروه‌های هیدروکسی به‌ویژه آهن روی سطح بیشتر کانی‌ها قرار می‌گیرند و مکان‌های جذبی و واکنشی ایجاد می‌کنند. اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن یک ارتباط قوی با $As(V)$ دارند (Pierce & Moore, 1982; Gustafsson & Jacks, 1995).

نتایج تجزیه عناصر فرعی و متغیرهای pH و EC استفاده شده است. در ابتدا داده‌های مورد استفاده استاندارد و سپس عوامل از آنها استخراج شد. ۳ عامل اول به ترتیب با درصد واریانس‌های ۳۴/۴۸، ۲۲/۸۳، ۲۲/۶۹ با مقادیر ویژه بزرگ‌تر از یک، به عنوان عوامل اصلی شناسایی شدند که ۸۰ درصد از تغییرات کل را شامل می‌شوند. درصد واریانس هر یک از مشخصه‌ها نشان از اهمیت آن مشخصه در هیدروشمی منطقه دارد. برای تفسیر بهتر داده‌ها از چرخش واریماکس استفاده شد (جدول ۴). با توجه به جدول ۴، متغیرهای مؤثر بر عامل اول شامل کلسیم، منیزیم، بی‌کربنات، کلر، هدایت الکتریکی، اسیدیته و نیترات هستند که نشان‌دهنده زمین‌زاد و انسان‌زاد بودن این عامل است. متغیرهای مؤثر بر عامل دوم آرسنیک، سدیم، پتاسیم و سیلیس هستند که نشان‌دهنده زمین‌زاد بودن این عامل است. عامل سوم نشان‌دهنده تأثیر یون‌های سولفات، کلر، سدیم و فلوئور در منطقه است که مشخص‌کننده زمین‌زاد بودن این عامل است.

در شکل ۵ چگونگی توزیع عوامل مؤثر در منطقه با توجه به امتیاز هر عامل نشان داده شده است. این عامل نشان‌دهنده روند عمومی آب‌های زیرزمینی است که در طول مسیر جریان، مواد محلول آن افزایش می‌یابد. با توجه به شکل ۵-الف، نمونه‌های ۲۰، ۲۱، ۲۲، ۲۳، ۲۴ و ۲۵ به علت فعالیت شدید کشاورزی در این محدوده بیشترین تأثیر را بر این عامل دارند؛ اگر چه، نمونه ۲۰ به دلیل قرار گرفتن در انتهای مسیر جریان آب زیرزمینی نقش برجسته‌ای دارد. با توجه به شکل ۵-ب نمونه‌هایی که بیشترین تأثیر را در این عامل دارند در بخش‌های شمالی منطقه قرار دارند که بیشینه آن مربوط به نمونه ۲۷ چاه کشاورزی و نمونه‌های چشمه و قنات مربوط به بخش دلبران است. در مورد فرایندهای مؤثر بر افزایش آرسنیک در این نمونه‌ها در بخش‌های بعدی بحث خواهد شد. نمونه‌های ۱۲ و ۱۳ بیشترین تأثیر را بر عامل سوم دارند که روی سازندهای مارنی و ژپسی قرار گرفته‌اند (شکل ۵-ج).

تجزیه خوشه‌ای: برای سنجش میزان همانندی نمونه‌ها و برای گروه‌بندی نمونه‌های آب زیرزمینی از روش تجزیه خوشه‌ای استفاده شده است. تجزیه خوشه‌ای به روش‌های مختلفی صورت می‌گیرد (فارابی، ۱۳۸۵). در شکل ۶ نمودار خوشه‌ای نمونه‌های آب زیرزمینی ارائه شده است. در این نمودار خوشه‌ای از روش تجزیه خوشه‌ای برای سنجش میزان همانندی نمونه‌ها و برای گروه‌بندی نمونه‌های آب زیرزمینی استفاده شده است. نمونه‌ها بر پایه EC به دو گروه ۱ و ۲ تقسیم شده‌اند. گروه ۱ EC (۱۱۶۰-۲۰۰) و گروه ۲ که نمونه ۲۰ است بیشینه EC (۱۸۰۰ $\mu\text{S/cm}$) دارد. گروه ۱ بر پایه نوع آب به دو زیرگروه ۱ و ۲ تقسیم می‌شود: زیرگروه ۱ (نوع کربنات - بی‌کربنات؛ زیرگروه ۲) نوع سولفات - کلراته. زیرگروه ۱ بر پایه EC به دو شاخه a و b و شاخه a بر پایه مقدار آرسنیک به دو زیرشاخه a1 و a2 تقسیم شده است. زیر شاخه a2 شامل نمونه‌های ۱۷، ۲۳، ۲۴، ۲۷، ۲۸، ۲۹، ۳۰ و ۳۱ دارای میزان بالای آرسنیک (۸۰ تا ۲۷۰ میکروگرم بر لیتر) است و زیر شاخه a1 شامل نمونه‌های ۳، ۱۵، ۶، ۷، ۱۱، ۲۲، ۴، ۶، ۹، ۱۰، ۱۴، ۲۶، ۱۶ و ۸ دارای مقدار آرسنیک ۳ تا ۳۰ میکروگرم بر لیتر است. بنابراین در این نمودار خوشه‌ای نمونه‌ها بر پایه همانندی و تفاوت هدایت الکتریکی، نوع آب و مقدار آرسنیک رده‌بندی شده‌اند.

