

# بررسی عوامل مؤثر بر غلظت بالای آرسنیک در آب زیرزمینی آبخوان‌های دشت تبریز

اصغر اصغری مقدم<sup>۱</sup> و رحیم بزرگر<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> استاد، دانشکده علوم طبیعی، گروه زمین‌شناسی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران  
<sup>۲</sup> دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده علوم طبیعی، گروه زمین‌شناسی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۰۵/۱۲ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۰۹/۲۶

## چکیده

دشت تبریز با وسعتی بیش از ۷۰۰ کیلومتر مربع از محدوده خاوری شهر تبریز تا شوره‌زارهای دریاچه ارومیه گسترده شده است. این دشت دارای انواع آبخوان با کیفیت آب زیرزمینی متفاوت است. آبخوان آزاد که در کل دشت گسترده شده، در مناطق تغذیه دشت از بالادست دارای کیفیت آب خوب و در طول مسیر جریان رودخانه آبی‌چای و قسمت‌های باختری دشت کاملاً شور می‌باشد. آبخوان‌های تحت فشار چند لایه‌ای که در مرکز و قسمت‌های باختری دشت قرار گرفته‌اند، از کیفیت آب نسبتاً خوبی برخوردارند. غلظت مقادیر آرسنیک نیز در این آبخوان‌ها مختلف بوده و نمونه‌های تجزیه شده از نظر شیمیایی و به‌ویژه غلظت آرسنیک دو گروه آب کاملاً متفاوتی را تشکیل می‌دهند. هدف این پژوهش، بررسی توزیع مکانی و عوامل کنترل‌کننده غلظت بالای آرسنیک در این آبخوان‌ها است. برای این منظور ۱۶ نمونه آب با توزیع مناسب در دشت از آبخوان‌های یاد شده، برای آنالیز یون‌های اصلی و عناصر جزئی جمع‌آوری و در آزمایشگاه مورد تجزیه شیمیایی قرار گرفتند. مقدار غلظت آرسنیک در آبخوان آزاد و در محل تغذیه از مرزهای دشت، کم و در آبخوان‌های تحت فشار و ژرف، زیاد است. ارتباط غلظت آرسنیک با شرایط هیدروژئولوژیکی، غلظت‌های نترات، سولفات و pH مقایسه و نتایج با روش‌های تجزیه به عوامل و روش‌های هیدروژئوشیمیایی تعبیر و تفسیر شد. حضور نترات و سولفات با بار عاملی مثبت و آرسنیک با بار عاملی منفی می‌تواند شرایط احیایی را برای سیستم آب زیرزمینی بیان کند که باعث تحرک آرسنیک می‌شود. اشباع‌شدگی (SI) کانی‌های حاوی آرسنیک، با وجود بالا بودن میزان آرسنیک در نمونه‌ها، بسیار پایین و تحت اشباع است. آرسنیک موجود در منابع آب زیرزمینی منطقه دارای منشأ زمین‌شناسی است و مقادیر غلظت آن به شرایط هیدروژئولوژیکی و احیایی محیط، مدت زمان ماندگاری آب در لایه‌های زیرین زمین و ژرفای چاه بستگی دارد.

**کلیدواژه‌ها:** غلظت آرسنیک، محیط احیا، آبخوان، روش تجزیه به عوامل، روش‌های هیدروژئوشیمیایی، دشت تبریز

\*نویسنده مسئول: اصغر اصغری مقدم

E-mail: Moghaddam@tabrizu.ac.ir

## ۱- پیش‌گفتار

مرتبط با فعالیت‌های آتشفشانی و نیز انحلال سنگ‌های هوازده، خاکستر و خاک آنها ناشی می‌شود (Christodoulidou et al., 2012). اگرچه بیشتر مشکلات محیطی ناشی از آرسنیک در محیط زیست، به‌وسیله عوامل طبیعی به وجود می‌آید اما در اثر فعالیت‌های انسانی مانند متالوژی، ساخت شیشه و سرامیک، تولید ابررسانه‌ها، نیمه هادی‌ها، ترانزیستور و لیزر، تخلیه مستقیم فاضلاب‌های صنعتی، احتراق سوخت‌های فسیلی، ته‌نشینی ذرات آرسنیک موجود در گرد و غبار هوا، باران یا برف، آفت‌کش‌ها و علف‌کش‌های آرسنیک‌دار نیز باعث افزایش این عنصر و ورود آن به محیط‌زیست و محیط‌های آبی می‌شود (Rahmani et al., 2010; Smedley & Kinniburgh, 2005). فعالیت‌های معدن‌کاری و صنایع وابسته به استخراج و ذوب فلزات نیز به‌صورت محلی عاملی مهم در پخش آرسنیک در آب و سایر محیط‌ها هستند (Bundschuh et al., 2011). بیشترین مقدار آرسنیک داخل آب از آزاد شدن آرسنیک سنگ‌ها و رسوبات است. از نظر مقدار آرسنیک کانی‌های سولفیدی در رده اول قرار دارند (Ahuja, 2008).

آرسنیک در آب‌ها، بیشتر به‌صورت غیرآلی، اکسی‌آنیون‌های آرسنیت سه ظرفیتی As(III) یا آرسنات پنج ظرفیتی As(V) یافت می‌شود. آرسنات پنج ظرفیتی As(V) گونه چیره آرسنیک در آب سطحی و آرسنیت سه ظرفیتی As(III) گونه چیره آن در آب‌های زیرزمینی است (Kelly et al., 2005).

فرایند انتقال آرسنیک از رسوبات به آب زیرزمینی به ویژگی‌های هیدروژئوشیمیایی آبخوان، وجود فازهای کانیایی اکسیدی یا احیایی و فاکتورهای مرتبط با فازهای جامد غنی از آرسنیک بستگی دارد. آبخوان‌های غنی از آرسنیک با غلظت‌های بالای آهن محلول، بی‌کربنات، pH، یون آمونیم و فسفات در شرایط احیایی (McCreadie et al., 2000; McArthur et al., 2001) و با اسیدیته، آهن و سولفات بالا در افق اکسیدی (Schreiber et al., 2000; Raessler et al., 2000);

کیفیت آب به ترکیب آب تغذیه‌ای، ترکیب کانیایی و واکنش‌پذیری سازنده‌های زمین‌شناسی موجود در آبخوان‌ها، فعالیت‌های بشری و پارامترهای محیطی که ممکن است تحرک ژئوشیمیایی ترکیبات را تحت تأثیر قرار دهد، بستگی دارد (Kouras et al., 2007). یکی از عوامل مهم در بررسی کیفیت آب‌های زیرزمینی، تعیین میزان عناصر کمیاب از جمله آرسنیک است، زیرا کاربردهای امکان‌پذیر آب را تحت تأثیر قرار می‌دهد. به‌ویژه آلودگی آب زیرزمینی به آرسنیک به علت سمیت بالا و رویداد گسترده آن، یک نگرانی روبه‌فزون است (Smedley & Kinniburgh, 2002).

محدوده غلظت آرسنیک در آب‌های طبیعی بسیار گسترده است و از ۰/۵ تا ۵۰۰۰ میکروگرم برلیتر تغییر می‌کند. غلظت معمول آن در آب شیرین کمتر از ۱۰ میکروگرم بر لیتر بوده و عمدتاً کمتر از یک میکروگرم بر لیتر است و به ندرت غلظت‌های بالا به‌ویژه در آب‌های زیرزمینی یافت می‌شود (Smedley & Kinniburgh, 2002). آب‌های زیرزمینی با غلظت‌های بالای آرسنیک بیشتر از کشورهایی چون آرژانتین (Garcia et al., 2007)، چین (Zhang et al., 2002)، بنگلادش (Zhang et al., 2008; Zahid et al., 2008) و نیپام (Postma et al., 2007) ... گزارش شده است.

بررسی‌های یاد شده نشان می‌دهند که آب‌های زیرزمینی با غلظت بالای آرسنیک معمولاً در دو محیط طبیعی یافت می‌شود: ۱- در آبخوان‌های حوضه‌های بسته با اقلیم خشک و نیمه‌خشک و ۲- در آبخوان‌های آبرفتی شدیداً دارای شرایط احیاء که هر دو محیط از نظر زمین‌شناسی شامل رسوبات آبرفتی جوان و از نظر توپوگرافی پست و هموار هستند. گردش و سرعت آب زیرزمینی در آنها بسیار ضعیف و کند است، به طوری که آرسنیک آزاد شده از رسوبات قادر به تجمع در آب‌های زیرزمینی می‌باشد (Smedley & Kinniburgh, 2002).

آرسنیک با غلظت بالا در آب‌های زیرزمینی در حد گسترده‌ای از کانی‌های

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱. موقعیت و هیدروژئولوژی منطقه

دشت تبریز در شمال‌باختر ایران در استان آذربایجان شرقی قرار گرفته است. این دشت از شمال به دامنه‌های جنوبی کوه‌های میشو، از جنوب به دامنه‌های شمالی سهند، از خاور به محدوده شهر تبریز و از باختر به اراضی شوره‌زار دریاچه ارومیه محدود می‌شود. گستره تقریبی دشت مورد مطالعه ۷۰۰ کیلومتر مربع می‌باشد و در ساحل خاوری دریاچه ارومیه واقع شده است. میانگین دمای سالانه این دشت ۱۲/۸ درجه سانتی‌گراد و میانگین درازمدت بارندگی سالانه آن ۲۳۰/۷ میلی‌متر است. با توجه به این داده‌ها و بر اساس روش اقلیم‌نمای آمبرژه اقلیم آن خشک سرد محاسبه شده است. دشت تبریز شکل شبه‌مثلثی دارد که رودخانه مهران رود از رأس خاوری آن وارد دشت شده و از داخل شهر تبریز عبور می‌کند و در انتهای باختری شهر به رودخانه آجی‌چای می‌پیوندد. رودخانه آجی‌چای مهم‌ترین رودخانه منطقه از ضلع شمال باختری این مثلث وارد دشت شده و در طول مرکز دشت به سمت باختر جریان یافته و در انتهای دشت به سبب شیب بسیار کم زمین، چندین شاخه شده و در جهت‌های باختری و جنوب باختری به مسیر خود ادامه داده و در نهایت به دریاچه ارومیه تخلیه می‌شود (شکل ۱). این دو رودخانه در مسیر خود در دشت تبریز رسوبات آبرفتی را به جا گذاشته‌اند. رودخانه‌های فرعی گمناب‌چای، سنیخ‌چای و صوفیان‌چای از جناح راست و رودخانه‌های سردرود و عنصرود از جناح چپ به رودخانه آجی‌چای می‌پیوندند. این رودخانه‌ها در منطقه ورودی به دشت، مخروط افکنه‌هایی را تشکیل داده‌اند. شکل ۱ نمای سه بعدی دشت تبریز و ارتفاعات اطراف آن را نشان می‌دهد.

### ۲-۲. زمین‌شناسی و هیدروژئولوژی منطقه

منطقه تبریز، محل تلاقی سیستم کوهستانی البرز و زاگرس بوده و بر اساس تقسیم‌بندی Berberian (1976)، که از لحاظ لرزه‌زمین‌ساخت صورت گرفته است، جزئی از پهنه ایران مرکزی است. از گسل‌های مهم منطقه، می‌توان گسل تبریز را با امتداد شمال باختری - جنوب خاوری نام برد که حرکات آن در گذشته سبب پایین افتادگی بخش جنوبی یا دشت تبریز و بالا آمدگی بخش شمالی آن و یا کوه مورو شده است. گسل شمال تبریز، کوه مورو را از ته‌نشست‌های آبرفتی دشت جدا می‌کند.

قدیمی‌ترین سازند زمین‌شناسی در منطقه مورد مطالعه مربوط به رسوبات، سنگ‌های دگرگونی و آهکی دونین - کربنیفر، پرمین - تریاس و کرتاسه پایینی و بالایی است که در شمال دشت و در کوه مورو در سطحی وسیع رخمون پیدا کرده‌اند و از شیست‌های دانه‌ریز، کوارتزیت، آهک و آهک بیومینه تشکیل یافته‌اند و به وسیله نفوذی‌های آذرین به هم خورده‌اند (اسدیان و افتخار نژاد، ۱۳۷۲).

سازندهای قرمز بالایی (سری میوسن) در سطح بسیار گسترده‌ای شمال و شمال خاوری دشت را پوشانده‌اند و از مارن‌های قرمز همراه با گچ، کنگلومرا و نمک و آهک‌های مارنی با ستبرایی بیش از ۱۰۰۰ متر تشکیل شده است. بر روی سازند قرمز بالایی لایه‌هایی از مارن زرد، ماسه سنگ همراه با لیگنیت و رس‌های خاکستری سبز مانند دریاچه‌ای مربوط به پلیوسن قرار گرفته‌اند که به طرف بالا لایه‌های مارنی و رسی ماهی‌دار (Fish beds) را در باختر شهر تبریز تشکیل می‌دهند (Asghari Moghaddam & Allaf Najib, 2006) (شکل ۲).

