

مطالعات هیدروژئولوژی و هیدروشیمیایی آبخوانهای بازالتی و کارستی منطقه ماکو در ارتباط با سازندهای زمین شناسی منطقه

نویسنده: اصغر اصغری مقدم* و الهام فیجانی*

* دانشگاه تبریز، دانشکده علوم طبیعی، گروه زمین شناسی، تبریز، ایران

Hydrogeological and Hydrochemical Studies of Basaltic and Karstic Aquifers in Maku Area in Relation to Geological Formations

By: A. Asghari Moghaddam* & E. Fijani*

* Tabriz University, Faculty of Natural Sciences, Department of Geology, Tabriz, Iran

تاریخ دریافت: ۱۳۸۵/۱۲/۱۳ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۶/۰۶/۱۱

چکیده

منطقه ماکو در شمال باختر ایران و شمال استان آذربایجان غربی قرار دارد. مهم ترین منابع آبی موجود در این منطقه را آب زیرزمینی تشکیل می دهد، و بخش عظیمی از مصارف شرب و کشاورزی و صنعتی را در این مناطق تأمین می کند. هدف از این تحقیق، مطالعه هیدروشیمی، ارتباط هیدروژئولوژی آبخوانهای بازالتی و کارستی، بررسی بی هنجاریهای هیدروشیمیایی موجود در آبهای زیرزمینی، تعیین منشأ آنها و ارائه روشهای مناسب برای کاهش این بی هنجاریهاست. به این منظور، علاوه بر جمع آوری اطلاعات تجزیه شیمیایی از منابع و سازندهای مختلف، ۷۲ نمونه آب نیز از چشمه ها و چاههای موجود در منطقه در دو بازه زمانی پربابی و کم آبی جمع آوری و تجزیه شیمیایی شدند. نتایج به دست آمده، بی هنجاری فلئور را در منطقه نشان دادند. به منظور بررسی دقیق هیدروشیمی منطقه و منشأ بی هنجاریهای موجود از روشهای ترسیم و موازنه جرم استفاده شد که هر دو روش، منشأ آذرین این بی هنجاریها را نشان دادند و ارتباط هیدروژئولوژی آبخوانهای کارستی و بازالتی موجود در منطقه را تأیید کردند. مطالعات سنگ شناسی وجود شرایط تشکیل کانی فلئوروآپاتیت در بازالتهای منطقه و منشأ فلئور و آپاتیتی، غلظت بالای فلئور در آنها را نشان می دهد. از روشهای متداول برای حذف یون فلئور، مناسب ترین روشها در منطقه مطالعاتی، جذب فلئور به وسیله Defluoron2 و تبادل یون کلر با فلئور توسط رزین آنیونی پیشنهاد می شود.

کلیدواژه ها: ماکو، هیدروشیمی، ارتباط هیدروژئولوژی، آبخوانهای کارستی، آبخوانهای بازالتی، بی هنجاری فلئور

Abstract

Maku area is located in the north of West Azarbaijan, northwest of Iran. In this area, groundwater supplies main water demands for different purposes such as drinking, agriculture and industry. The aim of this research is to study the groundwater hydrochemistry, hydrogeological relation between karstic and basaltic aquifers, determination of probable hydrochemical anomalies and their genesis and suitable methods for removal of these anomalies. For this purpose, in addition to available hydrochemical data, 72 water samples were collected from wells and springs in high and low level groundwater durations and were analyzed for some trace elements. The results indicate fluoride anomaly in this area. In order to examine the hydrochemistry of the study area, graphical and mass balance methods were used. Both of these methods confirm the basaltic origin of fluoride anomalies. Consequently, hydrogeological relation between karstic and basaltic aquifer is established. Petrologic studies show that basaltic rocks of the area have appropriate conditions for occurrence of fluoroapatite; as a result, fluoroapatitic origin for high concentration of fluoride is identified. The most suitable methods for removal of the fluoride proposed to be adsorption on Defluoron2 and exchanging Cl⁻ with F⁻ by anionic resin in the study area.

Keywords: Maku, Hydrochemistry, Hydrogeological relation, Karstic aquifer, Basaltic aquifer, Anomaly of fluoride



مقدمه

Kim & Jeong, 2005; Onyango et al., 2004; Carrillo-Rivera et al., 2002; Choi et al., 2001).

در این تحقیق ضمن مطالعه هیدروشیمی و تعیین تیپ و بی‌هنجاریهای هیدروشیمیایی موجود در آبهای زیرزمینی، بررسی ارتباط هیدروژئولوژی و سنگ‌شناختی سنگهای منطقه نیز صورت گرفت و از نتایج به دست آمده برای تعیین منشأ غلظت بالای یون فلئورید استفاده شد و پس از بررسی روشهای حذف فلئور، مناسب‌ترین روش کاهش آن از آبهای زیرزمینی در منطقه ارائه گردید.

۲- مواد و روشها

۲-۱- موقعیت جغرافیایی و اقلیم منطقه

منطقه مورد مطالعه در شمال باختر کشور و شمال استان آذربایجان غربی با مختصات (UTM) $X=445000$ تا $X=515000$ طول خاوری و $Y=4340000$ تا $Y=4380000$ عرض شمالی قرار گرفته است. این منطقه از باختر به کشور ترکیه و از خاور به رود ارس محدود می‌گردد. مساحت کل منطقه ۱۴۰۰ کیلومتر مربع است که بیش از ۳۸۸ کیلومتر مربع آن توسط گدازه‌های بازالتی پوشیده شده است. شهرهای ماکو، پلدشت و بازرگان از شهرهای مهم منطقه می‌باشند. براساس رده‌بندی آمبرژه، این منطقه جزو مناطق سرد و خشک به‌شمار می‌آید و میانگین بارندگی آن ۳۰۰ میلی‌متر است. میانگین تبخیر ماهانه از تشتک برای یک دوره ۱۰ ساله (۸۵-۱۳۷۵) از ایستگاه پلدشت ۱۷۱۷ میلی‌متر و از ایستگاه ماکو-بازرگان ۱۳۰۰ میلی‌متر به‌دست آمده است. سه رودخانه دائمی زنگمار، ساری سو و ارس، جریانهای سطحی و آب چشمه‌های منطقه را زهکشی می‌کنند.