۴-۳. بررسی منشأ آرسنیک

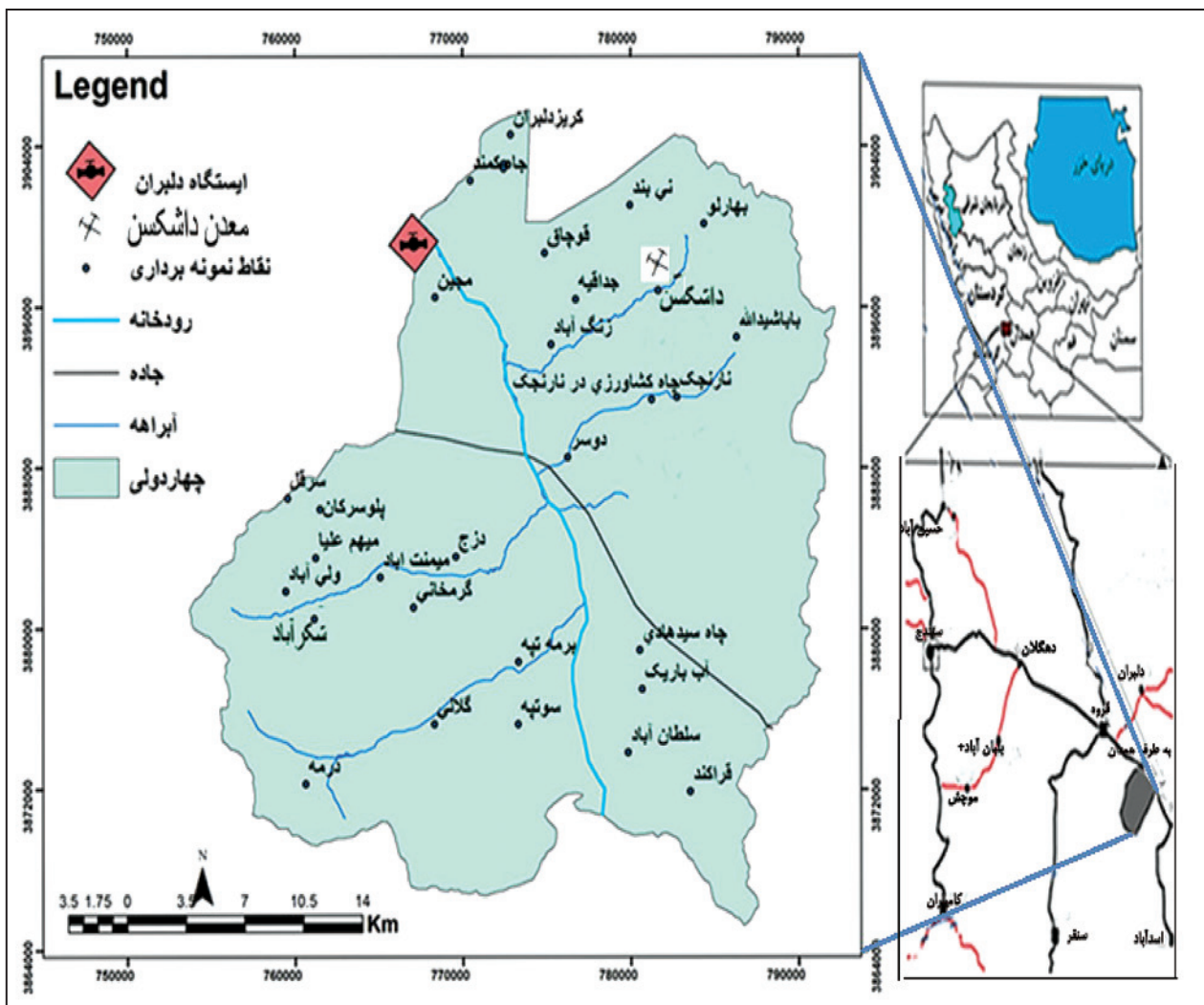
با توجه به همبستگی معنی‌دار آرسنیک با پتاسیم، سدیم و سیلیس می‌توان منشأ آن را از انحلال سنگ‌ها و رسوبات منطقه و زمین‌زاد دانست و آلاینده‌های شهری و عوامل انسان‌زاد تأثیر چندانی در آن نداشته است. آرسنیک در غلظت‌های متغیر در سنگ‌ها، رسوبات و خاک یافت می‌شود که این غلظت‌ها ناشی از کانی‌های تشکیل‌دهنده آنهاست. آرسنیک در کانی‌های سیلیکاته از جمله کوارتز، فلدسپار، میکا و آمفیبول کمتر از یک میلی‌گرم بر کیلوگرم و در کانی‌های کربناته کمتر از ۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم است. غلظت آن در سنگ‌های اسیدی (گرانیت) ۱/۳ mg/kg، شیشه‌های

زمین شناسی منطقه را نشان می‌دهد. بر پایه روش تجزیه به عوامل، ۳ عامل اصلی مؤثر بر هیدروشیمی منابع آب منطقه شناسایی شدند. عامل اول تحت تأثیر آب خروجی دشت و مناطق فعال کشاورزی، عامل دوم متأثر از آب‌های با آرسنیک بالا و عامل سوم تحت تأثیر منابع آب با منشأ ژئوسی است. با توجه به همبستگی معنی دار آرسنیک با سدیم، پتاسیم و سیلیس می‌توان منشأ آن را از انحلال سنگ‌ها و رسوبات منطقه دانست و آلاینده‌های شهری که عوامل انسان‌زاد تأثیر چندانی در آن نداشته است. با توجه به همبستگی بالای میان آرسنیک و سیلیس، سنگ‌های آتشفشانی به عنوان منبع اصلی آرسنیک در منطقه هستند. چگونگی آزادسازی آرسنیک را می‌توان به جذب رقابتی سیلیس محلول ناشی از هوازدگی سنگ‌های آتشفشانی، که رقیب بالقوه آرسنیک برای جذب شدن در مکان‌های مناسبی مانند اکسیدهای آهن، آلومینیم و منیزیم هستند، نسبت داد. همچنین بی‌هنجاری‌های دیده شده در قسمت‌های شمال و شمال باختر دشت را می‌توان به نفوذپذیری کم آبخوان در این مناطق نسبت داد. بخش‌های جنوبی دشت، از سنگ‌های گرانیتی و آهنی خرد شده تشکیل یافته است؛ بنابراین، هدایت هیدرولیکی بالایی دارند. بنابراین زمان ماندگاری آب در سازند و فرصت انحلال کانی‌ها کم است؛ در نتیجه منابع آب این منطقه غلظت آرسنیک کمی دارند.