توف‌ها و آندزیت‌های پلیو - پلیستوسن آتشفشان سهند در سطح بسیار گسترده‌ای بر روی لایه‌های پلیوسن قرار گرفته‌اند و دامنه‌های شمالی سهند را می‌پوشانند. سازندهای آذرآواری سهند در قله بیشتر آندزیت و در دامنه‌ها از توف‌های آبرفتی تشکیل یافته است که ستبرای توف‌های آبرفتی در بعضی نقاط، بیش از ۵۰۰ متر گزارش شده است و از منابع آب زیرزمینی فوق‌العاده زیاد و با کیفیت خوب برخوردار است (Abkav Co., 1976).

رسوبات کواترنری نهشته‌های آبرفتی دشت تبریز بیشتر شامل شن، ماسه و سیلت و رس است که از خاور به سمت باختر به تدریج رسوبات دانه‌ریز تر می‌شوند.

(Hossain et al., 2004) مشخص می‌شود. سازوکار اصلی ورود آرسنیک به فاز آبی، فاز هیدروکسیدی آهن، منگنز و سولفیدی کانی‌های آرسنیک‌دار است (Zheng et al., 2004).

شکل رخداد و تحرک آرسنیک در آبخوان‌های رسوبی به طور عمده تحت تأثیر زمین‌شناسی محلی، ژئومورفولوژی، هیدروژئولوژی، ژئوشیمی رسوبات و آب و همچنین فعالیت‌های انسانی مانند معدن‌کاری و کاربری اراضی هستند (Smedley & Kinniburgh, 2002; Shamsudduha et al., 2008). در آب‌های زیرزمینی آرسنیک با اکسیژن ترکیب شده و تشکیل آرسنات و آرسنیت غیرآلی را می‌دهد (Chiban et al., 2012) که تحرک آرسنیت بیشتر از آرسنات است (Oremland & Stolz, 2003).

آلودگی آب زیرزمینی به آرسنیک از منشأهای طبیعی، در سرتاسر دنیا به چندین فرایند ژئوشیمیایی نسبت داده شده است. این فرایندها شامل اکسیداسیون سولفیدهای دارای آرسنیک، واجذبی آرسنیک از سطح اکسیدها و هیدروکسیدها، انحلال احیایی آرسنیک از اکسیدها و هیدروکسیدها، آزادسازی آرسنیک از آب‌های ژئوترمال و تغلیظ به صورت تبخیری (Welch et al., 2000) و آب‌شویی آرسنیک از سولفیدها توسط کربنات‌ها (Kim et al., 2000) هستند.

سمی بودن آرسنیک بسته به شرایط شیمیایی آن متغیر است و در کل فرم‌های غیرآلی سمی‌تر از ترکیبات آلی هستند. بر اساس مطالعات، سمیت ترکیبات آرسنیک‌دار از کمترین به بیشترین سمیت، به صورت آرسنیک عنصری > ترکیبات آرسنیم > ترکیبات آلی پنج ظرفیتی > آرسنات‌های غیرآلی پنج ظرفیتی > آرسنیت‌های غیرآلی سه ظرفیتی > آرسنیت‌ها می‌باشد (Smedley & Kinniburgh, 2002). کاهش آرسنات به آرسنیت سه ظرفیتی با سمیت بالا ممکن است با رها شدن آن به صورت محلول همراه باشد، که آلودگی گسترده محیطی را به دنبال دارد. آرسنات تحت شرایط اکسیدان یافت می‌شود که با اکسید آهن جذب می‌شود (Waychunas et al., 1993). بیشترین فراوانی آرسنیک در pH‌های ۶/۵ تا ۸/۵ بوده و در هر دو شرایط اکسیدی و احیایی یافت می‌شود (Baeyens et al., 2007). در مقادیر pH بالا (۸/۵-۹/۵) اتصال آرسنیک با اکسیدهای آهن ضعیف‌تر از حالت pH‌های پایین‌تر است و بنابراین باعث آلودگی بیشتری می‌شود (Anawar et al., 2003). بر اساس استاندارد آژانس حفاظت محیطی آمریکا (USEPA, 2001) و سازمان بهداشت جهانی (WHO, 2008) بیشینه سطح غلظت آرسنیک در منابع آبی ۱۰ µg/L تعیین شده است.

از سال ۱۳۳۵ تا ۱۳۵۵ بحث و بررسی‌های زیادی در مورد هیدروژئولوژی دشت تبریز و دامنه‌های شمالی سهند جهت توسعه منابع آب زیرزمینی و تأمین آب آشامیدنی شهر تبریز و کشاورزی فعال این منطقه انجام گرفته است. شرکت‌های فرانسوی همچون OFER-ETCO و CITRA-SOGREAH-CGG-HYDRA به ترتیب مطالعاتی را برای تأمین آب کشاورزی منطقه از رودخانه آجی‌چای و منابع آب زیرزمینی دشت تبریز انجام داده‌اند (Asghari Moghaddam, 1991). شرکت مهندسی آباکو (۱۹۷۶) با انجام مطالعات ژئوفیزیکی از جمله ژئوالکتریک و آنکسار لرزه‌ای، ستبرای رسوبات آبرفتی دشت تبریز و دامنه‌های شمالی سهند را مورد بررسی قرار داده‌اند. شرکت مهندسی ایراب (IRAB Engineering Company, 1977) چاه‌های اکتشافی و بهره‌برداری زیادی را در دشت تبریز برای تأمین آب فرودگاه و نیروگاه حرارتی تبریز و پارک بزرگ تبریز (واقع در جنوب فرودگاه تبریز) حفر نموده‌اند (Asghari Moghaddam, 1991) هیدروژئولوژی دشت تبریز و دامنه‌های شمالی سهند را مورد بررسی قرار داد و پس از آن تحقیقات علمی قابل ذکر دیگری در مورد وجود عناصر جزئی به‌ویژه آرسنیک در منابع آب زیرزمینی دشت تبریز تا به حال انجام نگرفته است. هدف اصلی این تحقیق بررسی توزیع مکانی و عوامل کنترل‌کننده غلظت آرسنیک در منابع آب زیرزمینی دشت تبریز است.

ژرف، در مهر ماه سال ۱۳۹۱ صورت گرفت. موقعیت نقاط نمونه برداری در شکل ۴ نشان داده شده است. نمونه‌های برداشتی به منظور آنالیز عناصر اصلی و کمیاب در ظروف پلی اتیلنی جداگانه صورت گرفت که به نمونه‌های برداشتی برای آنالیز عناصر کمیاب، ۲ میلی لیتر اسید نیتریک به عنوان نگهدارنده اضافه شد. پارامترها و یون‌های اندازه گیری شده شامل اسیدیته (pH)، هدایت الکتریکی (EC)، کاتیون‌ها و آنیون‌های اصلی، نیترات و برخی از فلزات سنگین مانند AS، Fe، Mn، Cr، Zn و Al هستند. کاتیون‌های سدیم و پتاسیم به روش نورسنج شعله‌ای، آنیون‌های سولفات و نیترات به روش اسپکتروفوتومتری و سایر کاتیون‌ها و آنیون‌ها به روش حجم سنجی در آزمایشگاه آب‌شناسی دانشگاه تبریز و عناصر کمیاب به روش جذب اتمی در آزمایشگاه کنترل کیفی آب استان آذربایجان شرقی اندازه گیری شدند. برای اندازه گیری آرسنیک و سایر عناصر کمیاب از دستگاه جذب اتمی مدل Spectra AA 220 مجهز به کوره گرافیتی مدل GTA110 ساخت شرکت واریان (Varian) استفاده شد. در این مطالعه سعی بر آن شده تا از روش‌های آماری از جمله تجزیه به عوامل، تجزیه خوشه‌ای، ضرایب همبستگی و روش‌های هیدروشیمیایی مانند شاخص‌های اشباع برای تحلیل کیفیت شیمیایی و منشأ احتمالی آرسنیک موجود در آب زیرزمینی استفاده شود.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱. بررسی داده‌ها

پارامترهای آماری نمونه‌های آب زیرزمینی دشت تبریز در جدول ۱ نشان داده شده است. مقدار هدایت الکتریکی نمونه‌ها بین  $1200 \mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$  تا  $12500 \mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$  قرار دارد. مقادیر بالای EC در منطقه، به ویژه در آبخوان آزاد قسمت‌های مرکزی و انتهایی دشت از شیب بسیار کم سطح زمین و سطح ایستابی، ژرفای کم سطح آب زیرزمینی و تبخیر از آن، وجود مرز رس و سیلت در محل خروجی آب زیرزمینی، نفوذ آب شور از رودخانه آجی‌چای و نفوذ از پساب‌های شهری و صنعتی ناشی می‌شود. نمونه‌های آب دارای pH ۷/۵ تا ۸ هستند که آنها را در رده کمی قلیایی تا قلیایی قرار می‌دهد.

شکل ۵ موقعیت نمونه‌ها و تغییرات غلظت آرسنیک در آنها را نشان داده و با مقدار استاندارد آن در آب آشامیدنی مقایسه می‌کند. غلظت آرسنیک در نمونه‌های آب زیرزمینی از  $3 \mu\text{g}/\text{L}$  تا  $150 \mu\text{g}/\text{L}$  متغیر است. تقریباً ۹۴٪ از نمونه‌ها، غلظت آرسنیک بیشتر از حد مجاز برای آشامیدن ( $10 \mu\text{g}/\text{L}$ ) را نشان می‌دهند. کمترین غلظت آرسنیک مربوط به چاه شماره ۱۴ در منطقه چرمشهر است که کمترین ژرفای چاه نمونه برداری را دارد و بیشترین غلظت آن مربوط به چاه ۱۱ در منطقه ایلخچی می‌باشد. مقدار غلظت آرسنیک در آبخوان آزاد و در چاه‌های کم ژرفا به ویژه در حاشیه دشت در جایی که تغذیه از بالادست صورت می‌گیرد، کم و در آبخوان‌های تحت فشار و ژرف، زیاد است. شکل ۶ مقادیر غلظت آرسنیک در نمونه‌ها را نسبت به ژرفای چاه نشان می‌دهد. در این شکل آشکارا دو گروه آب متفاوت از نظر مقدار غلظت آرسنیک مشاهده می‌شود. ۹ مورد از نمونه‌های غنی از آرسنیک از آبخوان‌های تحت فشار و از چاه‌هایی که بیش از ۶۰ متر ژرفا دارند جمع‌آوری شده‌اند و در شکل ۶ به صورت مربع توپر نشان داده شده‌اند. ۷ مورد از نمونه‌های نشان داده شده به صورت دایره توپر گروه دیگری را تشکیل می‌دهند که فقیر از آرسنیک بوده و عمدتاً از چاه‌های کم ژرفا و از آبخوان آزاد جمع‌آوری شده‌اند. بنابراین غلظت آرسنیک در منطقه به ژرفای چاه، نوع آبخوان و ویژگی‌های هیدروژئوشیمیایی آن، فاصله از محل تغذیه و زمان ماندگاری آب در لایه‌های زیر زمین بستگی دارد. با این وجود، ناهمگنی درون آبخوان‌ها و تنوع منابع تغذیه، بعضی از نمونه‌ها را از این قاعده مستثنی کرده و ممکن است مقدار غلظت آرسنیک در دو چاه مجاور هم متفاوت باشند.

پادگانه‌های (تراس) رودخانه آجی‌چای از لایه‌های متناوب شن و ماسه و سیلت و رس با ستبرایی تا ۲۰۰ متر تشکیل یافته است (IRAB Engineering CO., 1977).

رودخانه اصلی آجی‌چای و سه رودخانه فرعی ورودی از شمال دشت در طول مسیر خود عمدتاً از سازند قرمز بالایی عبور می‌کنند، در نتیجه در دبی‌های زیاد دارای مواد معلق دانه‌ریز فراوان و در دبی‌های کم دارای شوری بالا هستند. سه رودخانه فرعی که از دامنه‌های شمالی سه سد منشأ می‌گیرند دارای کیفیت خوب و مواد معلق دانه‌درشت هستند. بنابراین آن قسمت از آبخوان دشت که در شمال‌باختر رودخانه آجی‌چای و مجاور مناطق کوهستانی قرار گرفته از نوع آبخوان آزاد بوده و از نفوذپذیری کم و شوری بالایی برخوردارند. آبخوان‌های تشکیل شده در پادگانه‌های رودخانه آجی‌چای چند لایه‌ای بوده و از نوع آزاد و تحت فشار هستند (شکل ۳). آبخوان‌های موجود در مخروط‌افکنه‌های مناطق جنوب خاوری و جنوب دشت از نوع آزاد و دارای آب با کیفیت بهتر می‌باشند (Asghari Moghaddam & Allaf Najib, 2006).

آبخوان آزاد دشت تبریز، مخروط‌افکنه‌های جنوبی و شمالی دشت و همچنین لایه بالایی پادگانه‌های رودخانه آجی‌چای را در بر می‌گیرد. بیشترین ستبرای آبخوان آزاد در دشت تبریز ۱۰۰ متر است که این ستبرای به طرف کوه و نیز به طرف مرکز دشت کاهش یافته و تا ۵۰ متری رسد (Asghari Moghaddam, 1991).