۲-۲- زمین‌شناسی و هیدروژئولوژی منطقه مطالعاتی

در منطقه مطالعاتی علاوه بر سازندهای شیلی و مارنی و کنگلومرا که با وسعت کمی در منطقه دیده می‌شوند، دو نوع سازند سخت مهم از دیدگاه هیدروژئولوژیکی وجود دارد. گدازه‌های بازالتی که بیشتر زمینهای پست و مسیر رودخانه‌های قدیمی را می‌پوشانند. این گدازه‌ها مربوط به فوران آتشفشانی کوههای آرات است (Yilmaz et al., 1998). دیگری آهکهای سازند قم و آهکهای توده ای و دولومیت‌های سازند روته هستند که در بعضی مناطق بازالتها را احاطه کرده‌اند. شایان ذکر است که سازندهای آبدار منطقه را بیشتر بازالت‌های کواترنری، آهک پریمین و رخساره آهکی سازند قم تشکیل می‌دهند. این آهکهای مجاور بازالت‌ها بویژه آهکهای سازند

به رغم این که سازندهای سخت بخش کمی از منابع آب زیرزمینی را به خود اختصاص می‌دهند اما به تازگی، به دلیل مواجهه جهانی با کمبود منابع آبی، مطالعات فراوانی بر روی این منابع انجام شده که نشان دهنده اهمیت این آبخوانها است. مطالعات انجام شده توانایی سازندهای سخت از جمله سازندهای بازالتی و آهکی را برای تشکیل آبخوانهای با ارزشی نشان می‌دهند (Peterson, 1993; Federico et al., 2002). آبخوانهای موجود در سازند سخت عموماً به خاطر وجود جریانهای کانالی، مستعد آلودگی با آلاینده‌های مختلف محیطی هستند (اصغری‌مقدم و همکاران، ۱۳۸۴). به دلیل ویژگیهای ذاتی سازندهای سخت، در مناطقی که توانایی ایجاد آبخوان را می‌یابند، تا حدودی هیدروشیمی این آبخوانها را تحت تأثیر مواد قابل حل خود قرار می‌دهند (Join et al., 1997; Aiuppa et al., 2000; Cruz et al., 2004). بنابراین، با توجه به این که منابع آب زیرزمینی منطقه ماکو، در آبخوانهای بازالتی-آبرفتی و آهکی واقع شده‌اند، مطالعه هیدروشیمیایی این منابع ضروری به نظر می‌رسد.

در مطالعات هیدروشیمیایی مناطقی که آبهای زیرزمینی منبع اصلی را تشکیل می‌دهند، علاوه بر میزان یونهای اصلی، یونهای فرعی (فسفات، نترات و فلئورید) نیز بر سلامت و بهداشت اهالی این مناطق تأثیر می‌گذارند و به این دلیل مطالعه هیدروشیمی آنها بسیار حائز اهمیت است (Reimann & Banks, 2004). در بسیاری از آبخوانهای سازند سخت، بی‌هنجاری عناصر فرعی به چشم می‌خورد (Banks et al., 1998; Guo et al., 2007). با توجه به این که مطالعات قبلی صورت گرفته در منطقه، مقادیر بالای عنصر فرعی فلئور را نشان داده‌اند (عباس‌نژاد، ۱۳۶۲؛ فاطمی، ۱۳۷۶؛ اصغری‌مقدم و همکاران، ۱۳۸۴)، بررسی منشأ این بی‌هنجاری و چگونگی حذف آن از آب زیرزمینی منطقه مورد مطالعه ضروری به نظر می‌رسد. عنصر فلئور در غلظتهای کم (۰/۵ تا ۱ میلی‌گرم در لیتر) در آب ضروری است و تخریب دندان و شیوع پوکی استخوان و سفت شدن سرخرگها را کاهش می‌دهد، ولی غلظتهای زیاد آن زیان‌آور است. مقادیر بالای فلئور باعث بیماری فلورسیس می‌شود (Jacks et al., 2005). به منظور بررسی منشأ این بی‌هنجاریها برای کنترل آسیبهایی ایجاد شده در سالهای اخیر، مطالعات وسیعی صورت گرفته است (Kim & Jeong, 2005; Farooqi et al., 2007). برای کاهش و یا کنترل مقادیر بالای فلئور در قسمتهای مختلف جهان از جمله هند، چین، کره، مکزیک، استونی و... مطالعات فراوانی به روشهای مختلف انجام شده است (Hammer, 2006; Guo et al., 2007; Jacks et al., 2005).

بیکربنات، سدیم و فلئور در نمونه ها روند مشابهی را دنبال می کنند که از تأثیر سازندهای آهکی و یا بازالتی منطقه ناشی می شود.