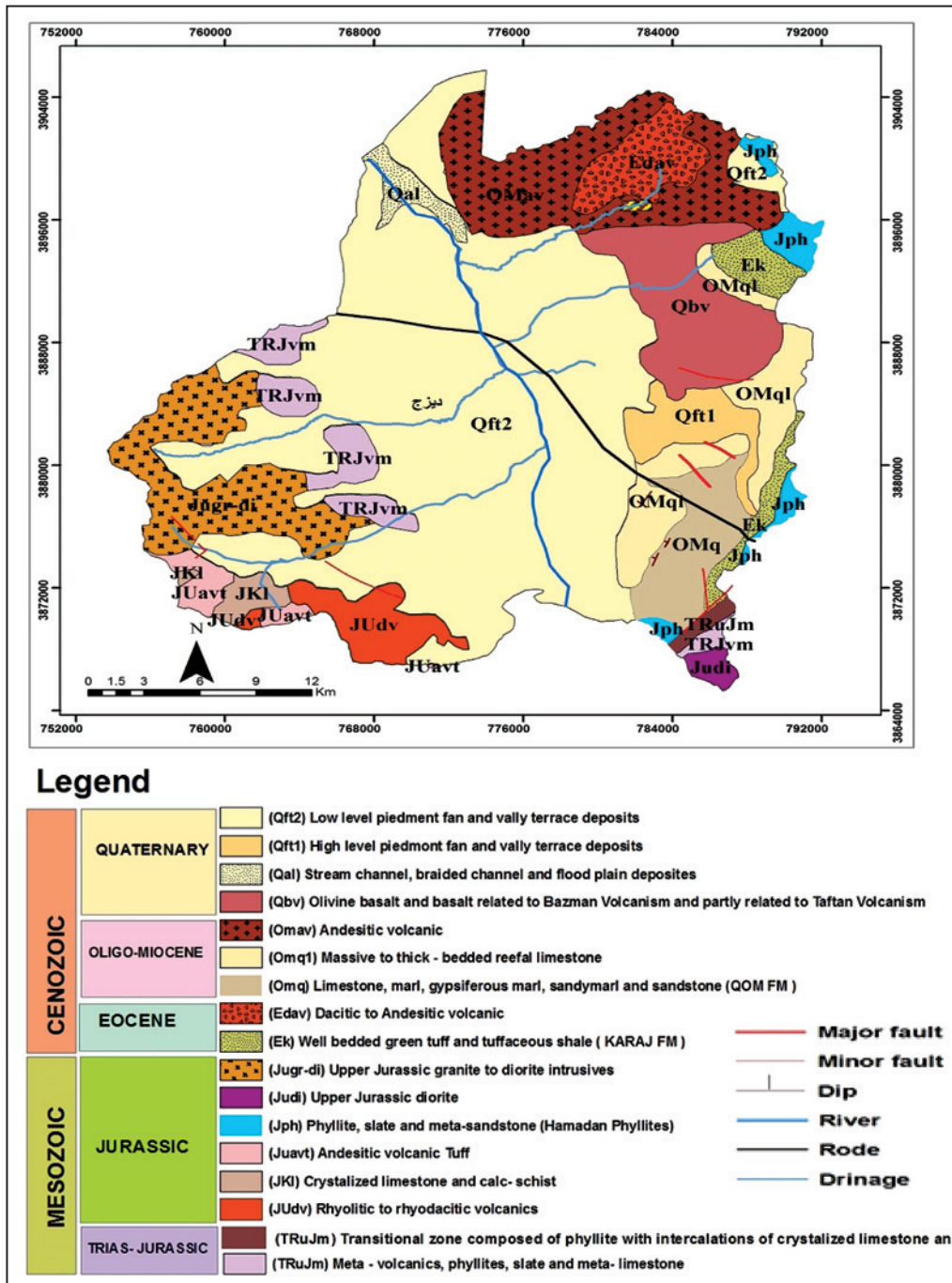
در نتیجه، در شرایط احیایی متوسط، قابلیت انحلال آرسنیک می‌تواند به وسیله انحلال این اکسی‌هیدروکسیدها کنترل شود. با توجه به همبستگی بالای آهن با آرسنیک می‌توان گفت که آهن نیز در آزاد شدن آرسنیک به آب‌های منطقه مؤثر است. همچنین بی‌هنجاری دیده شده را می‌توان به قابلیت انتقال پایین آبخوان در بخش‌های شمال و شمال باختر دشت نیز نسبت داد که مرز آبخوان در این نواحی آبرفتی و به تدریج ریزدانه می‌شود و در بخش دلبران که بیشترین میزان آرسنیک را دارد به صورت لایه‌های رسی دیده می‌شود که سبب تعامل بیشتر آب با سازندهای منطقه شده و آلودگی آب‌های زیرزمینی می‌شود. بخش‌های جنوبی دشت، از سنگ‌های گرانیتی و آهنی خرد شده تشکیل یافته است و بنابراین هدایت هیدرولیکی بالایی دارد. بنابراین زمان ماندگاری آب در سازند و فرصت انحلال کانی‌ها کم است. در نتیجه منابع آب این منطقه غلظت آرسنیک کمی دارند.

۵- نتیجه‌گیری

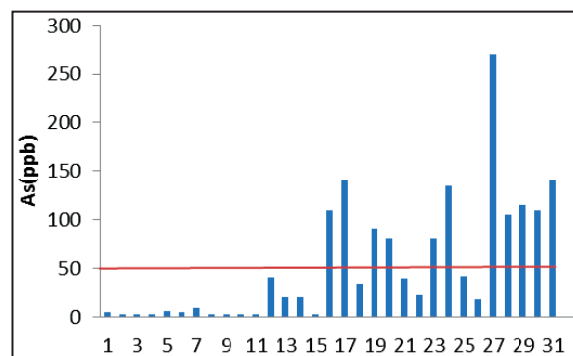
بر پایه نتایج تجزیه ۳۱ نمونه آب، مقادیر بالایی از آرسنیک در منطقه دیده می‌شود. رسم نتایج تجزیه شیمیایی نمونه‌های آب در نمودارهای همچون استیف، دورو بسط داده شده و پایپر، وجود انطباق خوب میان ترکیب آب زیرزمینی و سازندهای