با آن که پادگانه‌های رودخانه آجی‌چای آبخوان‌های چند لایه‌ای را تشکیل می‌دهند، ولی جدایی اصلی آبخوان آزاد از تحت فشار در ژرفای ۵۰ تا ۶۰ متری از سطح زمین صورت می‌گیرد، به طوری که کیفیت آب زیرزمینی تا ژرفای ۵۰ تا ۶۰ متری شور و از ۶۰ تا ۱۲۰ متری شیرین بوده است. شکل ۳ مقطع زمین‌شناسی از لایه‌های مختلف رسوبات آبرفتی و موقعیت لوله‌های کور و مشبک این چاه‌ها را نشان می‌دهد. امروزه به دلیل استخراج بیش از حد از آب زیرزمینی آبخوان تحت فشار، تعادل آبخوان‌ها به هم خورده و به نوعی، اختلاط بین آب آبخوان‌های شیرین و شور به وجود آمده است که این امر موجب شده است که آبخوان‌های ژرف زیرین نیز در حال حاضر شور شوند (Asghari Moghaddam, 1991).

در جنوب دشت، در بعضی مناطق مرز بین توف‌های آبرفتی و مخروط‌افکنه‌های دشت یک مرز ژئومورفولوژیکی است ولی در بعضی مناطق دیگر این دو توسط مارن‌ها و لایه‌های ماهی‌دار پلیوسن از هم جدا شده‌اند (برزگر، ۱۳۹۲).

به طور کلی آبخوان آزاد دشت در کل لایه‌های آبدار سطحی گسترده شده و در مناطق تغذیه دشت از بالادست دارای کیفیت آب خوب ولی در طول مسیر جریان رودخانه آجی‌چای و قسمت‌های انتهایی دشت کاملاً شور است. آبخوان‌های تحت فشار در مرکز و قسمت‌های انتهایی دشت قرار گرفته‌اند و از کیفیت آب نسبتاً خوبی برخوردارند. شکل ۴ موقعیت نمادین این دو آبخوان را نشان می‌دهد.

از منابع تغذیه کننده این آبخوان‌ها می‌توان به بارش‌های جوی، رودخانه‌های موجود در منطقه، جریان‌های زیرزمینی ورودی از ارتفاعات منتهی به دشت، آب برگشتی از آبیاری و مصارف شهری و پساب صنعتی اشاره کرد. از این آب‌های برگشتی بیشتر آن آبی می‌تواند به آبخوان‌های تحت فشار وارد شود که با آبخوان آزاد قرار گرفته بر روی سنگ کف تغذیه شده‌اند. بیشترین آب زیرزمینی ورودی از بالادست از توف‌های آبرفتی دامنه‌های شمالی سه سد صورت می‌گیرد که منابع آب زیرزمینی آبخوان آزاد در قسمت‌های خاوری و جنوبی دشت و بیشتر منابع آب زیرزمینی آبخوان‌های تحت فشار را تأمین می‌کند (Asghari Moghaddam & Allaf Najib, 2006). جهت جریان عمومی آب زیرزمینی به پیروی از توپوگرافی منطقه، بیشتر از شمال خاوری و جنوب خاوری به سمت جنوب‌باختری و شمال‌باختری و نیز از خاور به سمت باختر است. بیشترین ژرفای سطح آب زیرزمینی در بخش خاوری و جنوبی و کمترین ژرفای سطح آب زیرزمینی در بخش باختری دشت دیده می‌شود. به منظور بررسی آرسنیک در منطقه، نمونه برداری از ۱۶ حلقه چاه نیمه ژرف و

### ۲-۳. همبستگی

آنالیز ضریب همبستگی دو متغیر برای توصیف ارتباط جفت پارامترهای هیدروشیمیایی به کار برده شده است. ضریب همبستگی (r) بالا (نزدیک +1 یا -1) به معنی همبستگی خوب بین دو جفت متغیر می‌باشد و مقادیر نزدیک به صفر بیانگر عدم ارتباط بین دو متغیر در یک سطح معنی‌دار  $p < 0.05$  است. به‌طور صریح می‌توان گفت پارامترهایی که  $r > 0.7$  نشان می‌دهند، به‌صورت همبستگی قوی،  $0.7 < r < 0.9$  همبستگی متوسط و  $r < 0.5$  همبستگی ضعیف در نظر گرفته می‌شوند (Oinam et al., 2012). در جدول ۲ ماتریس همبستگی پیرسون پارامترهای فیزیکوشیمیایی نشان داده شده است. آرسنیک با هیچ یک از یون‌ها و پارامترهای اندازه‌گیری شده، همبستگی قوی را نشان نمی‌دهد. عدم وجود همبستگی‌ها نشان می‌دهد که تحرک آرسنیک توسط چندین فرایند مختلف صورت می‌پذیرد.

مقادیر pH بالا، جذب سطحی آرسنیک بر روی کلویید و کانی‌های رسی را کاهش داده و انتقال آن را تحت تأثیر قرار می‌دهد (Wang & Mulligan, 2004). بنابراین همبستگی ضعیف بین آرسنیک و pH نشان می‌دهد که قلیابیت ضعیف ممکن است منجر به آزاد شدن آرسنیک از رسوبات شود. یون‌های بی‌کربنات با کربناتی کردن کانی‌های سولفید آرسنیک، سبب آب‌شویی آرسنیک به آب زیرزمینی می‌شوند (Hossain et al., 2004; Kim et al., 2000). پژوهشگران متعددی همبستگی مثبت قابل توجه بین بی‌کربنات و آرسنیک را در pH خنثی و شرایط احیایی اشاره کرده‌اند (Ramanathan et al., 2007). اما در این منطقه آرسنیک هیچ‌گونه همبستگی با بی‌کربنات ندارد. این امر بیانگر آن است که بی‌کربنات در آزاد کردن آرسنیک به آب زیرزمینی منطقه دخالتی نداشته و ممکن است هر دو از منشأهای مختلفی باشند. همبستگی متوسط منفی بین آرسنیک و کلسیم و منیزیم، می‌تواند به علت فرایند واجذبی (Desorption) باشد که در این پدیده آرسنیک از کانی‌های آرسنیک‌دار به آب زیرزمینی آزاد می‌شود.

آرسنیک و سولفات دارای همبستگی متوسط منفی هستند که نشان می‌دهد آرسنیک از اکسیداسیون پیریت آرسنیک‌دار یا آرسنوپیریت در تبادل سنگ-آب آزاد نشده است (Harvey et al., 2002; Anawar et al., 2003; Oinam et al., 2011). همچنین ضریب همبستگی منفی بین سولفات و نیترات با آرسنیک نشان می‌دهد که آلودگی آرسنیک عمدتاً در شرایط احیایی است (Harvey et al., 2002; Guo et al., 2011; Saumen et al., 2011; Anawar et al., 2003).

در مطالعات زیادی ارتباط بین آهن و منگنز با آرسنیک در آب زیرزمینی بررسی شده است (Chakraborti et al., 2001; Pollizotto et al., 2005; Halim et al., 2009). ضریب همبستگی بین آرسنیک و آهن ( $r=0.099, p>0.05$ ) و آرسنیک و منگنز ( $r=0.016, p>0.05$ ) هیچ‌گونه ارتباطی بین آنها نشان نمی‌دهد. عدم همبستگی بین آرسنیک محلول و آهن و منگنز ممکن است از ته‌نشست فازهای کانیایی آهن و منگنز مانند سیدریت ( $FeCO_3$ )، ویویانیت  $[Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O]$ ، پیریت ( $FeS_2$ ) و رودوکروسیت ( $MnCO_3$ ) ناشی شود (Mc Arthur et al., 2001; Hasan et al., 2009; Pazand & Fereidoni Sarvestani, 2012). ضعیف نشان می‌دهند که احیای آرسنیک، آهن و منگنز ممکن است همزمان اتفاق نیفتاده باشند. آزادسازی آرسنیک از رسوبات پس از احیای آهن (III) صورت می‌پذیرد (Islam et al., 2004).

آرسنیک می‌تواند به‌عنوان یک جزء سازنده از بعضی کودهای نیترا ته و آفت‌کش‌ها باشد (O' Neill, 1995; Gomez et al., 2006). عدم همبستگی بین آرسنیک و نیترات به این مطلب اشاره می‌کند که بی‌هنجاری‌های آرسنیک در آب زیرزمینی منطقه با مدل پخش آلودگی از یک منبع نقطه‌ای مستقر در سطح زمین، که در ارتباط با فعالیت‌های کشاورزی است، منطبق نیست.

### ۳-۳. تجزیه به عوامل

تجزیه به عوامل یک روش زمین‌آمار چند متغیره است که ارتباط بین نمونه‌ها و متغیرها را بیان می‌کند (Jolliffe, 2002; Menco & Mas-Pla, 2008). این روش برای مطالعات رخصاره‌های هیدروشیمیایی و تعیین منشأ آنها، مطالعات آلودگی آب‌های زیرزمینی، و شناسایی فرایندهای زمین‌زاد و انسان‌زاد مؤثر در آنها به کار برده می‌شود (Aris et al., 2007; Dragon, 2006). این روش توسط پژوهشگران مختلف به منظور شناخت ارتباط بین تشکیل‌دهنده‌ها و تشریح فرایندهای هیدروشیمیایی به کار برده شده است (Guler et al., 2002; Kumar et al., 2006). اولین مرحله در این روش استاندارد کردن پارامترهاست که برای تمام پارامترها صورت گرفت. این کار به منظور غلبه بر مشکل متفاوت بودن واحدهای متغیرها است (Fitzpatrick et al., 2007). مرحله بعد به‌دست آوردن عوامل از پارامترهای مورد استفاده است که برای انجام تجزیه از روش اجزای اصلی استفاده شد. چرخش عوامل اصلی به روش واریماکس صورت گرفت (Omo-Irabor et al., 2008). بدین منظور ابتدا مقادیر ویژه، واریانس، درصد واریانس و واریانس تجمعی برای بررسی دقیق متغیرها و انتخاب مناسب عوامل مؤثر بر سیستم محاسبه می‌شوند (جدول ۳). عموماً در این روش مقادیر ویژه بالاتر از ۱ را به‌عنوان عوامل مؤثر بر سیستم در نظر می‌گیرند (Lu et al., 2011).

بر این اساس شش عامل اول که مقادیر ویژه بالاتر از یک دارند به‌عنوان عوامل اصلی شناسایی شدند که ۹۰ درصد از تغییرات کل را شامل می‌شوند. از میان عوامل حاصله، اولین عامل بیشترین واریانس را شامل می‌شود و به ترتیب عوامل بعدی مقادیر کمتری از واریانس را نشان می‌دهند. چهار عامل اول در مقایسه با عوامل دیگر بیشترین واریانس را دارند که نشانگر اهمیت این عوامل در هیدروشیمی منطقه است. جدول ۳ ماتریس عوامل شش عامل را نشان می‌دهد. ضرایب بالای (۱ تا -۱) پارامترهای به‌دست آمده (مثبت یا منفی) که تشکیل‌دهنده هر یک از عوامل هستند، نشان‌دهنده تأثیر بالای آن متغیر (مثبت یا منفی) می‌باشد.

پارامترهای مؤثر در عامل اول شامل یون‌های سدیم، پتاسیم، کلراید، فلئورید و هدایت الکتریکی با بارهای عاملی بالای مثبت هستند که نشان‌دهنده روند عمومی آب‌های زیرزمینی و تأثیر سازندهای تبخیری و نمکی در آب زیرزمینی و انحلال کانی‌های موجود در این سازندها (سازندهای میوسن و پلیوسن در منطقه) است و مسئول حدود ۲۸٪ از تغییرات کیفیت آب زیرزمینی می‌باشد. بارهای عاملی قوی بین یون‌های سدیم و پتاسیم، هوازگی طبیعی کانی‌های سنگ‌ها و فرایندهای تعویض یونی گوناگون را بیان می‌کند (Drever, 1997). عامل دوم با واریانس حدود ۱۷٪ شامل کلسیم، منیزیم، سولفات و نیترات با بار عاملی مثبت و آرسنیک با بار عاملی منفی می‌باشد که می‌توان انحلال تبخیری‌ها به‌ویژه ژپس نسبت داد. حضور نیترات و سولفات با بار عاملی مثبت و آرسنیک با بار عاملی منفی در این عامل می‌تواند شرایط احیایی را برای سیستم آب زیرزمینی بیان کند که باعث تحرک آرسنیک می‌شود. عامل سوم با واریانس حدود ۱۳٪ با آلومینیم، منگنز و آهن به‌طور مثبت در ارتباط می‌باشد که بیانگر منشأ یکسان آنها است. عامل چهارم مسئول حدود ۱۰٪ از تغییرات کیفیت آب زیرزمینی می‌باشد. در این عامل سیلیس و کروم بار عاملی مثبت و بالاتری دارند و نشان‌دهنده تأثیر انسانی از جمله فعالیت‌های صنعتی و کشاورزی بر آب زیرزمینی منطقه است. عامل پنجم با واریانس حدود ۹٪ نشانگر تأثیر یون بی‌کربنات در آب زیرزمینی منطقه است که تأثیر آنها کم می‌باشد. این عامل نشان‌دهنده تغذیه ناشی از بارندگی در سطح دشت است (Lawrence & Upchurch, 1982). با توجه به عدم ارتباط این عامل با کلسیم و منیزیم، انحلال کربنات‌ها را نمی‌توان به این عامل نسبت داد. در عامل ششم با واریانس ۸٪، کربنات و روی با بار عاملی مثبت مؤثرند. پارامترهای موجود در فاکتورهای اول، سوم، پنجم و ششم، نشان‌دهنده روند طبیعی آب‌زیرزمینی و تأثیر سازندهای زمین‌شناسی بر آن می‌باشند که به این فاکتورها



از سولفیدها توسط کربنات‌ها (Kim et al., 2000; Peters et al., 1999; Wang & Mulligan, 2004; Schreiber et al., 2003; Welch et al., 2000) و تعویض آرسنیک جذب شده با سایر آنیون‌ها (فسفات، بی کربنات و سیلیکات) (Root et al., 2005) فرایندهای عمده آزادسازی آرسنیک به آب زیرزمینی تصور می‌شوند.