به منظور بررسی تغییرات غلظت یون فلئور، نمودار روند یون فلئور با مقادیر یونهای دیگر موجود رسم شده، براساس این نمودارها یونی که همخوانی خوبی با فلئور نشان می دهد، یون سدیم است که خود از غلظت نسبتاً بالایی برخوردار است (شکل ۲-الف). شکل ۲-ب نشان می دهد که به طور عموم مقادیر بالای فلئور در نمونه های برداشت شده مربوط به آبخوان بازالتی موجود در منطقه است و غلظت فلئور موجود در نمونه های برداشت شده از آبخوان غیربازالتی مقادیر به نسبت پایینی را نشان می دهد.

به منظور بررسی دقیق هیدروشیمی منطقه و منشأ بی هنجاریهای موجود از روشهای زیر استفاده گردید:

۲-۳-۱- روش ترسیمی

توانایی نشان دادن نتایج تجزیه شیمیایی روی یک نقشه یا نمودار و تعیین روند تغییرات شیمیایی، دو مزیت مهم این روش به شمار می روند. یکی از نمودارهایی که برای بررسی جداگانه ترکیب شیمیایی نمونه ها به کار برده می شود، نمودار دایره ای است که برای نمونه های انتخابی در نظر گرفته شده است (Fetter, 1988). شکل ۳ نمودار دایره ای را برای چند نمونه نشان می دهد. شعاع دایره با مقدار TDS نمونه نسبت مستقیم دارد. همان طور که ملاحظه می شود ترکیب آب زیرزمینی از بازالت به سمت آهک تغییر کرده و از میزان سدیم و بیکربنات کاسته شده و بر مقدار کلسیم افزوده می شود. مقدار TDS نیز از مناطق آهکی به بازالتی افزایش یافته، ضمن این که تغییرات کلی آن مطابق با توالی چیبوتارو (Chebotarev sequence) و با گذشت زمان ماندگاری آب در جهت مسیر جریان روند صعودی نشان می دهد (Freeze & Cherry, 1979).

نمودارهای استیف می توانند برای مقایسه نمونه ها برای به دست آوردن منشأ آنها راه حلی مفید و سریع باشند، به گونه ای که در این نمودارها اختلاف بین نتایج تجزیه شیمیایی متفاوت به خوبی نشان داده می شود (Hounslow, 1995). نمودارهای استیف رسم شده برای نمونه های برداشت شده در ماههای خرداد و شهریور نشان دهنده سه منشأ کیفی برای نمونه هاست. شکل ۴ نمودار استیف را برای چند نمونه انتخابی که نمایانگر نمونه ای از هر سری می باشد، ارائه می دهد. این شکل سه منشأ بازالتی، آهکی و حد واسط را برای کل نمونه های آب زیرزمینی نشان می دهد. نمونه اول مربوط به گروهی از نمونه هاست که از آبخوان بازالتی برداشت شده (بازرگان)، نمونه دوم نشانگر نمونه هایی است که از آبخوان آهکی

روته به شدت کارستی شده و نفوذپذیری بسیار بالایی دارند، به گونه ای که در پشت تپه های شمال خاور کنیکور (۱۲ کیلومتری باختر پلدشت) چشمه پرآب کلوس بلاغی با آبدهی بیش از ۶۰ لیتر بر ثانیه وجود دارد، همچنین در ۵ کیلومتری شمال خاور شهرستان بازرگان در نزدیکی روستای یاریم قیه آهکهای پرمین و الیگوسن در نزدیکی مرز بازالتها به شدت کارستی شده و تشکیل غار داده اند. در جدول ۱، رده بندی سازندهای آبدار منطقه بر حسب گسترش، آبدهی و تخلیه سالانه نشان داده شده است.

براساس مطالعات ژئوفیزیکی انجام شده در دشت بازرگان، بیشترین ژرفای سنگ کف ۱۵۰ متر برآورده شده است. در دو حلقه چاه آب شرب حفر شده در این دشت، ستبرای بازالت بیش از ۵۴ متر گزارش شده است. در دشت پلدشت بیشترین ستبرای بازالتها حدود ۴۰ متر و ستبرای آبرفت قرار گرفته در زیر بازالتها نیز در بعضی نقاط بیش از ۱۰۰ متر گزارش شده است. رسوبات آبرفتی زیر بازالتها نفوذپذیری بسیار خوبی دارند. تخلخل و رسانایی هیدرولیکی بازالتها به ترتیب ۱۵-۱۰ درصد و ۱۰^{-۹} - ۱۰^{-۲} متر بر ثانیه برآورد شده است. این آبخوان به طور عمده از نوع آزاد بوده و ضریب قابلیت انتقال آن از داده های آزمایش افت پله ای برای ۳۴ حلقه چاه بهره برداری به روش ژاکوب به طور میانگین ۱۱۶ متر مربع بر روز (کمینه ۲۲ و بیشینه ۱۰۶۰) به دست آمده است (اصغری مقدم و همکاران، ۱۳۸۴).

۲-۳-۲- هیدروشیمی منطقه مورد مطالعه

به منظور بررسی هیدروشیمی منطقه، علاوه بر جمع آوری اطلاعات تجزیه شیمیایی از منابع و سازمانهای مختلف، ۷۲ نمونه آبی نیز از چشمه ها و چاههای موجود در منطقه در دو بازه زمانی پربابی و کم آبی (۳۸ منبع در خرداد ماه و ۳۴ منبع انتخابی آب زیرزمینی در شهریور ماه سال ۱۳۸۵) نمونه برداری شده و در آزمایشگاه آشناسی گروه زمین شناسی دانشگاه تبریز تجزیه شیمیایی شدند و با محاسبه موازنه یونی صحت نتایج تجزیه تأیید شد. نتایج تعدادی از تجزیه ها به همراه EC، pH، دما (به سانتی گراد) و موازنه یونی (C.B.) در جدول ۲ ارائه شده است.