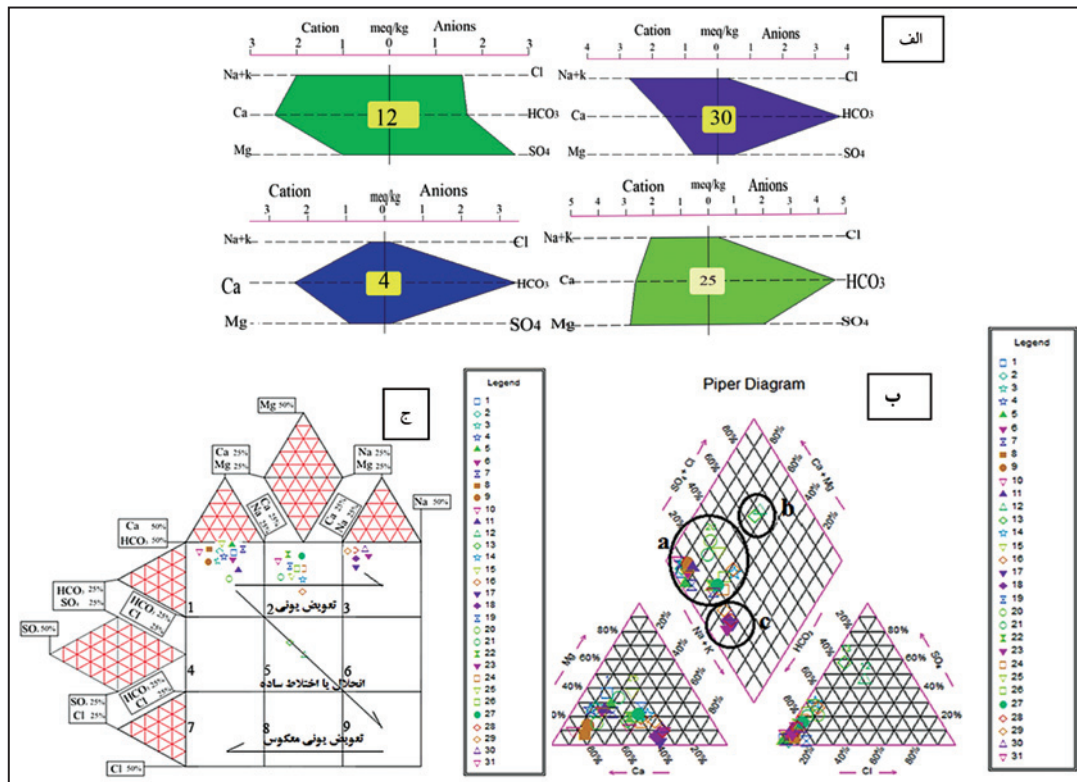
شکل ۱- موقعیت جغرافیایی، راه‌های دسترسی و مکان‌های نمونه برداری.



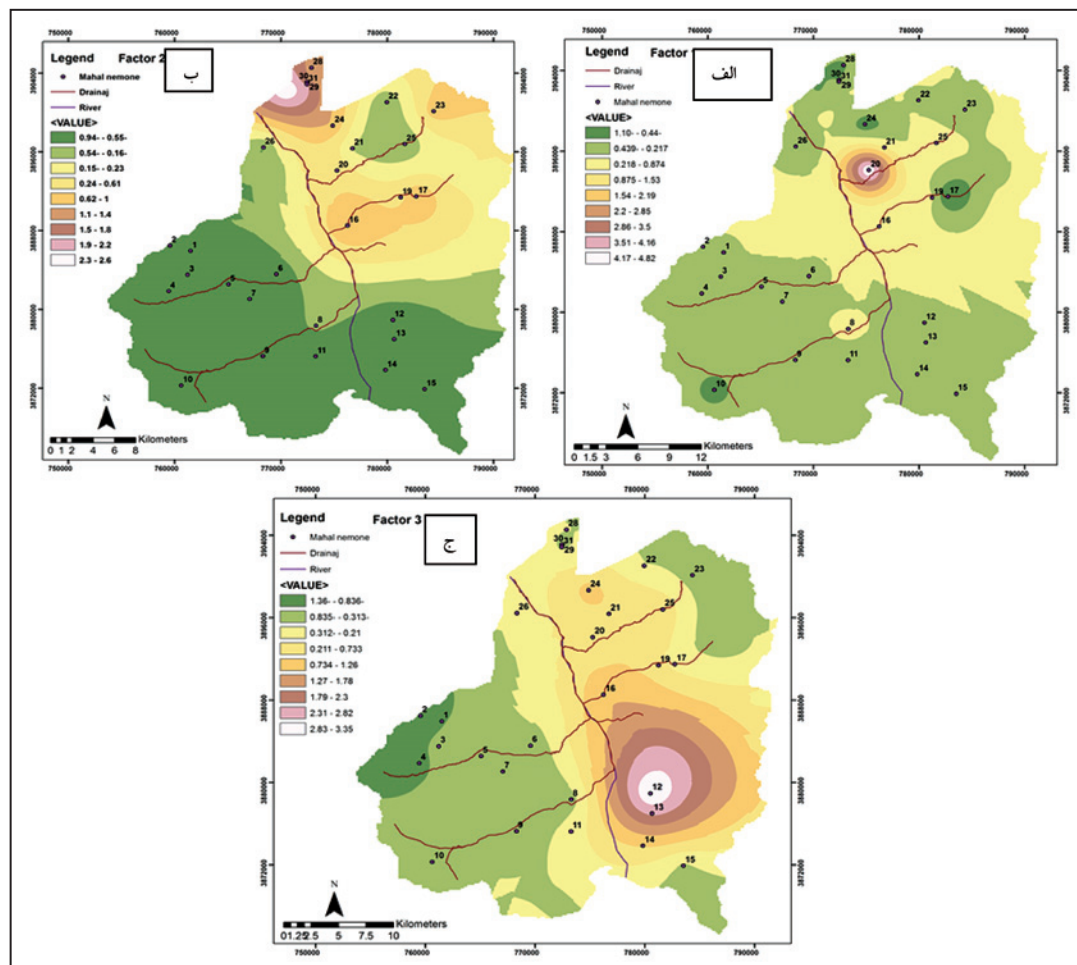
شکل ۲- نقشه زمین شناسی منطقه مطالعاتی.