همانطور که پیش‌تر گفته شد، همبستگی منفی بین آرسنیک و سولفات نشان می‌دهد که منشأ آرسنیک در آب زیرزمینی منطقه، اکسیداسیون کانی‌های سولفیدی آرسنیک‌دار نیست.

شرایط کاهش در محیط‌های آبی احتمالاً به وسیله اکسیدشدن مواد آلی حاضر در رسوبات به وجود می‌آیند (Ahmed et al., 2004). بنابراین محیط‌های آبی متأثر از آلودگی مواد آلی، دارای غلظت بالایی از آرسنیک حل شده به عنوان نتیجه انحلال کاهش کانی‌های سولفات آرسنیک است (Nickson et al., 2000; Smedley & Kinniburgh, 2005). با توجه به همبستگی منفی بین آرسنیک و سولفات این فرایند به نظر محتمل می‌رسد.

مطالعات زیادی نشان داده‌اند که، pH جذب سطحی آرسنیک روی اکسی‌هیدروکسیدهای آهن را تحت تأثیر قرار می‌دهد (ندیری و همکاران، ۱۳۹۱). آرسنیک به آسانی در pH تیپیک آب زیرزمینی (۶/۵-۸/۵) متحرک می‌شود و به‌ویژه در مقادیر pH بالا و اجذبی آن از سطح اکسی-هیدروکسیدها راحت‌تر صورت می‌گیرد (Smedley & Kinniburgh, 2002). همان‌طور که در شکل ۱۰ ملاحظه می‌شود، غلظت آرسنیک با افزایش pH افزایش می‌یابد، که این می‌تواند به این دلیل باشد که pH نقش کنترل‌کننده در جذب سطحی آرسنیک روی سطوح کانی‌ها به‌ویژه جذب آرسنات روی کانی‌های آهن دارد (Peters & Blum, 2003; Peters, 2008).

پلات آرسنیک در برابر آهن اغلب برای تشخیص ارتباط این دو عنصر به کار می‌رود و در بیشتر موارد غلظت‌های بالای آرسنیک با مقادیر آهن مطابقت دارند که با خط ۱:۱ نزدیک محور لا نمودار نشان داده می‌شود (شکل ۱۱). نمونه‌های قرار گرفته در این دسته چندین تعبیر و تفسیر متفاوت دارند. یکی انحلال استوکیومتری آرسنوپیریت است که به انتقال آرسنیک و آهن می‌انجامد و دیگری واجذبی آرسنات وابسته به pH در حضور آهن محلول می‌باشد (Peters, 2008). نمونه‌هایی که در طول خط ۱:۱ پلات شده‌اند، با واجذبی وابسته به pH سازگار هستند (شکل ۱۱). تمامی نمونه‌ها در طول خط ۱:۱ پلات نشده‌اند که نشانگر نمونه‌های با غلظت آرسنیک بالا به سبب انحلال کاهش اکسیدهای آهن است.

حضور نیترات در آب زیرزمینی ممکن است یک نقش مهم در اکسیداسیون آرسنیک ایفا کند. شکل ۱۲ نشان می‌دهد که غلظت نیترات و سولفات نمونه‌ها با غلظت آرسنیک رابطه عکس دارند. در سیستم‌های آب سطحی نیترات به عنوان پایانه پذیرنده الکترون عمل می‌کند و تشکیل آرسنات و آهن فریک را حتی در شرایط احیا سبب می‌شود (Senn & Hemond, 2002). در آب زیرزمینی، نیترات می‌تواند متحرک آرسنیک را کنترل کند. در این فرایند نیترات سبب تشکیل اکسیدهای آهن شده و باعث جذب سطحی آرسنیک روی این اکسیدهای آهن می‌شود (Hohn et al., 2006).

در منطقه تبریز فعالیت‌های صنعتی متنوعی وجود دارد که از آن جمله می‌توان کارخانه‌های چرم‌سازی روستای مایان، کارخانه‌های ماشین‌سازی، تراکتورسازی و پالایشگاه نفت تبریز را نام برد. پساب‌های این کارخانجات و صنایع و همچنین پساب‌های شهر تبریز (قسمتی تصفیه شده و قسمتی نیز به صورت خام) بدون هیچ‌گونه کنترلی به رودخانه آجی‌چای وارد می‌شوند و با توجه به وجود ارتباط هیدرولیکی بین رودخانه و آبخوان دشت تبریز می‌توانند سبب آلودگی‌های احتمالی منابع آب زیرزمینی گردند. تغییرات غلظت آرسنیک نسبت به فاصله نقاط نمونه‌برداری از

زمین‌زاد (Geogenic) گفته می‌شود. فاکتور دوم نشان‌دهنده متحرک آرسنیک در محیط‌های حیایی و فاکتور چهارم نشان‌دهنده تأثیر فعالیت‌های انسانی و یا کشاورزی است که فاکتور انسان‌زاد (Anthropogenic) گفته می‌شود.

### ۳-۴. آنالیز خوشه‌ای

روش‌های خوشه‌بندی سلسله‌مراتبی روشی مناسب برای تحلیل داده‌های نمونه‌های آبی هستند که برای ارزیابی داده‌های کیفی آب و امکان گروه‌بندی هیدروشیمیایی نمونه‌ها به کار برده می‌شوند و از نقطه نظر آماری در هیدرولوژی و زمین‌شناسی دارای اهمیت خاصی هستند (Zhang et al., 2012).

شکل ۷ نتیجه تحلیل خوشه‌ای بر اساس یون‌های اصلی و کماب را نشان می‌دهد. خوشه‌های مختلف در هر نمودار خوشه‌ای نشان‌دهنده یک حالت هیدروژئوشیمی مشابه از آب زیرزمینی است. مطابق شکل، نمونه‌های آب زیرزمینی دشت تبریز در ۳ خوشه قرار گرفته‌اند. هر یک از این خوشه‌ها در سطح پایین‌تر به دسته‌های ریزتر تقسیم می‌گردند.

نمونه‌هایی که در خوشه ۱ قرار گرفته‌اند، دارای نیترات و هدایت الکتریکی پایین‌تر و pH بالاتری نسبت به نمونه‌های خوشه‌های ۲ و ۳ می‌باشند، همچنین میانگین غلظت آرسنیک نمونه‌های خوشه ۱ در مقایسه با خوشه ۲ و ۳ بیشتر است. بر اساس شکل ۷ بیشترین شباهت را نمونه‌های ۱، ۶ و ۱۵ نشان می‌دهند که میزان غلظت عناصر کماب آنها نیز شباهت نزدیکی به هم دارند.

### ۳-۵. منشأ و آزاد شدن آرسنیک به آب زیرزمینی

با استفاده از نرم افزار PHREEQC (Parkhurst & Appelo, 1999)، ضریب اشباع (SI) کانی‌های آرسنیک دارای Fe, Al, Ca, Mn, Zn محاسبه شد. خروجی داده‌ها (شکل ۸) نشان داد که اشباع‌شدگی (SI) کانی‌های حاوی آرسنیک، با وجود بالا بودن میزان آرسنیک در نمونه‌ها، بسیار پایین و تحت اشباع است. این امر نشان‌دهنده انحلال‌پذیری بالای ترکیبات آرسنیک‌دار در آب است (اصغری مقدم و جلالی، ۱۳۹۳) و بیان می‌کند که آرسنیک پس از متحرک باید به صورت محلول باقی بماند (Mukherjee et al., 2008). مدل ژئوشیمیایی نشان می‌دهد که این کانی‌ها به اشباعیت نرسیده‌اند، بنابراین واکنش‌های جذب آرسنیک روی اکسی‌هیدروکسیدهای آهن (به‌ویژه در کانی‌های رسی) ممکن است غلظت آرسنیک را کنترل کند (Zhu et al., 2003). همچنین آرسنیک می‌تواند روی سطح Al مخصوصاً گیسیت و فازهای Mn جذب شود (Korte & Fernando, 1991; Foster et al., 1998). محاسبات PHREEQC نشان می‌دهد که بیشتر نمونه‌های آب زیرزمینی در منطقه نسبت به گیسیت، گوتیت و آمورف‌های  $Fe(OH)_3$  فوق‌اشباع هستند (به استثنای نمونه‌های ۶ و ۱۵) بنابراین احتمالاً واکنش‌های جذب سطحی و هم‌نشستی آرسنیک با کانی‌های هیدروکسید آهن، آلومینیم و منگنز غلظت آرسنیک در آب زیرزمینی را کنترل می‌کند (Zhu et al., 2003). با توجه به نمودار اشباع کانی‌های آرسنیک‌دار، نمونه ۱۴ که کمترین مقدار غلظت آرسنیک را دارد، کمترین ضریب اشباع را برای  $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$  و  $AlAsO_4 \cdot 2H_2O$  نشان می‌دهد، حال آن‌که نمونه‌های با غلظت آرسنیک بیشتر ضریب اشباع بیشتر برای کانی‌های آرسنیک‌دار یاد شده دارند.

با وجود اینکه مقادیر شاخص اشباع کانی‌های آرسنیک‌دار خیلی پایین هستند، شواهد نشان می‌دهند که غلظت آرسنیک با افزایش شاخص اشباع آرسنات منگنزدار افزایش می‌یابد در حالی که این روند برای آرسنات حاوی آهن، کلسیم، روی و آلومینیم افزایشی نمی‌باشد (شکل ۹). بنابراین به نظر می‌رسد که آرسنات منگنزدار، غلظت بالای آرسنیک در آب زیرزمینی منطقه را کنترل می‌کند.

اکسیداسیون کانی‌های سولفیدی آرسنیک‌دار، واجذبی آرسنیک از اکسی‌هیدروکسیدها، انحلال کاهش اکسی‌هیدروکسیدهای غنی از آرسنیک، آزادشدن از آب‌های ژئوترمال، تغلیظ تبخیری مانند آب‌شویی آرسنیک

#### ۴- نتیجه‌گیری

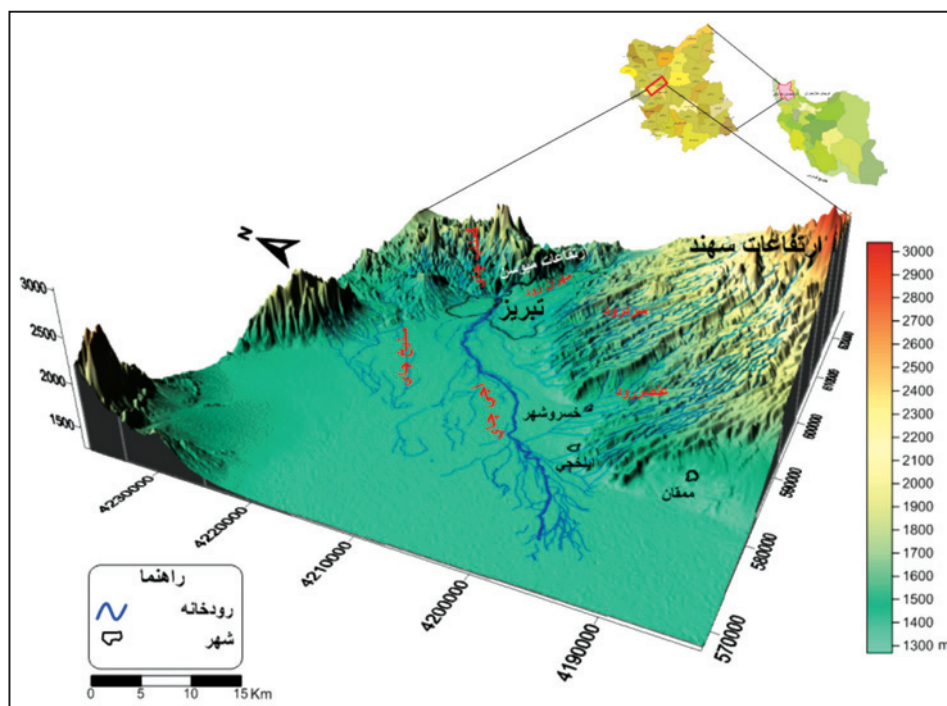
نتایج حاصل از آنالیز شیمیایی ۱۶ نمونه آب از چاه‌های بهره‌برداری آبخوان‌های آزاد و تحت فشار دشت تبریز نشان می‌دهد، که در ۱۴ مورد از این نمونه‌ها مقادیر عنصر آرسنیک بیشتر از استاندارد جهانی تعیین شده برای آب آشامیدنی است. از عوامل بسیار مؤثر بر مقدار غلظت بالای آرسنیک در نمونه‌های آب می‌توان از pH بالا، شرایط احیایی محیط و مدت زمان ماندگاری آب در لایه‌های زیرزمینی نام برد. به طوری که در چاه‌های بهره‌برداری ژرف احداثی در آبخوان‌های تحت فشار، به واسطه گردش و سرعت کند آب زیرزمینی، مقدار آرسنیک به مراتب بیشتر از چاه‌های کم ژرفای احداثی در آبخوان آزاد است. همبستگی مثبت آرسنیک با pH و همبستگی منفی آن با نترات و سولفات بیانگر تحرک بالای آرسنیک در محیط‌های قلیایی و احیایی است. علاوه بر این همبستگی منفی بین غلظت نترات و آرسنیک دلیل بر منشأ زمین‌زاد این عنصر در آب زیرزمینی منطقه است. در نمودار اشباع کانی‌های آرسنیک‌دار، نمونه ۱۴ که کمترین مقدار غلظت آرسنیک را دارد، کمترین ضریب اشباع را برای  $AlAsO_4 \cdot 2H_2O$  و  $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$  نشان می‌دهد حال آن‌که نمونه‌های با غلظت آرسنیک بیشتر ضریب اشباع بیشتری برای کانی‌های آرسنیک‌دار یاد شده دارند.