از بین ۸ یون اصلی و مقادیر فلئور، فسفات، نترات و سیلیس، تنها مقادیر یون سدیم و فلئور دارای غلظت بالاتر از حد استاندارد سازمان بهداشت جهانی (WHO) است. به منظور بررسی کلی داده ها و روندیابی آنها، این داده ها به ترتیب از ابتدا تا انتهای دشت ردیف شده و مقادیر یونهای بیکربنات، سدیم و فلئور در برابر مکان نمونه ها رسم شده است. نتایج به دست آمده در شکل ۱ ارائه شده است.

به طور کلی، همان گونه که از نمودارها مشخص می شود، مقادیر یونهای



برداشت شده (هاسون)، نمونه سوم و چهارم (یاریم قیه و کولوس بلاغی) از نمونه‌هایی است که با وجود این که در آبخوان آهکی قرار گرفته‌اند نتایج تجزیه شیمیایی، گویای شباهت ترکیب شیمیایی آنها با نمونه‌های برداشت شده از آبخوان بازالتی است. نمونه پنجم (پزیگ) گروهی را که در آبخوان بازالتی قرار گرفته اما از لحاظ ترکیب شباهت بیشتری به آبخوان آهکی دارد، نشان می‌دهد. براساس نمودار استیف، تفاوت ترکیب دو نمونه اول که منشأ مختلفی دارند بویژه در میزان برخی یونها مانند سدیم و بیکربنات آشکار است، براساس این نمودار نمونه سوم و چهارم حد واسطی بین آبخوان بازالتی و آهکی است به گونه‌ای که حتی شباهت بیشتری با نمونه‌های آبخوان بازالتی نشان می‌دهد، که نمایانگر ارتباط آنها با این آبخوان است. در حالی که نمودار استیف نمونه پنجم با وجود این که در بازالتها قرار گرفته، شباهت بیشتری با نمونه‌های برداشت شده از آبخوان آهکی منطقه دارد.

نمودارهای دایره‌ای و استیف برای مقایسه سریع ترکیب شیمیایی نمونه‌های مجزا مفید است اما برای ارائه ترسیمی تعداد زیادی از نمونه‌ها، نمودارهای مثلثی مناسب هستند (Freeze & Cherry, 1979). شکل ۵ نمودار پایپر را برای تمام نمونه‌ها در خرداد و شهریور ۸۵ نشان می‌دهد. براساس نمودار پایپر، آب زیرزمینی در منطقه از دو تیپ مختلف است. نمونه‌های بازالتی که عمدتاً دارای تیپ بیکربنات سدیم - کلسیم و نمونه‌های آهکی که دارای تیپ بیکربنات کلسیم - منیزیم هستند، بر روی نمودار به تفکیک مشخص شده‌اند.

۳- بحث و بررسی

۳-۱- ارتباط هیدروژئولوژی آبخوان بازالتی و آهکی

جهت کلی جریان آب زیرزمینی در منطقه از باختر به خاور و به سمت رود ارس است، به گونه‌ای که در قسمت‌های مرکزی منطقه از آبخوان بازالتی به آبخوان آهکی و در قسمت‌های شمال خاوری منطقه برعکس است. نتایج به‌دست آمده از تحلیل داده‌های هیدروشیمیایی مانند نمودارهای مثلثی، دایره‌ای و استیف نیز تأیید کننده این ارتباط بین دو آبخوان است. به گونه‌ای که در نمودار پایپر تعدادی از نمونه‌های برداشت شده از آبخوانهای آهکی دشت، تیپ بیکربنات سدیم - کلسیم را نشان می‌دهند که تیپ عمومی نمونه‌های بازالتی منطقه است و نیز نمونه‌های برداشت شده از آبخوان بازالتی نزدیک به سفره‌های آب زیرزمینی آهکی در شمال خاور منطقه نیز تیپ بیکربنات کلسیم - منیزیم که تیپ مشخصه نمونه‌های آهکی منطقه است، را نشان می‌دهد. در نمودار استیف نیز این بی‌هنجاریها نمود بیشتری دارند، به گونه‌ای که داده‌های برخی از نمونه‌های مربوط به آبخوان آهکی، شکلی شبیه نمونه‌های بازالتی و برعکس را نشان می‌دهند.

در این مطالعه به منظور بررسی دقیق‌تر نتایج فوق از نمودار بسط داده شده دروو استفاده شد (Lloyd & Heathcote, 1985). این نمودار براساس مجموع درصد آنیونها و کاتیونها به میلی اکوی والان رسم می‌شوند. از مزایای نمودار دروو نسبت به نمودار پایپر نشان دادن بهتر تپ‌های مختلف آبی و فرایندهای هیدروشیمیایی مانند تبادل یونی و آمیختگی آنها با کیفیتهای متفاوت است (Singhal & Gupta, 1999). شکل ۶ نمودار دروو را برای