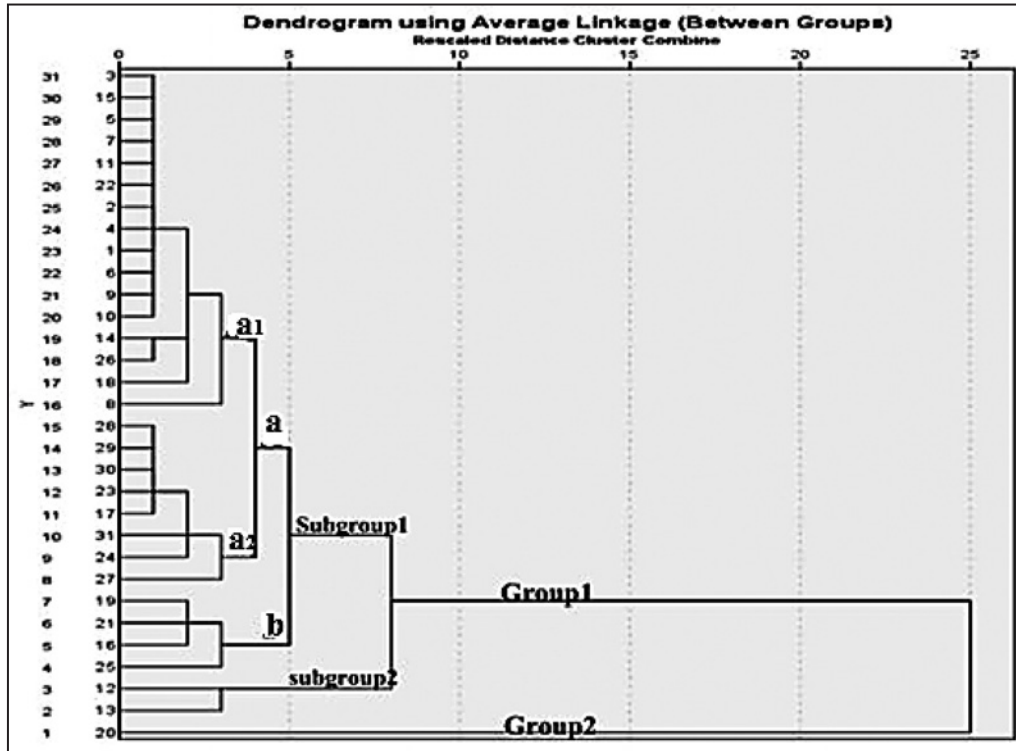
شکل ۳- مقادیر آرسنیک با شماره‌های نمونه.



شکل ۴- نمودارهای الف (استیف؛ ب) پایپر؛ ج) دورو بسط داده شده.



شکل ۵- توزیع امتیازات عامل‌های مختلف در محدوده مطالعاتی.



شکل ۶- نمایش تحلیل خوشه‌ای برای رده‌بندی نمونه‌ها به وسیله نمودار خوشه‌ای.

جدول ۱- ویژگی‌های آماری داده‌های هیدروشییمی.

متغیر	N	واحد	کمینه	بیشینه	میانگین	انحراف معیار	واریانس	کجشدگی	کشیدگی
Ca ²⁺	۳۱	meq/L	۱/۵۰	۱۲/۵۰	۳/۱۷	۱/۹۸	۳/۹۵	۳/۶۳	۱۶/۴۸
Mg ²⁺	۳۱	meq/L	۰/۰۸	۳/۲۰	۱/۲۴	۰/۷۶	۰/۵۸	۰/۹۲	۰/۵۷
Na ⁺	۳۱	meq/L	۰/۲۷	۴/۶۷	۲/۰۶	۱/۲۰	۱/۴۴	۰/۰۶	-۰/۹۶
K ⁺	۳۱	meq/L	۰/۰۰	۰/۲۵	۰/۰۶	۰/۰۷	۰/۰۰	۱/۱۹	-۰/۳۵
HCO ₃ ⁻	۳۱	meq/L	۳/۰۰	۱۴/۰۰	۴/۹۴	۲/۰۷	۴/۳۲	۲/۹۸	۱۱/۷۲
SO ₄ ²⁻	۳۱	meq/L	۰/۰۹	۵/۶۰	۱/۱۶	۱/۵۰	۲/۲۶	۱/۹۸	۳/۲۸
Cl ⁻	۳۱	meq/L	۰/۰۰	۳/۱۴	۰/۴۸	۰/۶۸	۰/۴۷	۲/۹۶	۹/۰۲
As	۳۱	μg/L	۳/۰۰	۲۷۰/۰۰	۵۳/۴۵	۶۲/۹۴	۳۹۶۱/۴۵	۱/۶۰	۳/۱۰
NO ₃	۳۱	mg/L	۰/۹۸	۶۵/۳۸	۱۷/۱۱	۱۱/۴۳	۱۳۰/۷۶	۲/۴۳	۱۰/۱۲
SiO ₂	۳۱	mg/L	۱۹/۳۱	۱۰۸/۳۸	۴۹/۸۰	۲۶/۹۹	۷۲۸/۸۱	۰/۹۱	-۰/۳۹
F ⁻	۳۱	mg/L	۰/۰۱	۱/۵۰	۰/۴۵	۰/۲۱	۰/۰۸	۱/۴۷	۴/۸۷
Mn	۱۹	mg/L	۰/۰۰	۰/۰۱	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۳/۳۶	۱۲/۷۶
Fe	۱۹	mg/L	۰/۰۰	۰/۰۷	۰/۰۱	۰/۰۲	۰/۰۰	۱/۷۰	۲/۳۱
Cr	۱۹	mg/L	۰/۰۰	۰/۰۱	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۱/۴۷	۳/۷۶
EC	۳۱	μs/cm	۲۸۶/۰۰	۱۸۵۲/۰۰	۵۶۱/۷۷	۳۲۹/۰۱	۱۰۸۲۴۸	۲/۳۸	۷/۱۱
pH	۳۱		۴/۰۰	۸/۱۰	۷/۳۳	۰/۸۲	۰/۶۸	-۲/۹۱	۹/۰۸

جدول ۲- همبستگی میان متغیرهای مختلف با استفاده از ضریب همبستگی پیرسون در محیط نرم‌افزار SPSS.