#### سپاسگزاری

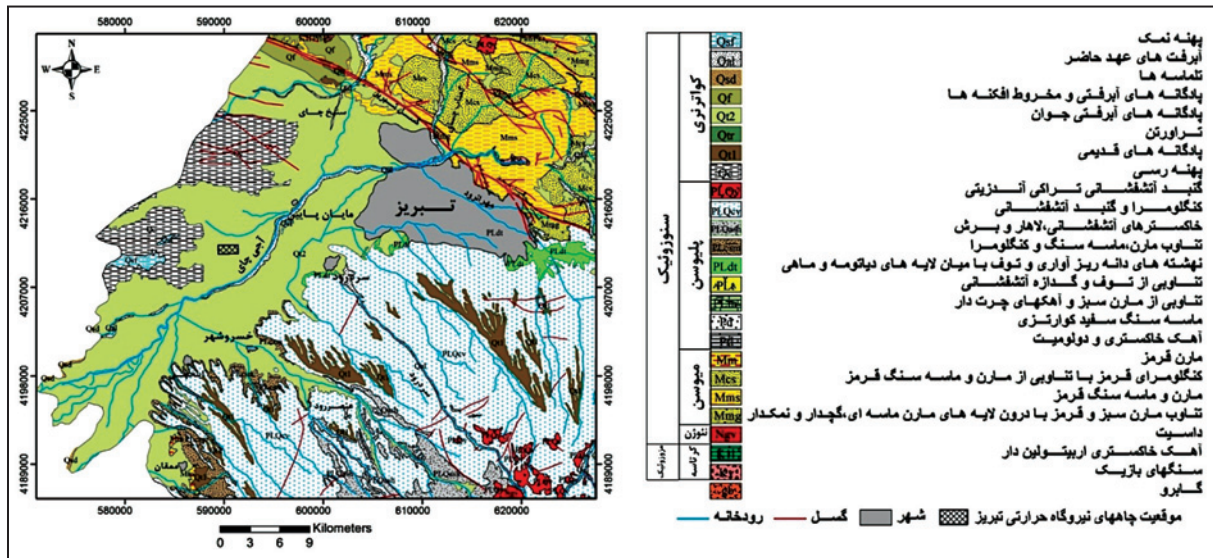
نگارندگان لازم می‌دانند از آقای مهندس اروچی مسئول آزمایشگاه آب‌شناسی دانشگاه تبریز برای کمک در آنالیز نمونه‌ها و آقای مهندس خانی معاونت محترم برنامه‌ریزی و مدیریت نیروی انسانی شرکت آب و فاضلاب استان آذربایجان شرقی در تأمین هزینه آنالیز عناصر کمیاب و آقای مهندس فتح‌الله‌نژاد مسئول آزمایشگاه آب و فاضلاب استان آذربایجان شرقی، سرکار خانم مهندس کاظمیان برای انجام آنالیز عناصر کمیاب نمونه‌ها و آقای مهندس نجیب از امور مطالعات سازمان آب منطقه‌ای استان آذربایجان شرقی به سبب کمک‌های بی‌دریغ آنها صمیمانه تشکر کنند.

رودخانه آجی چای معنی‌دار نبوده و هیچ‌گونه رابطه‌ای بین آرسنیک آب زیرزمینی و تغذیه از رودخانه آجی چای به آبخوان به عنوان منشأ انسان‌زاد آلودگی در منطقه وجود ندارد. با این وجود رودخانه آجی چای می‌تواند نقش مهمی را در آلودگی آب زیرزمینی منطقه ایفا کند زیرا رودخانه ممکن است حاوی مقادیر قابل توجهی کربن آلی باشد که از فاضلاب‌های با منشأ مختلف ناشی شده‌اند (برزگر، ۱۳۹۲). این کربن آلی خارج از آبخوان همراه با مواد آلی موجود در نهشته‌های آبخوان در طول رودخانه، ممکن است احیای اکسی‌هیدروکسیدهای آهن را افزایش دهد که منجر به تحرک آرسنیک می‌شود (Harvey et al., 2002). همچنین تغذیه آب رودخانه آجی چای با اکسیژن محلول بیشتر از آب زیرزمینی آبخوان به آبخوان محلی ممکن است پتانسیل اکسایش-کاهش آبخوان را از حالت احیایی شدید به احیایی متوسط تغییر دهد که سبب می‌شود آزادسازی آرسنیک از رسوبات آبخوان به آب زیرزمینی افزایش یابد که بسته به شدت تبادل آب بین رودخانه-آبخوان شدت آلودگی متفاوت خواهد بود (Hoang et al., 2010).

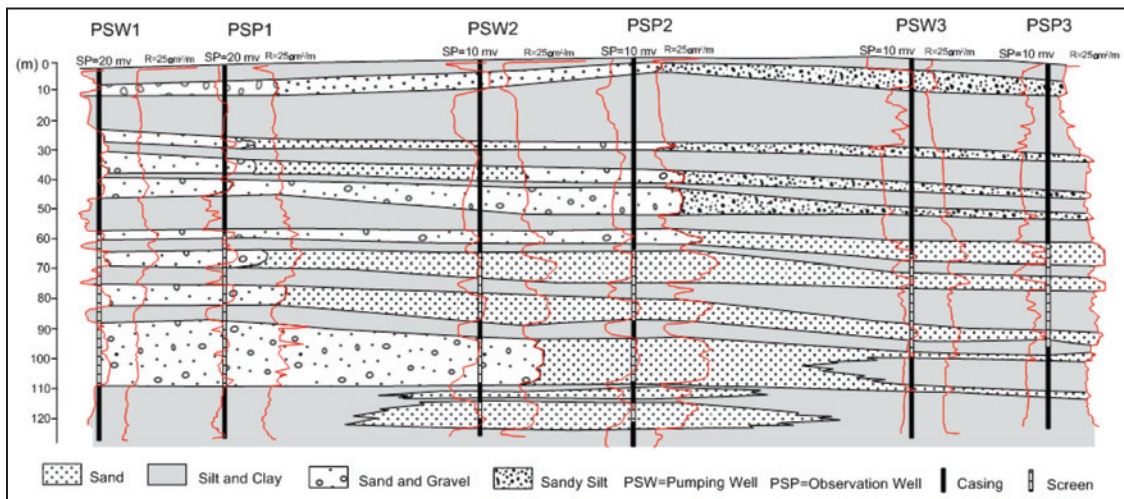
ارتباط بین غلظت آرسنیک و ژرفا، بستگی به منشأ آرسنیک (طبیعی یا انسان‌زاد) دارد. چاه‌های ژرف، معمولاً تحت تأثیر غلظت‌های ناشی از کاربری اراضی نیستند (Welch et al., 2000). در صورت مشاهده غلظت‌های بالای آرسنیک در چاه‌های ژرف و آبخوان‌های تحت فشار، این غلظت نشانگر منشأ طبیعی آرسنیک ناشی از تأثیر کانی‌های موجود در مواد سطحی منطقه است (Wilson et al., 2008). همان‌طور که در شکل ۶ نشان داده شده است، بیشترین غلظت آرسنیک مربوط به چاه‌های ژرف (ژرفای بیشتر از ۱۰۰ متر) می‌باشند بنابراین می‌توان گفت که منشأ آلودگی آرسنیک آبخوان دشت تبریز زمین‌زاد است. حضور آرسنیک در چاه‌های ژرف نشانگر ارتباط آن با ژرفا نبوده بلکه ارتباط کنترلی زمین‌شناسی، شرایط هیدروژئولوژیکی و ژئوشیمیایی را نشان می‌دهد (Anawar et al., 2011). بعضی از مطالعات نیز نشان داده‌اند که رخداد آرسنیک در چاه‌های با ژرفای زیاد منشأ طبیعی دارد (Lee et al., 1997; Ahn et al., 2005).



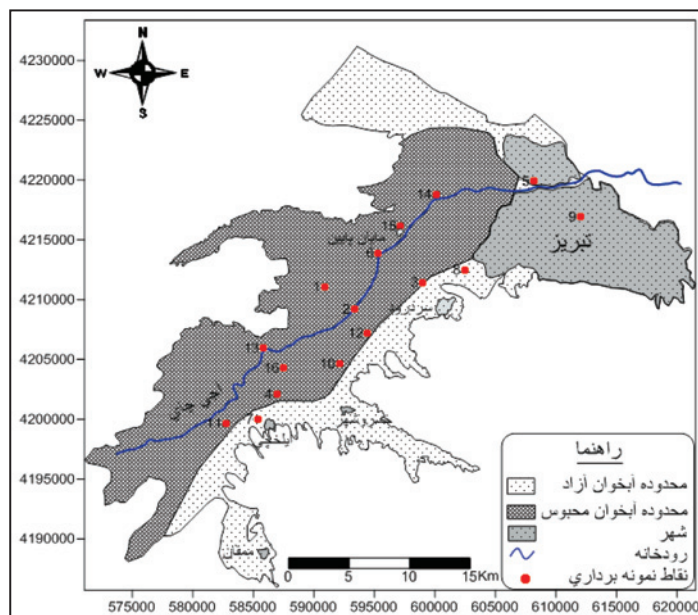
شکل ۱- نمای سه‌بعدی از محدوده مطالعاتی و موقعیت رودخانه‌ها.



شکل ۲- نقشه زمین شناسی منطقه مورد مطالعه (اسدیان و افتخار نژاد، ۱۳۷۲).

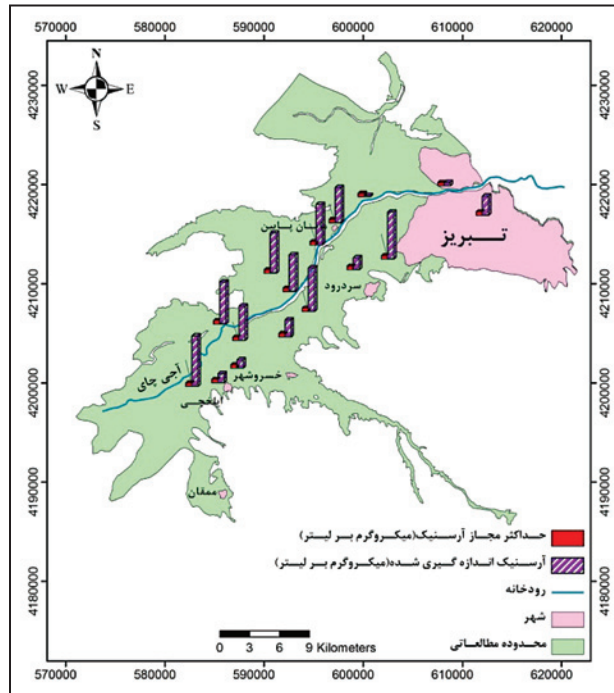


شکل ۳- مقطع زمین شناسی از چاه های اکتشافی نیروگاه حرارتی تبریز (برای مشاهده موقعیت چاه ها به شکل ۲ مراجعه فرمایید) (IRAB Engineering CO, 1977)

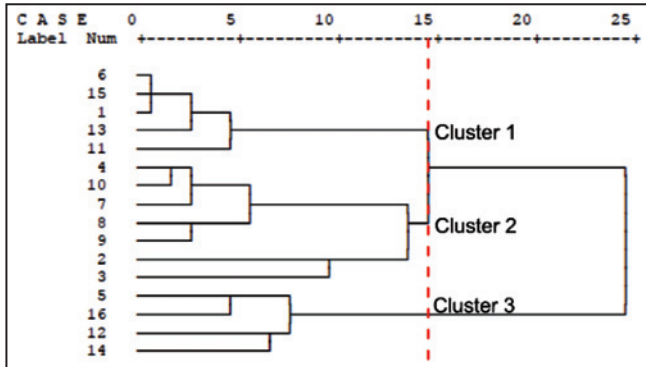


شکل ۴- انواع آبخوان ها و موقعیت نقاط نمونه برداری برای آنالیز شیمیایی.