این روش معمولاً برای داده‌هایی با $pH > 5$ استفاده می‌شود، چرا که $pH < 5$ باعث متلاشی شدن کانیهای رسی شده و بر مقادیر یونها تأثیر می‌گذارد (Garrels & MacKenzie, 1967). در این روش، تمام مقادیر آنیونها و کاتیونها به میلی اکوی والان بر لیتر و SiO_2 بر حسب میلی‌مول بر لیتر بیان شده‌اند. یکی از مزایای مهم روش تعادل جرمی این است که می‌توان با در نظر گرفتن نسبت بیکربنات به سیلیس و با مقدار خطای کمی، منشأ نمونه تجزیه شیمیایی شده را مشخص کرد. با توجه به نتایج تجزیه شیمیایی در کلیه نمونه‌ها نسبت کلر به مجموع آنیونها کمتر از ۰/۸ و نشان دهنده تأثیر انحلال سنگ بر ترکیب آب زیرزمینی است (Hounslow, 1995). نمونه‌های دارای بی‌هنجاری یون فلوئور با این روش بررسی شدند. با توجه به مقادیر SiO_2 در این نمونه‌ها که اغلب بالاتر از ۰/۵ میلی‌مول بر لیتر است، منشأ آنها به گمان از سنگهای آتشفشانی یا آبهای گرمابی است. نسبت بالاتر از ۵ برای HCO_3^-/SiO_2 نشانگر تأثیر هوازدگی

۳-۲- روش تعادل جرمی

۵

آب زیرزمینی از آهک به سمت بازالت ترکیبی مشابه نمونه های آهکی نشان می دهند. در نهایت، با توجه به مطالب فوق و نتایج حاصل از روش ترسیمی و تعادل جرم می توان نتیجه گرفت که منشأ اصلی نمونه های دارای بی هنجاری فلئوئور، آبخوان بازالتی موجود در منطقه است.

برای تعیین منشأ فلئوئور در بازالت های منطقه، ۱۱ نمونه سنگ از نزدیکی چشمه های مهم بازالتی منطقه جمع آوری و پس از تهیه مقاطع نازک، مطالعات سنگ شناسی بر روی آنها صورت گرفت. افزون بر این، از نتایج تجزیه شیمیایی ۱۶ نمونه از سنگ های آذرین منطقه که توسط سازمان زمین شناسی شمال باختر انجام گرفته، استفاده شد. با توجه به کانیهای مشاهده شده در مطالعات سنگ شناسی و نیز نتایج حاصل از تجزیه شیمیایی نمونه های سنگی منطقه که نشان دهنده کانیهای نورماتیو موجود در سنگ است، علاوه بر کانیهای دیگر که اندکی فلئوئور دارند، تنها کانی فلئوئورآپاتیت می تواند دارای مقادیر فراوانی از فلئوئور باشد. شرایط عمده برای تشکیل فلئوئور و آپاتیت وجود سنگهای قلیایی به همراه مقادیر نسبتاً بالای تیتان و مقادیری P_2O_5 است (Klein et al., 1997).

به علت سدیمی بودن سنگهای آذرین منطقه مورد مطالعه، می توان منشأ غلظت بالای سدیم در نمونه های آبی را از این سنگها دانست. قلیایی بودن بیشتر نمونه ها و مقادیر تیتان نسبتاً بالا و مقادیری P_2O_5 ، وجود شرایط تشکیل کانی فلئوئورآپاتیت در سنگهای منطقه مورد مطالعه را نشان می دهد و مؤید نتایج به دست آمده از روش نورم (وجود فلئوئورآپاتیت نورماتیو) است. وجود آپاتیت در نورم نمونه ها علاوه بر مطالب فوق احتمال بالایی از منشأ فلئوئور و آپاتیته غلظت بالای فلئوئور در ترکیب شیمیایی آبهای زیرزمینی منطقه را ارائه می دهد.

۳-۲- اثرات فلئوئور بر سلامتی

فلئوئور از جمله یونهای موجود در آب است که در غلظتهای کم برای انسان ضروری است و در غلظتهای زیاد زیان آور است (Zhu et al., 2006).

غلظت بهینه فلئوئور در آب آشامیدنی فساد دندان و پوکی استخوان و سخت شدن سرخرگها را کاهش می دهد. اما دریافت زیاد فلئوئور توسط آب آشامیدنی و یا به روشهای دیگر به رنگ دار شدن، مخطط شدن و حتی افتادن دندانها می انجامد. علاوه بر این، باعث به وجود آمدن امراض استخوانی می گردد. اگر میزان فلئوئور آب حدود یک میلی گرم در لیتر یا به طور میانگین بین ۰.۷ تا ۱/۵ میلی گرم در لیتر باشد، پوسیدگی دندان دست کم ۶۰ درصد کاهش می یابد، اما اگر میزان فلئوئور از حدود ۱/۵ میلی

بعضی نمونه ها نشان می دهد. این نمودار با توجه به نتایج به دست آمده سه تیپ کلی از آبهای زیرزمینی را نشان می دهد. نمونه های قرار گرفته در مربع اول که یونهای غالب در آن بیکربنات و کلسیم است، معمولاً نشان دهنده آبهایی با منشأ آبخوانهای آهکی است.

یونهای غالب نمونه های قرار گرفته در مربع سوم بیکربنات و سدیم است که با توجه به نسبت سدیم به کلر که در بخش ۲-۳-۲ بررسی شد، منشأ آن از انحلال هالیت نمی تواند باشد و تنها دو عامل اصلی تبادل یونی و آزاد شدن سدیم از سازندهای بازالتی را می توان در نظر گرفت. با توجه به وجود کانیهای فرومنیزین در آبخوانهای بازالتی و دولومیت در آبخوان آهکی موجود، کاتیون منیزیم را می توان به عنوان کاتیون مشترک بین این دو آبخوان که در هر دو از مقادیر قابل توجهی برخوردار است، در نظر گرفت. بنابراین، مربع دوم را که نشان دهنده غالب بودن یونهای بیکربنات و منیزیم است می توان حالت بینابین این دو منشأ (آبخوانهای بازالتی و آهکی) در نظر گرفت که با کاهش مقادیر سدیم و کلسیم، تنها کاتیون مشترک بین این دو آبخوان حضور فعال پیدا کرده است. تا حدی می توان بیان کرد که نمونه های قرار گرفته در مربع دوم، حالت آمیختگی آبهای این دو آبخوان را نشان می دهند. نتایج فوق می تواند دلیل محکمی بر ارتباط هیدروژئولوژی بین دو آبخوان مورد بحث باشد.