متغیرها	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na+	K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	F ⁻	As	SiO ₂	EC	pH
Ca ²⁺	۱												
Mg ²⁺	۰/۵۴**	۱											
Na ⁺	۰/۲۴	۰/۲۹	۱										
K ⁺	۰/۳۶*	۰/۲۳	۰/۵۵**	۱									
HCO ₃ ⁻	۰/۸۴**	۰/۵۹**	۰/۳۴	۰/۵۸**	۱								
SO ₄ ²⁻	۰/۶۰**	۰/۵۵**	۰/۶۳**	۰/۲۰	۰/۳۳	۱							
Cl ⁻	۰/۷۱**	۰/۵۵**	۰/۵۷**	۰/۳۲	۰/۴۹**	۰/۷۹**	۱						
NO ₃ ⁻	۰/۶۷**	۰/۵۶**	۰/۳۹*	۰/۴۸**	۰/۶۸**	۰/۴۹**	۰/۵۳**	۱					
F ⁻	۰/۲۲	۰/۳۶*	۰/۲۵	۰/۰۷	۰/۱۲	۰/۴۲*	۰/۳۰	۰/۰۲	۱				
As	-۰/۰۲	۰/۰۰	۰/۵۵**	۰/۸۰**	۰/۲۱	-۰/۰۷	۰/۱۲	۰/۱۳	۰/۲۵	۱			
SiO ₂	-۰/۰۷	-۰/۱۵	۰/۴۲*	۰/۷۸**	۰/۲۰	-۰/۱۱	-۰/۰۴	۰/۰۳	۰/۱۰	۰/۸۷**	۱		
EC	۰/۸۸**	۰/۶۸**	۰/۶۰**	۰/۴۴*	۰/۷۷**	۰/۸۱**	۰/۸۷**	۰/۷۰**	۰/۳۳	۰/۱۱	۰/۰۰	۱	
pH	-۰/۷۵**	-۰/۴۱*	-۰/۱۰	-۰/۳۵	-۰/۷۰**	-۰/۲۸	-۰/۴۳*	-۰/۵۶**	-۰/۱۴	۰/۰۲	-۰/۰۷	-۰/۶۱**	۱

جدول ۴- ماتریس چرخشی عامل‌ها.

متغیرها	عامل		
	۱	۲	۳
(Ca ²⁺)	۰/۸۹۱	-۰/۰۴۵	۰/۳۰۲
(Mg ²⁺)	۰/۵۷۷	-۰/۰۹۷	۰/۴۹۴
(Na ⁺)	۰/۱۵۴	۰/۵۴۳	۰/۶۶۴
(K ⁺)	۰/۴۳۳	۰/۸۶۱	۰/۰۷۶
(HCO ₃ ⁻)	۰/۸۹۴	۰/۲۵۰	۰/۰۹۷
(Cl ⁻)	۰/۵۳۷	۰/۰۲۸	۰/۷۱۰
(SO ₄ ²⁻)	۰/۳۵۵	-۰/۰۴۲	۰/۸۶۶
(As)	-۰/۰۵۲	۰/۹۴۹	۰/۱۷۴
(NO ₃ ⁻)	۰/۷۸۸	۰/۱۳۵	۰/۲۱۴
(F ⁻)	-۰/۰۳۹	۰/۰۹۳	۰/۶۶۳
(EC)	۰/۷۶۰	۰/۰۷۳	۰/۶۱۸
(pH)	-۰/۸۵۲	-۰/۰۳۶	۰/۰۱۵
(SiO ₂)	-۰/۰۲۶	۰/۹۵۹	-۰/۰۷۹

جدول ۳- جدول همبستگی میان آرسنیک و عناصر سنگین.

متغیر	As	Mn	Fe	Cr
As	۱			
Mn	۰/۳۵۷	۱		
Fe	۰/۵۵۵*	۰/۸۲۸**	۱	
Cr	۰/۰۱	۰/۱۸۴	-۰/۰۱۶	۱

کتابنگاری

- آب منطقه‌ای استان کردستان، ۱۳۸۴- گزارش توجیهی تمدید ممنوعیت توسعه بهره برداری از منابع آب زیرزمینی دشت چهاردولی. اصغری مقدم، ا. و برزگر، ر.، ۱۳۹۳- بررسی عوامل مؤثر بر غلظت بالای آرسنیک در آب زیرزمینی آبخوان‌های دشت تبریز، فصلنامه علوم زمین (زمین‌شناسی مهندسی و محیط زیست)، سال بیست و چهارم، شماره ۹۴، صص. ۱۷۷ تا ۱۹۰.
- اصغری مقدم، ا. و جلالی، ل.، ۱۳۹۳- بررسی آنومالی آرسنیک و منشأ احتمالی آن در آب‌زیرزمینی دشت خوی، فصلنامه علوم زمین (زمین‌شناسی مهندسی و محیط زیست)، سال بیست و چهارم، شماره ۹۴، صص. ۱۴۷ تا ۱۵۴.
- اصغری مقدم، ا.، ۱۳۸۹- اصول شناخت آب‌های زیرزمینی، انتشارات دانشگاه تبریز، ۳۸۴ ص.
- بابایی، ی.، علوی مقدم، م.، قاسم‌زاده، ف. و ارباب زوار، م.، ۱۳۸۷- بررسی آلودگی آب‌های سطحی منطقه کوهسرخ کاشمر به آرسنیک، علوم و تکنولوژی محیط زیست، دوره ۱۰ شماره ۳، صص. ۲۹ تا ۳۰.
- بختیاری‌نژاد، م.، رفیعی، ب. و خدایی، ا.، ۱۳۸۷- ارزیابی شدت آلودگی فلزات سنگین As و Sb در خاک‌های محدوده معدن طلای داشکسن، قروه کردستان، مجموعه مقالات دوازدهمین همایش انجمن زمین‌شناسی ایران، اهواز- شرکت ملی مناطق نفتخیز جنوب.
- پیرصاحب، م.، درگاهی، ع. ا. و گلستانی‌فر، ح.، ۱۳۹۱- بررسی میزان آرسنیک در محصولات کشاورزی، فرآورده‌های دامی و آب شرب روستاهای شهرستان قروه و بیجار استان کردستان، بهداشت مواد غذایی، دوره ۲، شماره ۴، صص. ۳۳ تا ۹۵.
- فاریابی، م.، ۱۳۸۵- ارزیابی کمی و کیفی آب زیرزمینی دشت باغملک، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه شهید چمران اهواز، ۲۱۹ ص.
- کلاتری، ن.، رحیمی، م. ح. و چرچی، ع.، ۱۳۸۵- استفاده از دیاگرام‌های ترکیبی، تحلیل عاملی و نمایه‌های اشباع در ارزیابی کیفی آب زیرزمینی دشت‌های زویرچری و خران، مجله زمین‌شناسی مهندسی، شماره دوم، صص. ۹۵ تا ۱۱۴.
- مسافری، م. و یونسیان، م.، ۱۳۸۵- خطر سرطان ناشی از آرسنیک در آب شرب، اولین کنگره ملی محیط زیست، شغل و سرطان در ایران.
- مسافری، م.، مصداقی‌نیا، ع. ر. و ندیم، ا. ح.، ۱۳۸۴- بررسی عوارض بهداشتی ناشی از آرسنیک در آب استان کردستان و روش‌های حذف آن از آب آشامیدنی. رساله دکترای بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی تهران.
- ندیری، ع.، اصغری مقدم، ا.، صادقی، ف. و آقایی، ح.، ۱۳۹۰- بررسی آنومالی آرسنیک موجود در منابع آب سد سهند، مجله محیط‌شناسی، سال سی و هشتم، شماره ۳، صص. ۶۱ تا ۷۴.
- نوفروستی، ع.، شریعتی، س. و نیک‌پور، ط.، ۱۳۹۲- اندازه‌گیری آرسنیک موجود در گیاهان سیب زمینی و هویج در دشت قروه به روش جذب اتمی. مجله علوم و تکنولوژی محیط زیست، دوره شانزدهم، شماره یک، صص. ۶۱ تا ۷۴.