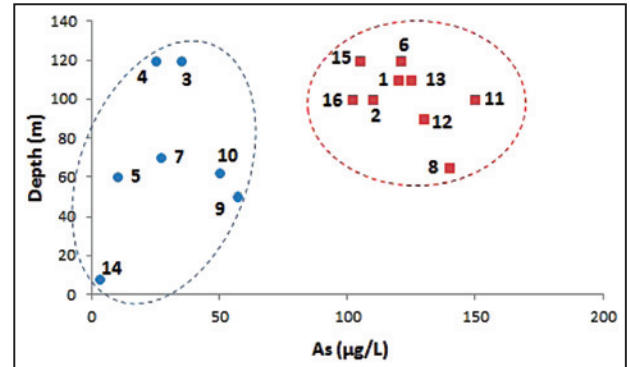




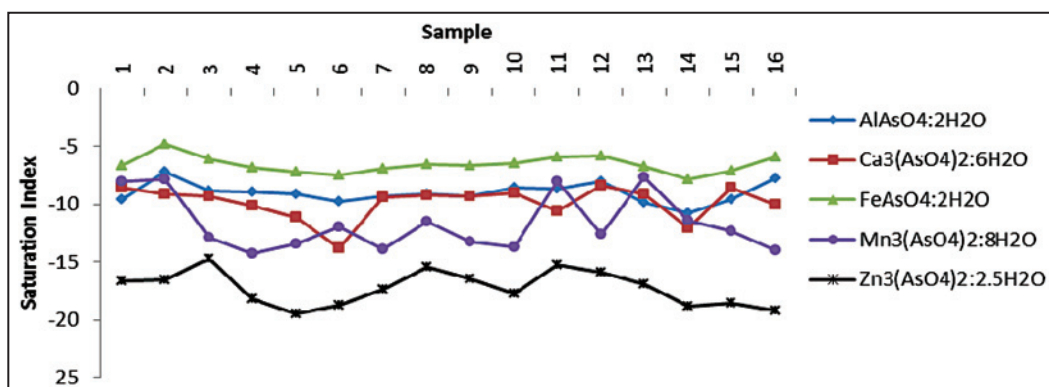
شکل ۵- نقشه توزیع مکانی آرسنیک در آب زیرزمینی دشت تبریز و مقایسه مقادیر غلظت آن با استاندارد آب آشامیدنی (WHO, 2008).



شکل ۷- آنالیز خوشه‌ای نمونه‌های آب زیرزمینی دشت تبریز.

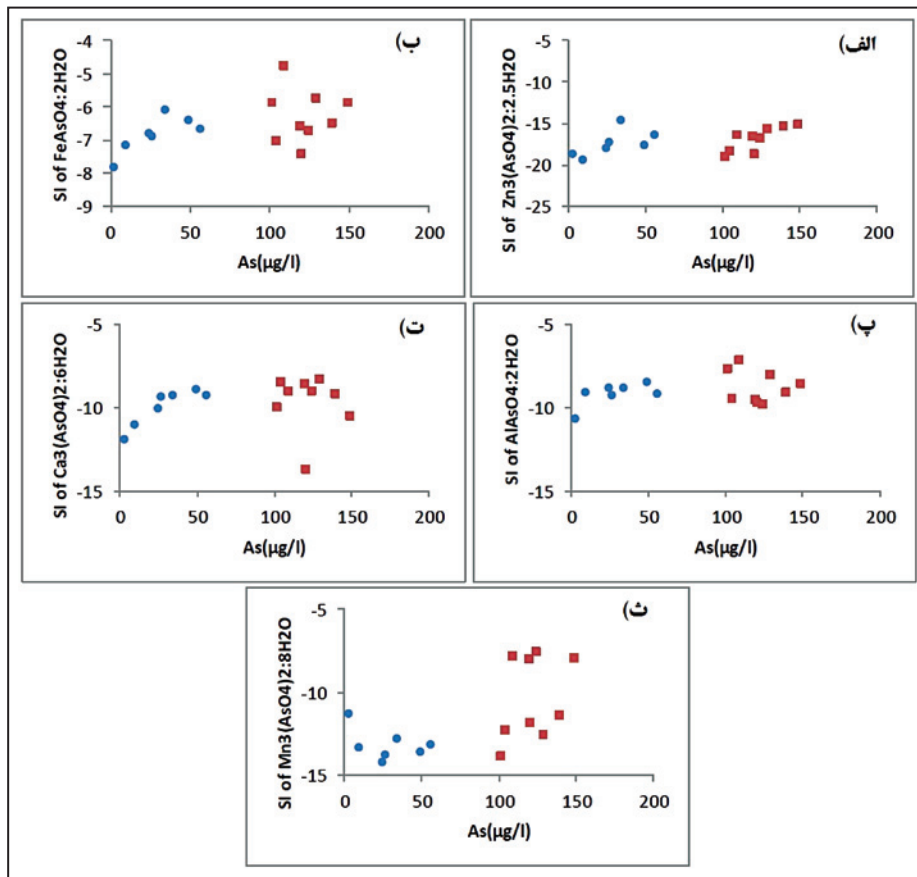


شکل ۶- غلظت آرسنیک نسبت به ژرفای چاه‌های نمونه برداری.

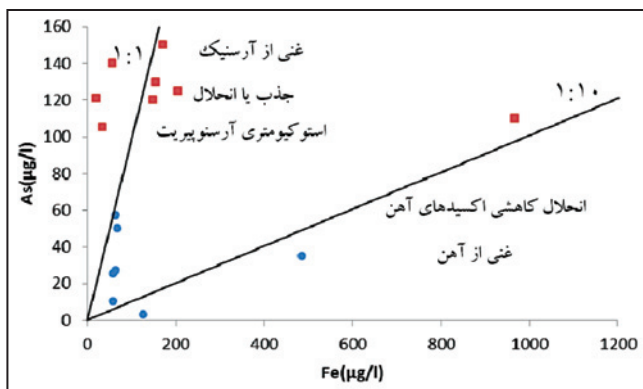


شکل ۸- نمودار شاخص اشباع کانی‌های آرسنیک دار.

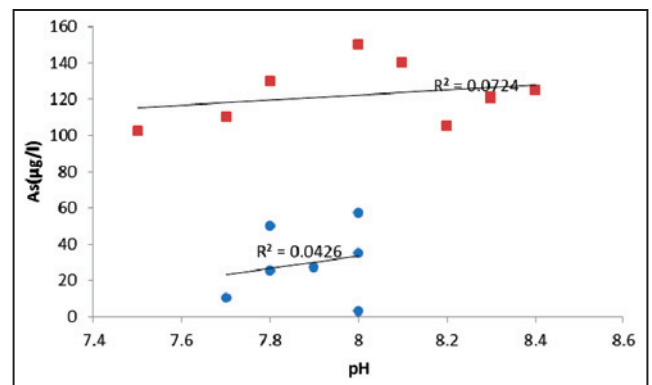




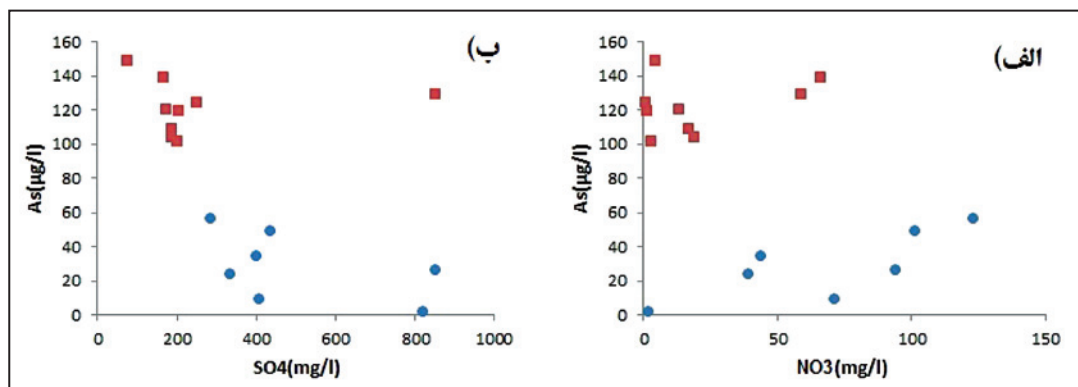
شکل ۹- ارتباط آرسنیک با اندیس اشباع آرسنات الف) آهن؛ ب) روی؛ پ) کلسیم؛ ت) آلومینیم؛ ث) منگنزدار.



شکل ۱۱- غلظت آرسنیک در برابر آهن (Peters, 2008).



شکل ۱۰- غلظت آرسنیک در برابر pH نمونه‌ها.



شکل ۱۲- رابطه غلظت آرسنیک با غلظت الف) نیترات؛ ب) سولفات.

جدول ۱ - پارامترهای آماری نمونه‌های آب زیرزمینی دشت تبریز.

انحراف معیار	واریانس	بیشترین	۹۰ درصد	میانه	۱۰ درصد	کمترین	
۳۰۴۴	۹/۲۶×۱۰ <sup>۶</sup>	۱۲۵۰۰	۹۳۵۰	۴۵۵۰	۳۹۰۰	۱۳۴۰	۱۲۰۰
۰/۲۴	۰/۰۶	۸/۴	۸/۳۳	۷/۹۶	۸	۷/۶۴	۷/۵
۶/۷۷	۴۵/۹۵	۲۳	۲۲/۰۲	۱۰/۸۳	۱۰/۰۴	۲/۷۵	۲
۵/۵	۳۰/۳۲	۲۴	۱۷/۸۳	۸/۹	۷/۱	۳/۸۶	۴
۲۵/۳۹	۶۴۴/۸	۹۳/۹۱	۷۰/۱۸	۲۹/۹۱	۱۸/۳۴	۶/۸۳	۶/۱۷
۱/۰۴	۱/۰۹	۳/۸	۳/۲۷	۱/۴۷	۰/۹۵	۰/۳۵	۰/۳۵
۱/۳۵	۱/۸۳	۹/۳۶	۸/۶۸	۵/۹۸	۵/۶۳	۴/۶۱	۳/۹۶
۰/۲۵	۰/۰۶	۰/۶۴	۰/۶۴	۰/۱۷	۰	۰	۰
۲۹/۱۲	۸۴۸/۲۶	۱۰۷	۸۱/۴۵	۳۵/۷۴	۲۹/۳۷	۶/۰۹	۵/۲
۵/۳۴	۲۸/۵۶	۱۷/۶۸	۱۷/۶۶	۷/۵۲	۵/۴۹	۲/۸	۱/۴۸
۰/۶۵	۰/۴۲	۱/۹۷	۱/۷۲	۰/۶۵	۰/۴۶	۰/۰۰۸	۰
۰/۰۱	۰	۰/۰۶	۰/۰۵	۰/۰۳۸	۰/۰۳۴	۰/۰۲	۰/۰۲
۰/۳	۰/۰۹	۱/۵۹	۱/۵۵	۱/۱۴	۱/۲	۰/۶۸	۰/۴۱
۱۳۸/۶۹	۱۹۲۴۰	۴۲۵	۳۹۸/۴	۸۸/۹۴	۱۳	۵	۵
۱۱/۳۱	۱۲۸/۱۲	۴۸	۲۴/۹	۸/۴۴	۵/۵	۱	۱
۷۰/۱۱	۴۹۱/۶	۳۰۱	۲۰۰/۹	۶۸/۰۶	۵۰	۳۰	۳
۱۸/۵۳	۳۴۳/۶۶	۵۹	۵۸/۳	۲۶/۰۶	۱۶/۵	۸/۵	۵
۲۳۹/۱۷	۵۷۲۰۰	۹۶۵	۶۲۹	۱۷۱/۲۵	۸۶	۲۹/۱	۲۰
۵۰/۵۸	۲۵۵۸	۱۵۰	۱۴۳	۸۱/۸۸	۱۰۳/۵	۷/۹	۳

جدول ۲ - ماتریس همبستگی پیرسون بین پارامترهای مختلف آب زیرزمینی.

Correlations																		
	EC	pH	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	SiO <sub>2</sub>	Mn	Zn	Al	Fe	As
EC	1																	
pH	-0.475	1																
Ca <sup>2+</sup>	0.540*	-0.542*	1															
Mg <sup>2+</sup>	0.596*	-0.377	0.730**	1														
Na <sup>+</sup>	0.963**	-0.414	0.351	0.435	1													
K <sup>+</sup>	0.905**	-0.443	0.288	0.354	0.959**	1												
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.160	-0.409	-0.040	-0.074	0.255	0.368	1											
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-0.317	0.707**	-0.390	-0.374	-0.226	-0.167	-0.437	1										
Cl <sup>-</sup>	0.987**	-0.491*	0.525*	0.575*	0.962**	0.895**	0.093	-0.298	1									
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.668**	-0.241	0.826**	0.794**	0.510*	0.400	0.036	-0.342	0.605*	1								
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0.134	-0.224	0.123	-0.033	-0.182	-0.108	0.592*	-0.431	-0.226	0.147	1							
F <sup>-</sup>	0.770**	-0.096	0.273	0.359	0.772**	0.719**	0.132	-0.140	0.751**	0.524*	0.099	1						
SiO <sub>2</sub>	-0.047	-0.029	0.105	0.399	-0.146	-0.193	-0.312	-0.047	-0.081	0.123	-0.188	-0.297	1					
Mn	0.370	-0.019	-0.118	-0.014	0.366	0.279	-0.174	0.000	0.383	0.036	-0.414	0.376	-0.017	1				
Zn	0.278	0.087	0.209	0.216	0.226	0.391	-0.071	0.389	0.235	0.193	-0.022	0.338	-0.001	0.015	1			
Al	0.003	-0.285	0.186	0.081	-0.087	-0.047	-0.154	0.044	0.024	-0.070	-0.150	-0.056	0.141	0.535*	0.289	1		
Fe	0.009	-0.187	0.056	-0.007	-0.049	0.003	-0.125	0.134	0.022	-0.120	-0.206	-0.027	0.122	0.636**	0.326	0.977**	1	
As	-0.464	0.348	-0.595*	-0.300	-0.348	-0.363	-0.085	0.294	-0.447	-0.543*	-0.182	-0.281	0.434	0.016	-0.279	0.067	0.099	1

\* Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed).