با توجه به نتایج تجزیه شیمیایی و تحلیل داده ها به روشهای تعادل جرمی و ترسیمی، همه نمونه های برداشت شده از آبخوان بازالتی حاوی فلئوئور بالا هستند، بجز سه نمونه پزیگ، ذاکرلو و قره خاجالو که با توجه به نمودارهای استیف و پاپیر دارای ترکیب شیمیایی و تیبی شبیه نمونه های آبخوان آهکی هستند و غلظت فلئوئور در همه نمونه های برداشت شده از آبخوان آهکی کم است بجز در نمونه های یاریم قیه و کلوس بلاغی که از نظر ترکیب شیمیایی و تیپ آب بیشتر به نمونه های آبخوان بازالتی شباهت دارند.

با توجه به مطالب ذکر شده در بخش ۳-۱ که ارتباط هیدروژئولوژی بین آبخوان بازالتی و آهکی را تأیید می کند، می توان نتیجه گرفت که منشأ اصلی فلئوئور در منطقه مورد مطالعه سنگهای آذرین هستند، به گونه ای که در قسمتهایی که آب زیرزمینی موجود در آهکها تحت تأثیر نفوذ آبهای زیرزمینی جریان یافته از بازالتها قرار گرفته اند (کلوس بلاغی و یاریم قیه)، غلظت فلئوئور بالاست و ترکیب شیمیایی این آبها شبیه نمونه های آبخوان بازالتی است. با توجه به نمودار ۲-الف میزان سدیم نیز در این نمونه ها بالاست، در صورتی که دیگر نمونه های آهکی حاوی سدیم پایینی هستند و غلظت سدیم در نمونه های بازالتی زیاد است. نمونه های که از آبخوان بازالتی برداشت شده اند و فلئوئور در آنها کم است، به علت جریان یافتن



۳-۳- حذف بی‌هنجاری فلئور

روشهای مورد استفاده در نقاط مختلف جهان برای حذف بی‌هنجاری فلئور در آبهای آشامیدنی به طور کلی شامل روش جذب و تبادل یون، رسوب دادن، روش الکتروشیمیایی و ... است. مواد به کار برده شده در هر روش در جدول ۳ ارائه شده است. انتخاب روش مناسب به کارایی حذف، هزینه، دسترسی به مواد مورد استفاده، کیفیت و کمیت آب تصفیه شده و پسماندهای حاصل از تصفیه بستگی دارد (WHO, 1984).

از بین روشهای فوق، جذب و تبادل یونی، رسوب دادن به علت کارایی بالا و هزینه کم، معمول ترین روشها هستند. فرایند رسوب دادن با اضافه کردن مواد شیمیایی (لخته‌سازها و کمک لخته‌سازها) و تشکیل رسوبات انحلال ناپذیر فلوریدی و سپس جداسازی مواد جامد از مایع انجام می‌گیرد. مواد شیمیایی مورد استفاده عموماً آهک، زاج (سولفات آلومینیم و پتاسیم)، آهک و زاج و پلی کلرید آلومینیم، هیدروکسی فسفات آلومینیم و ... هستند (Tahaikta et al., 2006). آهک و زاج قابلیت حذف فلئور تا درجه مورد نظر (کمتر از ۱/۵ میلی‌گرم برلیتر) را دارند ولی استفاده از زاج اقتصادی تر از آهک است. در مقایسه با روشهای رسوب دادن، جذب و تبادل یونی اقتصادی تر است. با توجه به شرایط منطقه مطالعاتی و محدودیت این روشها از نظر ظرفیت حذف، pH و هزینه، از بین روشهای فوق، به احتمال جذب به وسیله Defluoron2 و تبادل یون کلر با فلئور توسط رزین آنیونی، مناسب ترین روشهای حذف فلئور است.

۴- نتیجه گیری

با توجه به نتایج تجزیه‌های شیمیایی در همه نمونه‌ها نسبت کلر به مجموع آنیونها کمتر از ۰/۸ و نشان دهنده تأثیر انحلال سنگ بر ترکیب آب زیرزمینی است. در منطقه مطالعاتی ترکیب آب زیرزمینی از بازالیت به سمت آهک تغییر کرده و از میزان سدیم و بی‌کربنات کاسته شده و بر مقدار کلسیم افزوده می‌شود. مقادیر TDS نیز از مناطق آهکی به بازالیتی افزایش می‌یابد. به‌طور کلی، براساس نمودار پایپر، ترکیب آب زیرزمینی در منطقه از دو تیپ مختلف تشکیل شده است، نمونه‌های بازالیتی به‌طور عمده دارای تیپ بی‌کربنات سدیم- کلسیم و نمونه‌های آهکی دارای تیپ بی‌کربنات کلسیم- منیزیم هستند. در منطقه مطالعاتی از بین ۸ یون اصلی و مقادیر فلئور، فسفات، نیترات و سیلیس، مقادیر فلئور از غلظت بالاتر از حد استاندارد WHO است. نتایج حاصل از نمودار بسط داده شده درو نیز نشان دهنده سه منشأ کلی بازالیتی، آهکی و حالت بینابینی است. این حالت بینابینی و نتایج به‌دست آمده از تجزیه داده‌های هیدروشیمیایی مانند نمودارهای مثلثی،