References

- Bian, J. M., Tang, J., Zhang, L. S., Ma, H. Y. & Zhao, J., 2012- Arsenic distribution and geological factors in the western Jilin province, China, *J Geochem Explor*, 112, p. 347-56.
- Bundschuh, J., Armienta, M. A., Birkle, P., Bhattacharya, P., Matschullat, J. & Mukherjee, A. B., 2009- Natural Arsenic in groundwater of Latin America, Leiden. The Netherlands, CRC Press/Balkema Publisher, p. 3-15.
- Bundschuh, J., Litter, M.I., Parvez, F., Román-Ross, G., Nicolli, H. B., Jean, J. Sh., Liu, Ch., López, D., Armienta, M. A., Guilherme, L. R. G., Cuevas, A. G., Cornejo, L., Cumbal, L. & Toujaguez, L. R., 2011- One century of arsenic exposure in Latin America, A review of history and occurrence from 14 countries, *Science of the Total Environment*, 429, p. 2-35.
- Bundschuh, J., Litter, M., Ciminelli, V., Morgada, M. E., Cornejo, L., Garrido Hoyos, S., Hoinkis, J., Alarcon-Herrera, M. T., Armienta, M. A. & Bhattacharya, P., 2010- Emerging mitigation needs and sustainable options for solving the arsenic problems of rural and isolated urban areas in Latin America A critical analysis, *Water Research*, 44 (19), p. 5328-5345.
- Chatterjee, D., Halder, D., Majumder, S., Biswas, A., Nath, B., Bhattacharya, P., Bhowmick, S., Mukherjee-Goswami, A., Saha, D., Hazra, R., Maity, P. B., Chatterjee, D., Mukherjee, A. & Bundschuh, J., 2010- Assessment of arsenic exposure from groundwater and rice in Bengal Delta Region, West Bengal, India, *Water Res*, 44, p. 5803-5812.
- Croal, L. R., Gralnick, J. A., Malasarn, D. & Newman, D. K., 2004- The Genetics of Geochemistry, *Annual Review of Genetics*, 38, p. 175-206.
- Das, H. K., Mitra, A. K., Sengupta, P. K., Hossain, A., Islam, F. & Rabbani, G. H., 2004- Arsenic concentrations in rice, vegetables, and fish in Bangladesh: a preliminary study, *Environ. Int*, 30, 383-387. Davis, N. S. & Dewiest, R. J. M., 1966- Hydrogeology, John Wiley & Sons Inc, U.S.A, p. 463.