\*\* Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed).

جدول ۳ - مقدار بار عامل‌ها بر اساس چرخش واریماکس.

متغیرها	عامل‌ها					
	۱	۲	۳	۴	۵	۶
هدایت الکتریکی	۰/۹۵۴	۰/۲۶۵	۰/۰۶۳	-۰/۰۱۳	۰/۰۷۰	-۰/۰۵۹
PH	-۰/۲۸۹	-۰/۴۳۵	-۰/۳۲۱	۰/۰۳۵	-۰/۵۰۷	۰/۴۸۳
کلسیم	۰/۲۹۸	۰/۸۹۲	۰/۰۹۵	۰/۰۸۳	۰/۰۲۲	-۰/۰۷۷
منیزیم	۰/۴۸۰	۰/۶۰۶	۰/۰۱۳	۰/۴۸۴	-۰/۰۸۲	-۰/۰۹۰
سدیم	۰/۹۷۹	۰/۰۴۹	-۰/۰۰۸	-۰/۰۷۹	۰/۱۵۱	-۰/۰۴۳
پتاسیم	۰/۹۲۳	۰/۰۲۱	۰/۰۳۴	-۰/۱۱۸	۰/۲۹۱	۰/۱۱۳
بیکربنات	۰/۲۴۷	۰/۰۲۴	-۰/۱۰۰	-۰/۰۵۳	۰/۸۹۸	-۰/۰۵۶
کربنات	-۰/۱۵۶	-۰/۴۸۰	۰/۰۰۳	-۰/۱۲۷	-۰/۴۴۷	۰/۶۲۲
کلراید	۰/۹۵۳	۰/۲۳۰	۰/۰۷۶	-۰/۰۷۳	۰/۰۷۴	-۰/۱۰۹
سولفات	۰/۵۲۹	۰/۷۱۸	-۰/۱۱۳	۰/۲۵۰	-۰/۱۳۴	۰/۰۳۳
نیترات	-۰/۳۰۷	۰/۷۵۱	-۰/۲۲۲	۰/۰۶۳	۰/۳۶۲	۰/۱۲۳
فلوئورید	۰/۸۱۵	۰/۱۶۰	-۰/۰۲۱	-۰/۰۸۶	-۰/۰۴۵	۰/۲۴۳
سیلیس	-۰/۰۸۱	-۰/۰۲۶	۰/۱۱۴	۰/۸۹۶	-۰/۱۶۹	-۰/۱۵۴
منگنز	۰/۴۲۳	-۰/۲۸۹	۰/۶۵۰	-۰/۰۶۰	-۰/۱۶۷	-۰/۱۰۷
کروم	-۰/۲۱۶	۰/۲۳۷	-۰/۱۱۲	۰/۷۲۳	۰/۲۸۵	۰/۲۹۱
روی	۰/۲۵۵	۰/۱۸۱	۰/۲۴۲	۰/۰۱۴	۰/۰۲۹	۰/۸۴۴
آلومینیم	-۰/۰۸۶	۰/۰۸۹	۰/۹۸۰	۰/۰۴۲	-۰/۰۰۷	۰/۰۶۶
آهن	-۰/۰۳۶	-۰/۰۵۰	۰/۹۸۲	۰/۰۴۶	۰/۰۰۸	۰/۱۴۹
آرسنیک	-۰/۲۷۰	-۰/۷۰۳	۰/۰۵۵	۰/۴۷۸	-۰/۰۸۵	-۰/۱۰۲
مقدار ویژه	۵/۵۳	۳/۴۹	۲/۶۳	۱/۹۲	۱/۶۸	۱/۶۱
درصد واریانس هر عامل	۲۹/۱۱	۱۸/۳۸	۱۳/۸۴	۱۰/۱۱	۸/۸۶۸	۸/۴۸
درصد تجمعی واریانس	۲۹/۱۱	۴۷/۵۰	۶۱/۳۴	۷۱/۴۵	۸۰/۳۲	۸۰/۸۰

جدول ۴ - میانگین پارامترهای فیزیکوشیمیایی محاسبه شده از آنالیز خوشه‌ای.

Mn (µg/L)	Cr (µg/L)	Zn (µg/L)	Al (µg/L)	Fe (µg/L)	As (µg/L)	NO <sub>3</sub> (mg/L)	pH	EC (µS.cm <sup>-1</sup> )	
۹۶/۶	۱۸/۲	۴/۲	۴۴	۱۱۵	۱۲۴/۲	۷/۲۲	۸/۲۴	۲۴۸۰	زیرگروه I
۱۰۷	۱۲	۵	۵۰	۱۴۸	۱۲۱	۳/۷۳	۸/۳	۱۷۰۰	میانگین
۹۳/۵	۱۸/۰۸	۳/۱۱	۱۳/۴۱	۸۳/۳۴	۱۶/۳	۸/۰۹	۰/۱۵	۱۹۰۲	انحراف معیار
۶۹/۱۴	۳۵/۱۴	۱۲/۳	۹۵/۵	۲۵۱	۶۳/۴۳	۶۸/۷۳	۷/۹	۳۷۲۸/۵	زیرگروه II
۱۰	۲۵	۶	۵۰	۶۴	۵۰	۶۵/۷۴	۷/۹	۳۶۰۰	میانگین
۱۵۶/۹	۱۹/۶۲	۱۶/۱۳	۱۰۰/۹	۳۵۲/۲	۴۴/۴۷	۳۸/۳۲	۰/۱۴	۱۴۲۴	انحراف معیار
۱۱۴	۲۰	۷	۵۰	۱۰۲	۶۱/۲۵	۳۳/۲۵	۷/۷۵	۸۵۷۵	زیرگروه III
۳۰	۱۵/۵	۶	۴۰	۹۸	۵۶	۳۰/۳۵	۷/۷۵	۷۵۵۰	میانگین
۱۸۲/۷	۱۲/۹	۶/۳	۲۸/۲	۴۶/۰۲	۶۴/۳	۳۶/۷	۰/۲	۲۶۷۲	انحراف معیار

### کتابنگاری

- اسدیان، ع. و افتخارنژاد، ج.، ۱۳۷۲- نقشه زمین‌شناسی ۱:۱۰۰۰۰۰ تبریز، سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور.
- اصغری مقدم، ا. و جلالی، ل.، ۱۳۹۳- بررسی آتومالی آرسنیک و منشأ احتمالی آن در آب زیرزمینی دشت خوی، فصلنامه علوم زمین، شماره ۹۴ زمستان ۹۳.
- برزگر، ر.، ۱۳۹۲- بررسی کمی و کیفی منابع آب زیرزمینی آبخوان دشت تبریز، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه تبریز، ۱۷۵ صفحه.
- ندیری، ع.، اصغری مقدم، ا.، صادقی، ف. و آقایی، ح.، ۱۳۹۱- بررسی آتومالی آرسنیک موجود در منابع آب سد سهند. مجله محیط‌شناسی دانشگاه تهران، شماره ۳، ص. ۶۱-۷۴.



## References

- Abkav Consulting Engineers, 1976- Geoelectrical and seismic refraction survey in Azarshahr, Mamaghan, Khosroshahr, Sardrud, Basmenj and Bostanabad areas.
- 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. *Applied Geochemistry* 19: 181-200.
- Ahn, J. S., Ko, K. S., Lee, J. S., Kim, J. Y., 2005- Characteristics of natural arsenic contamination in groundwater and its occurrence. *Economic and Environment Geology journal* 38: 547-561.
- Ahuja, S., 2008- Arsenic contamination of groundwater. Mechanism, analysis, and remediation. Wiley, USA.
- Anawar, H. M., Akai, J., Sakugaqa, H., 2003- Mobilization of Arsenic from subsurface sediments by effect of bicarbonate ions in groundwater. *Chemosphere* 54: 753-762.
- Anawar, H. M., Akai, J., Mihaljevic, M., Sikder, A. M., Ahmed, G., Tareq, S. M., Rahman, M. M., 2011- Arsenic Contamination in Groundwater of Bangladesh: Perspectives on Geochemical, Microbial and Anthropogenic Issues. *Water* 3: 1050-1076.
- Aris, A. Z., Abdullah, M. H., Ahmed, A. & Woong, K. K., 2007- Controlling factors of groundwater hydrochemistry in a small island's aquifer. *Environmental Science* 4 (4): 441-450.
- Asghri Moghaddam, A., 1991- The hydrogeology of the Tabriz area, Iran. Ph.D. thesis, Depat. Of geological Sciences, University College London.
- Asghri Moghaddam, A. & Allaf Najib, M., 2006- Hydrogeologic characteristics of the alluvial tuff aquifer of northern Sahand Mountain slopes, Tabriz, Iran. *Hydrogeology Journal* 14: 1319-1329.
- Baeyens, W., Brauwere, A., Brion, N., Gieter, M. & Leermakers, M., 2007- Arsenic speciation in the River Zenne, Belgium. *Science of the Total Environment* 384: 409-419.
- Berberian, M., 1976- Contribution to the Seismotectonics of Iran (Part II). Geological survey of Iran, Reo. No. 39, 518 P.5 Maps. 259 Figures.
- Bundschuh, J., Litter, M. I., Parvez, F. Roman, R. G., Nicolli, H. B., Jean, J. S. h., Liu, Ch, W., Lopez, D., Armienta, M. A., Guilherme, L. R. G., Cuevas, A. G., Cornejo, L., Cumbal, L. & Toujaguez, 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: 2-35.
- Chakraborti, D., Basu, G. K., Biswas, B. K., Chowdhury, U. K., Rahman, M. M., Paul, K., Chowdhury, T. R., Chanda, C. R., Lodh, D. & Ray, S. L., 2001- Characterization of arsenic-bearing sediments in the Gangetic delta of West Bengal, India. In: Chappell, W. R. Abernathy, C. O. Calderon, R. L. (Eds.), *Arsenic Exposure and Health Effects IV*. Elsevier Science Ltd, Oxford, pp. 27-52.
- Chiban, M., Zerbet, M., Carja, G. & Sinan, F., 2012- Application of low-cost adsorbents for Arsenic removal: A review. *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology* 4(5): 91-102.
- Christodoulidou, M., Charalambous, C., Aletrari, M., Nicolaidou Kanari, P., Petronda, A. & Ward, N. I., 2012- Arsenic concentrations in groundwaters of Cyprus. *Journal of Hydrology* 468: 94-100.
- Dragon, K., 2006- Application of factor analysis to study contamination of a semi-confined aquifer (Wielkopolska Buried Valley aquifer, Poland). *Journal of Hydrology* 331: 272-279.
- Drever, J. I., 1997- *The Geochemistry of Natural Waters*. (3rd Ed), Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 436 pp.
- Fitzpatrick, M. L. Long, D. T. & Pijanowski, B. C., 2007- Exploring the effects of urban and agricultural land use on surface water chemistry, across a regional watershed, using multivariate statistics. *Applied Geochemistry* 22: 1825-1840.
- Foster, D. R., Motzkin, G. & Slater, B., 1998- Land-use history as long-term broad-scale disturbance: regional forest dynamics in central New England. *Ecosystems* 1: 96-119.
- García, M., Gabriela, O., Sracek, D., Sebastián F. & Margarita, D., 2007- Factors affecting arsenic concentration in groundwaters from Northwestern Chaco-Pampean Plain, Argentina. *Environmental Geology* 52: 1261-1275.
- Gómez, J. J., Lillo, J. & Sahún, B., 2006- Naturally occurring arsenic in groundwater and identification of the geochemical sources in the Duero Cenozoic Basin, Spain. *Environmental Geology* 50: 1151-1170.
- Guler, C., Thyne, G. D., Mccray, J. E. & Turner, A. K., 2002- Evaluation of graphical and multivariate statistical methods for classification of water chemistry data. *Hydrogeology journal*, 10: 455-474.
- Guo, H., Zhang, B., Li, Y., Berner, Z., Tang, X., Norra, S. & Stueben, D., 2011- Hydrogeological and biogeochemical constrains of arsenic mobilization in shallow aquifers from the Hetao basin, Inner Mongolia. *Environmental Pollution* 159(4): 876-883.
- Halim, M. A., Majumder, R. K., Nessa, S. A., Hiroshiro, Y., Uddin, M. J., Shimada, J. & Jinno, K., 2009- Hydrogeochemistry and arsenic contamination of groundwater in the Ganges Delta Plain, Bangladesh. *Journal of Hazardous Materials* 164: 1335-1345.
- Harvey, C. F., Swartz, C. H., Badruzzaman, A. B. M., Keon-Blute, N., Yu, W., Ali, M. A., Jay, J., Beckie, R., Niedan, V., Brabander, D., Oates, P. M., Ashfaque, K. N., Islam, S., Hemond, H. F. & Ahmed, M.F., 2002- Arsenic mobility and groundwater extraction in Bangladesh. *Science* 298: 1602-1606.
- Hasan, M. A., Bhattacharya, P., Sracek, O., Ahmed, K. M., Bromssen, M. V. & Jacks, G., 2009- Geological controls on groundwater chemistry and arsenic mobilization: hydrogeochemical study along an E-W transect in the Meghna basin, Bangladesh. *Journal of Hydrology*, 378: 105-118.