گرم در لیتر فراتر رود و به ۲/۵ میلی‌گرم برسد، معمولاً نشانه‌های انباشت فلور در دندانها که فلورسیس (Fluoresis) نام دارد، مشاهده می‌شود (Meenakshi et al., 2004). در این حالت بر روی دندانها، لکه‌های قهوه‌ای رنگ دیده می‌شود. زمانی که فلئور آب در حد ۲/۵ میلی‌گرم در لیتر است، فلورسیس زیبایی دندانها را از بین می‌برد اما باعث استحکام دندانها می‌شود، در حالی که وقتی مقدار فلئور آب از حد ۲/۵ میلی‌گرم در لیتر بیشتر شود و بویژه زمانی که به ۵ تا ۶ میلی‌گرم در لیتر برسد، فلورسیس باعث استحکام دندانها نشده بلکه موجب تخریب بافت دندان می‌گردد و دندانها کاملاً قهوه‌ای رنگ شده و به مرور زمان پوسیده و پوک می‌شوند و کم‌کم می‌ریزند. اگر فلئور آب به بیش از ۱۰ میلی‌گرم در لیتر برسد، نه تنها دندانها از بین می‌روند، بلکه فلورسیس استخوانی (Skeletal fluorensis) هم ایجاد می‌شود. فلئور در مفاصل گردن، زانو و در استخوانهای لگن و شانه انباشته می‌شود و حرکت آنها را دشوار می‌سازد. از نشانه‌های این عارضه می‌توان به دردهای استخوانی، سخت‌شدگی کمربند، احساس خارش و سوزش در اندامهای بدن، ضعف ماهیچه‌ها، خستگی مزمن و انباشت غیر طبیعی کلسیم در استخوانها اشاره کرد. در این حالت، در ستون فقرات این افراد، یک لایه ستون یکنواخت به همراه زواندی دیده می‌شود و افراد از دردهای استخوانی به شدت رنج می‌برند. در حالت پیشرفته در استخوانهای طویل پوکی استخوان (Osteoporosis) ممکن است رخ دهد که در این صورت مهره‌های ستون در هم آمیخته شده و شخص در نهایت فلج می‌شود و در موارد نادر ممکن است باعث سرطان استخوان گردد (Meenakshi, 2006).

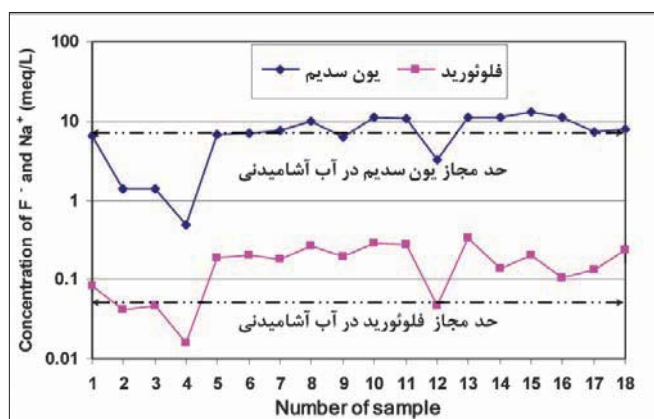
علاوه بر فلورسیس، مصرف زیاد فلئور ممکن است باعث تخریب بافت ماهیچه‌ها، پایین آمدن هموگلوبین خون، تشنگی بیش از حد، سردرد، التهابهای پوستی، مشکلات عصبی، افسردگی، دردهای شکمی، تهوع، احساس سوزش در انگشتان دست و پا و ... گردد. تأثیر فلئور بالا در آب زیرزمینی بر حیوانات مشابه آنچه در مورد انسانها ذکر شد، می‌باشد. همچنین استفاده مداوم از آب حاوی فلئور بالا برای رشد گیاهان مضر است (Meenakshi, 2006).

در منطقه مورد مطالعه اهالی شهرها و روستاهایی که آب آشامیدنی آنها فقط از چشمه‌ها و چاههای بازالیتی تأمین می‌شود، به بیماری فلوروسیس دندان و به احتمال فلوروسیس اسکلتی مبتلا هستند. آب شرب ۶۰ روستا با جمعیت کلی بیش از ۵۰۰۰۰ نفر و شهر بلدشت با جمعیت ۹۵۰۰ نفر به‌طور کامل از آب زیرزمینی موجود در گدازه‌های بازالیتی تأمین می‌شود (اصغری مقدم و همکاران، ۱۳۸۶).

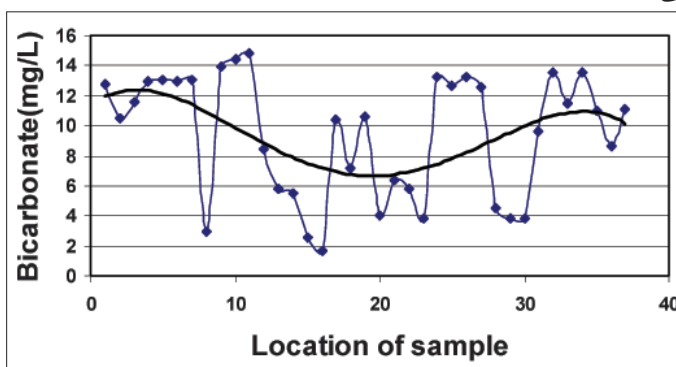
فراوانی فلئور و استیف می تواند نشان دهنده آمیختگی و ارتباط هیدروژئولوژیک بین این دو آبخوان باشد. در نهایت بر اساس مطالعات انجام شده می توان نتیجه گرفت که منشأ اصلی نمونه های دارای بی هنجاری فلئور، آبخوان بازالتی موجود در منطقه است. با توجه به کانیهای مشاهده شده در مطالعات سنگ شناسی و نیز نتایج حاصل از تجزیه نمونه های سنگی منطقه که نشان دهنده کانیهای نورماتیتو موجود در سنگ است، علاوه بر کانیهای دیگر که مقادیر جزئی فلئور دارند، تنها کانی فلئور و آپاتیت می تواند دارای مقادیر