- Davis, S. N. & De Wiest, R. J. M., 1966- Hydrogeology, John Wiley & Sons, p. 463.
- Dragon, K., 2006- Application of factor analysis to study contamination of a semi-confined aquifer (Wielkopolska Buried Valley aquifer, Poland), *J. Hydrol*, 331(1–2), p. 272–279.
- Guler, C., Hyne, G. D., Mecray, J. E., Turner, A. K., 2002- Evaluation of graphical and multivariate statistical methods for classification of water chemistry data, *Hydrogeology journal*, 10, p. 455-474.
- Gustafsson, J. P. & Jacks, G., 1995- Arsenic geochemistry in forest soil profiles as revealed by soil-phase studies, *Appl Geochem*, 10, p. 307–315.
- Helena, B., Pardo, B., Vega, M., Barrado, E., Fernandez, J. M. & Fernandez, L., 2000- Temporal evolution of groundwater composition in an alluvial aquifer (Pisuerga River, Spain) by principal component analysis, *Water Research* 34 (3), p. 807–816.
- Hounslow, A. W., 1995- Water Quality Data, Analysis and interpretation, CRC Press LLC, Lewis Publishers, p. 416.
- Jeong, Y., Fan, M., Leeuwen, J., Belczyk, J. F., 2007- Effect of competing solutes on arsenic(V) adsorption using iron and aluminum oxides, *Journal Environ. Sci*, 19 (8), p. 910–919.
- Johnson, R. A. & Wichern, D. W., 1988- Applied Multivariate Statistical Analysis, Prentic Hall, p. 605.
- Jousma, G., Bear, J., Haimes, Y. Y. & Walter, F., 1987- Groundwater contamination: Use of models in decision- making, Kluwer Academic Publisher, p. 178.
- Kim, M. J., Nriagu, J. & Haack, S., 2002- Arsenic species and chemistry in groundwater southeast Michigan. *Environ Pollut*, 120, p. 379-90.
- Kouras, A., Katsoyiannis, I. & Voutsas, D., 2007- Distribution of Arsenic in groundwater in the area of Chalkidik, Northern Greece. *Journal of Hazardous Materials*, 147, p. 890-899.
- Maharjan, M., Watanabe, C. H., Ahmad, S. K. A. & Ohtsuka, R., 2005- Short report: arsenic contamination in drinking water and skin manifestations in Lowland Nepal, the first community-based survey, *Am.J.Trop.Med.Hyg*, 73 (2), p. 477-479.
- Mahmudur, M. R., Mondal, D., Das, B., Sengupta, M. K., Ahamed, S., Hossain, M. A., Samal, A. Ch., Saha, K. C. H., Mukherjee, S. Ch., Dutta, R. N. & Chakraborti, D., 2013- Status of groundwater arsenic contamination in all 17 blocks of Nadia district in the state of West Bengal, India, A 23-year study report. *Journal of Hydrology*, 518, Part C, 10, p. 363–372.
- Mandal, B. K. & Suzuki, K. T., 2002- Arsenic round the world: a review. *Talanta*, 58, p. 201-235.
- Mandal, B. K., Roy Choudhury, T., Samanta, G., Basu, G. K., Chowdhury, P. P., Chandra, C. R., Lodh, D., Karan, N. K., Dhar, R. K., Tamili, D. K., Das, D., Saha, K. C. & Chakraborti, D., 1996- Arsenic in groundwater in seven districts of West Bengal, India-the biggest arsenic calamity in the world, *Curr Sci* 70, p. 976–986.
- Manzoor, S., Shah, M. H., Shaheen, N., Khalique, A. & Jaffar, M., 2006- Multivariate analysis of trace metals in textile effluents in relation to soil and groundwater, *Journal of Hazardous Materials*, 137 (1), p. 31–37.
- Mason, B. & Moore, C. B., 1982- Principles of Geochemistry, John Wiley & Sons, p. 344.
- Matera, V. & Le Hecho, I., 2001- Arsenic behavior in contaminated soils: mobility and speciation. In: Selim, HM., Sparks, DL. (Eds.), *Heavy Metal Release in Soils*. CRC Press, Boca Raton (Chapter 10), p. 207-235.
- Mencio, A. & Mas-Pla, J., 2008- Assessment by multivariate analysis of groundwater-surface water interactions in urbanized Mediterranean streams. *Journal of Hydrology*, 352 (3-4), p. 355-366.
- Mosaferi, M., Yunesian, M., Mesdaghinia, A. & Esmailnasab, N., 2008- Prevalence of skin lesions and exposure to Arsenic in drinking water in Iran, *Science of the Total environment*, 390, p. 69-76.
- Nadiri, A., Asghari Moghaddam, A., Tsai, F. & Fijani, E., 2013- Hydrogeochemical analysis for Tasuj plain aquifer, Iran. *Earth Syst. Sci*, 122 (4), p.1091–1105.
- Ning, Z., Lobdell, D. T., Kwok, R. K., Liu, Z., Zhang, Sh. & Macheng, L., 2007- Residential exposure to drinking water Arsenic in Inner Mongolia, China, *Toxicology and applied pharmacology*, 222, p. 351-356.
- Ormachea Muooz, M., Wern, H., Johansson, F., Bhattacharya, P., Sracek, O., Thunvik, R., Quintanilla, J. & Bundschuh, J., 2013- Geogenic arsenic and other trace elements in the shallow hydrogeologic system of Southern Poopo Basin, Bolivian Altiplano, *Journal of Hazardous Materials*, 262, p. 924-940.
- Pierce, M. L. & Moore, C. B., 1982- Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron oxyhydroxides, *Water Res*, 16, 1247–1253.
- Richards, J. P., Wilkinson, D. & Ullrich, T., 2006- Geology of the Sari Gunay Epithermal Gold Deposit, Northwest Iran, by economic Geology, 101, p. 1455–1496.
- Samal, A. C., Kar, S., Bhattacharya, P. & Santra, S. C., 2011- Human exposure to arsenic through foodstuffs cultivated using arsenic contaminated groundwater in areas of West Bengal, India, *J. Environ. Sci. Health A: Tox. Hazard. Subst. Environ. Eng*, 46, p. 259–1265.
- Smedley, P. L. & Kinniburgh, D. G., 2002- A review of the source, behaviour and distribution of Arsenic in natural water, *Appl. Geochem*, 17(5), p. 517–568.
- Smedley, P. L., Zhang, M., Zhang, G. & Luo, Z., 2003- Mobilisation of Arsenic and other trace elements in fluviolacustrine aquifers of the Huhhot Basin, Inner Mongolia, *Appl Geochem*, 1, p. 1453-1477.
- Tassinari, G. C. C., Pinzon, D. F. & Ventura, B. J., 2008- Age and sources of gold mineralization in the Marmato mining district, NW Colombia: a Miocene–Pliocene epizonal gold deposit, *Ore Geol Rev*, 33, p. 505–18.
- Wang, S. & Mulligan, C., 2006- Occurrence of Arsenic contamination in Canada: Sources, behavior and distribution, *Science of the Total Environment*, 366, p. 701-721.
- WHO (World Health Organization), 2004- Guidelines for drinking water quality, Vol. 1, Recommendations, 3rd Ed, p. 515.
- Yan- Chu, H., 1994- Arsenic Distribution in Soils. In: *Arsenic in The Environment, Part I, Cycling and Characterization*, Ed. J. O. Nriagu, p. 17- 51.

Arsenic source and mechanism of its releases into groundwater resources of Chahardoli plain, Kurdistan province

S. Safari ¹, A. Asghari Moghaddam ^{2*}, A. Nadiri ³ & K. Siahcheshm ³

¹ M.Sc. Student, Department of Earth Sciences, Faculty of Natural Science, University of Tabriz, Tabriz, Iran

² Professor, Department of Earth Sciences, Faculty of Natural Science, University of Tabriz, Tabriz, Iran

³ Assistant Professor, Department of Earth Sciences, Faculty of Natural Science, University of Tabriz, Tabriz, Iran

Received: 2015 May 20

Accepted: 2015 December 06

Abstract

Arsenic is one of the most toxic and dangerous soluble substances in natural water. It has long-term ill effects on human health. Arsenic-contaminated water resources have been reported from many parts of the world and Iran, particularly from the Kurdistan province in the west of the country. The aim of this study is to identify the source of arsenic and mechanisms of its release into groundwater resources of the Chahardoli plain aquifers. Groundwater resources in this plain supply much of the water needs for drinking, agriculture and industry. Therefore, 31 water samples were collected from the plain aquifer and chemically analyzed for major and minor ions in the Hydrology Laboratory of Earth Sciences Department of the Tabriz University. Also, the trace elements were analyzed in the Kurdistan Waste Water Organization Laboratory. The results show high arsenic concentrations in the groundwater of the area. The highest arsenic concentration (270 µg/L) is related to a well located in the northwest part of the area which supplies water for agricultural purposes of Delbaran sector. According to the results obtained from multi-variable and graphical methods, there is a meaningful correlation between arsenic and major ions such as Na and K as well as silica, indicating that the source of arsenic is from volcanic rocks. It is therefore a geogenic rather than an anthropogenic phenomenon. The mechanism of arsenic releases into the water can be related to competitive adsorption of dissolved SiO₂ in adsorption sites such as oxides of iron, aluminium and manganese.

Keywords: Groundwater, Arsenic, Contamination, Chahardoli Plain, Kurdistan.

For Persian Version see pages 261 to 270

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