- Hoang, T. H., Bang, S., Kim, K. W., Nguyen, M. H. & Dang, D. M., 2010- Arsenic in groundwater and sediment in the Mekong River Delta, Vietnam. *Environmental Pollution* 158: 2648-2658.
- Höhn, R., Isenbeck-Schröter, M., Kent, D. B., Davis, J. A., Jakobsen, R., Jann, S., Niedan, V., Scholz, C., Stadler, S. & Tretner, A., 2006- Tracer test with As (V) under variable redox conditions controlling arsenic transport in the presence of elevated ferrous iron concentrations. *Journal of Contaminant Hydrology*, 88: 36-54.
- Hossain, M. A., Jungi, A. & Sakugawa, H., 2004- Mobilization of Arsenic from subsurface by effect of bicarbonates ions in groundwater. *Chemosphere*. 54(6): 753-762.
- IRAB Engineering Company, 1977- Final report on drilling and testing of deep wells for water supply to Tabriz Power station.
- Islam, F. S., Gault, A. G., Boothman, C., Polya, D. A., Charnock, J. M., Chatterjee, D. & Lloyd, J. R., 2004- Role of metal-reducing bacteria in arsenic release from Bengal delta sediments. *Nature* 430: 68-71.
- Jolliffe, I. T., 2002- *Principal Component Analysis*, 2nd ed. New York, Springer.
- Kelly, B., Payne, T. M. & Abdel, F., 2005- Adsorption of Arsenate and Arsenite by Iron-treated activated carbon and Zeolites: effects of pH, temperature, and ionic strength. *Journal of Environmental Science and Health* 40(4): 723-49.
- Kim, M. J., Nriagu, J. & Haack, S., 2000- Carbonate ions and Arsenic dissolution by groundwater. *Environmental Science Technology*, 34: 3094-3100.
- Korte, N. E. & Fernando, Q., 1991- A review of arsenic (III) in groundwater. *Critical Reviews in Environmental Control* 21: 1-40.
- Kouras, A., Katsoyiannis, I. & Voutsas, D., 2007- Distribution of arsenic in groundwater in the area of Chalkidiki, Northern Greece, *Journal of Hazardous materials* 147: 890-899.
- Kumar, M., Ramanathan, A. L., Rao, M. S. & Kumar, B., 2006- Identification and evaluation of hydrogeochemical processes in the groundwater environment of Delhi, India. *Environmental Geology* 50: 1025-1039.
- Lawrence, F. W. & Upchurch, S. B., 1982- Identification of water recharge areas using geochemical factor analysis, *Groundwater* 206: 680-687.
- Lee, I. H., Lee, J. Y. & Kim, T. K., 1997- Geochemical study on the quality of groundwater in Daegu city, Korea. *Economic and Environmental Geology* 30: 327-340.
- Lu, T. H., Su, C. C., Chen, Y. W., Yang, C. Y., Wu, C. C., Hung, D. Z., Chen, C. H., Cheng, P. W., Liu, S. H. & Huang, C. F., 2011- Arsenic induces pancreatic b-cell apoptosis via the oxidative stress regulated mitochondria-dependent and endoplasmic reticulum stress-triggered signaling pathways. *Toxicology Letters* 201(1): 15-26.
- McArthur, J. M., Ravenscroft, P., Safiullah, S. & Thirlwall, M. F., 2001- Arsenic in groundwater: testing pollution mechanism for sedimentary aquifers in Bangladesh. *Water Resources Research* 37: 109-117.
- McCreadie, H., Blowes, D. W., Ptacek, C. J. & Jambor, J. L., 2000- Influence of reduction reactions and solid-phase composition on porewater concentrations of arsenic. *Environmental Science Technology* 34: 3159-3166.
- Menció, A. & Mas-Pla J., 2008- Assessment by multivariate analysis of groundwater-surface water interactions in urbanized Mediterranean streams. *Journal of Hydrology* 352 (3-4): 355-366.
- Mukherjee, A., Bhattacharyab, P., Savage, K., Foster, A. & Bundschuh, J., 2008- Distribution of geogenic arsenic in hydrologic systems: controls and challenges. *Journal of Contaminant Hydrology* 99(1-4): 1-7.
- 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. *Applied Geochemistry* 15: 403-413.
- O'Neill, P., 1995- in Alloway, B. J. (ed.), *Heavy Metals in Soils*, Blackie Academic and Professional, London.
- Oinam, J. D., Ramanathan, A. L. & Jayalakshmi, S. G., 2012- Geochemical and statistical evaluation of groundwater in Imphal and Thoubal district of Manipur, India. *Journal of Asian Earth Science* 48: 136-149.
- Oinam, J. D., Ramanathan, A. L., Linda, A. & Singh, G., 2011- A study of arsenic, iron and other dissolved ion variations in the groundwater of Bishnupur District, Manipur, India. *Environmental Earth Science* 62: 1183-1195.
- Omo-Irabor, O. O., Olobaniyi, S. B., Oduyemi, K. & Akunna, J., 2008- Surface and groundwater water quality assessment using multivariate analytical methods: a case study of the Western Niger Delta, Nigeria. *Physics and Chemistry of the Earth*, 33: 666-673.
- Oremland, R. S. & Stolz, J. F., 2003- The ecology of Arsenic. *Science* 300: 939-944.
- Parkhurst, D. L. & Appelo, C. A. J., 1999- *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, 99-4259, 312 pp.
- Pazand, K. & Fereidoni Sarvestani, J., 2012- Hydrogeochemical investigation in an arid region of Iran (Tabas, Central Iran). *Environmental Earth Science* 66: 1641-1651
- Peters, S. C., 2008- Arsenic in groundwaters in the Northern Appalachian Mountain belt: A review of patterns and processes, *Journal of Contaminant Hydrology* 99: 8-21.
- Peters, S. C. & Blum, J. D., 2003- The source and transport of arsenic in a bedrock aquifer, New Hampshire, USA. *Applied Geochemistry* 18 (11): 1773-1787.
- Peters, S. C., Blum, J. D., Klaue, B. & Karagas, M. R., 1999- Arsenic occurrence in New Hampshire drinking water. *Environmental Science Technology* 33: 1328-1333.

- Polizzotto, M. L., Harvey, C. F., Sutton, S. R. & Fendorf, S., 2005- Processes conducive to the release and transport of arsenic into aquifers of Bangladesh. *Proc. Nat. Acad. Science* 102(52): 18819-18823.
- Postma, D., Larsen, F., Minh Hue, N. T., Duc, M. T., Viet, P. H., Nhan, P. Q. & Jessen, S., 2007- Arsenic in groundwater of the Red River floodplain, Vietnam: controlling geochemical processes and reactive transport modeling. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71(21): 5054-5071.
- Raessler, M., Michalke, B., Schulte-Hostede, S. & Kettrup, A., 2000- Long-term monitoring of arsenic and selenium species in contaminated groundwaters by HPLC and HG-AAS. *Science of The Total Environment* 258: 171-181.
- Rahmani, A. R., Ghaffari, H. R. & Samadi, M. T., 2010- Removal of Arsenic (III) from contaminated water by synthetic nano size zerovalent iron. *World Academy of Science. Engineering and Technology* 62: 1116-1119.
- Ramanathan, A. L., Balakrishna, P. M. & Chidambaram, S., 2007- Groundwater Arsenic contamination and its health effects-case studies from India and South East Asia. *Indian Journal Geochemistry* 22: 371-384.
- Root, T. L., Bahr, J. & Gotkowitz, M. B., 2005- Controls on arsenic concentration in groundwater near Lake Geneva, Wisconsin. In: O'Day, P. A. Vlassopoulos, D. Meng, X. & Benning L. G., (Eds.), *Advances in arsenic research*, Oxford University Press: American Chemical Society, 161-174.
- Saumen, B., Bodhaditya, D., Iohborlang, M. U., Rashmi, R. D., Hiran, K., Lakshya, B. S., Kusum, B., Prasanta, K. R. & Lokendra, S., 2011- Heavy Metal Contaminants of Underground Water in Indo Bangla Border Districts of Tripura, India. *International Journal of Chemistry Technology Research* 3: 516-522.
- Schreiber, M. E., Gotkowitz, M. B., Simo, J. A. & Freiberg, P. G., 2003- Mechanisms of arsenic release from naturally occurring sources Eastern Wisconsin, pp. 259-280. Welch, A.H., & Stollenwerk, K.G., *Arsenic in Ground Water: Geochemistry and Occurrence*, Kluwer Academic Publishers, Boston Ed. Book.
- Schreiber, M. E., Simo, J. A. & Freiberg, P. G., 2000- Stratigraphic and geochemical controls on naturally occurring arsenic in groundwater, eastern Wisconsin, USA. *Hydrogeology Journal* 8(2): 161-176.
- Senn, D. B. & Hemond, H. F., 2002- Nitrate controls on iron and arsenic in an Urban Lake. *Science* 296 (5577): 2373-2376.
- Shamsudduha, M., Uddin, A., Sundres, J. A. & Lee, M. K., 2008- Quaternary stratigraphy, sediment characteristics and geochemistry of arsenic-contaminated alluvial aquifers in the Ganges–Brahmaputra floodplain in central Bangladesh. *Journal of Contaminant Hydrology* 99:112-136.
- Smedley, P. L. & Kinniburgh, D. G., 2002- A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry* 17: 517-568.
- Smedley, P. L. & Kinniburgh, D. G., 2005- Arsenic in groundwater and in the environment.- In Selinus, O. (eds.), *Essentials of Medical geology*, Elsevier, 263-300, Amsterdam.
- USEPA, 2001- Risk Assessment Guidance for Superfund. Human Health Evaluation. Manual Part A, Interim Final, vol. 1, EPA/540/1-89/002.
- Wang, S. & Mulligan, C. N., 2004- Arsenic in Canada. In *Proceedings of the 57th Canadian Geotechnical Conference & 5th Joint- IAH-CNS/CGS Conference*, Session ID, Environmental Geotechnology 1. October 2004. Quebec, Canada. pp 1-8.
- Waychunas, G. A., Rea, B. A., Fuller, C. C. & Davis, J. A., 1993- Surface chemistry of ferrihydrite: Part 1. EXAFS studies of the geometry of co-precipitated and adsorbed arsenate. *Geochimistry Cosmochim Acta* 57: 2251-2269.
- Welch, A. H., Westjohn, D. B., Helsel, D. R. & Wanty, R. B., 2000- Arsenic in ground water of the United States: occurrence and geochemistry. *Groundwater* 38: 589-604.
- Wilson, J., Schreier, H. & Brown, S., 2008- *Arsenic in Groundwater in the Surrey-Langley Area*, Institute for Resources & Environment The University of British Columbia, For: Fraser Health Authority Environmental Health Services Abbotsford, B.C. and Ministry of Environment Lower Mainland Region Surrey, B.C.
- World Health Organization (WHO), 2008- *Guidelines for Drinking-water Quality. Third Edition Incorporating The First And Second Addenda Vol. 1, Recommendations* World Health Organization, WHO Press, World Health Organization, Geneva, Switzerland, p. 306.
- Zahid, A., Hassan, M. Q., Balke, K. D., Matthias, F. & Clark, D. W., 2008- Groundwater chemistry and occurrence of arsenic in the Meghna floodplain aquifer, southeastern Bangladesh. *Environmental Geology* 54(6): 1247-1260.
- Zhang, B., Song, X., Zhang, Y., Han, D., Tang, C. H., Yu, Y. & Ma, Y., 2012- Hydrochemical characteristics and water quality assessment of surface water and groundwater in Songnen plain, Northeast China. *Water Research* 46: 2737-2748.
- Zhang, H., Dongsheng, M. & Xiongxi, H., 2002- Arsenic pollution in groundwater from Hetao Area, China. *Environmental Geology* 41(6): 638-643.
- Zheng, Y., Stute, M., Geen, A., Gavrieli, I., Dhar, R., Simpson, H. J., Schlosser, P. & Ahmed, K. M., 2004- Redox control of arsenic mobilization in Bangladesh groundwater. *Applied Geochemistry* 19: 201-214.
- Zhu, J., Okumura, H., Ohtake, S., Nakamura, S. & Nakao, S., 2003a- Arsenic trioxide induces apoptosis in leukemia/lymphoma cell lines via the CD95/CD95L system. *Oncology Reports* 3: 705-709.