فراوانی فلئور باشد. قلیایی بودن بیشتر نمونه ها، مقادیر تیتان به نسبت بالا و مقادیری P_2O_5 ، وجود شرایط تشکیل کانی فلئور و آپاتیت در سنگهای منطقه مطالعاتی و منشأ فلئور و آپاتیتی غلظت بالای فلئور در منابع آبی منطقه را نشان می دهد. با توجه به شرایط منطقه مطالعاتی، مناسب ترین روش برای کاهش فلئور از منابع آب، جذب به وسیله $Defluoron2$ و تبادل یون کلر با فلئور توسط رزین آنیونی می تواند باشد.

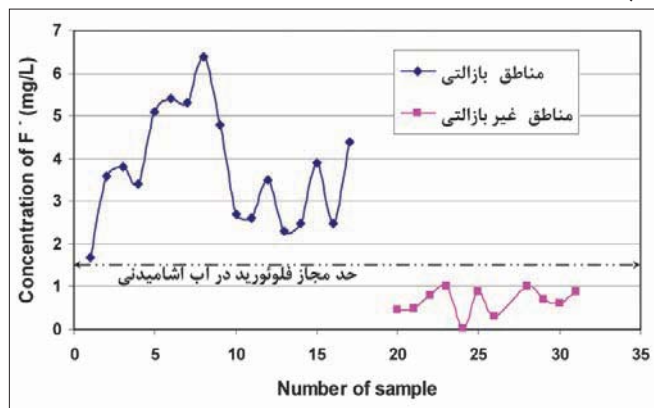
الف



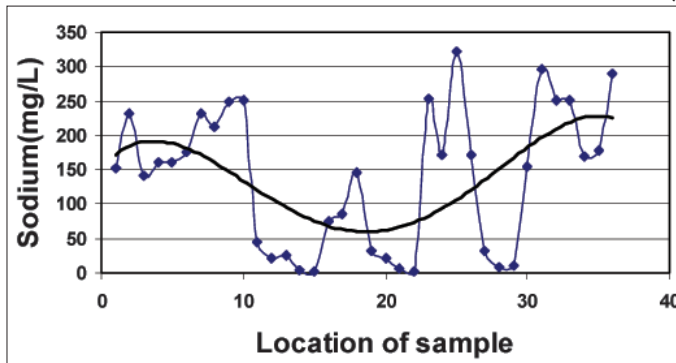
الف



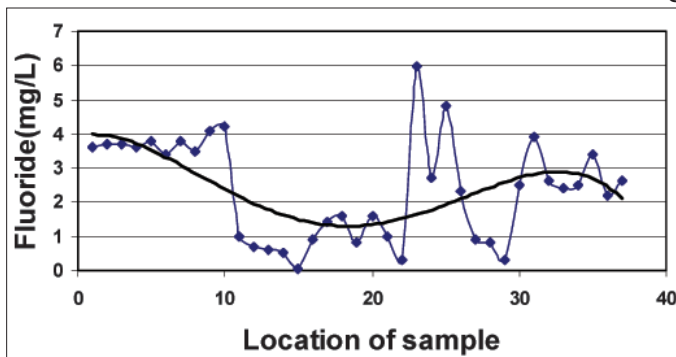
ب



ب

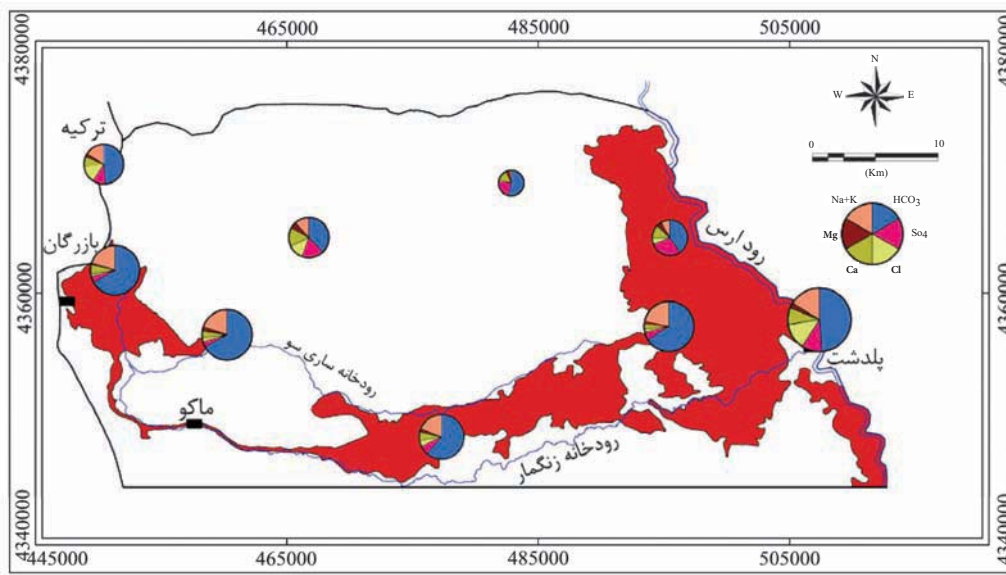


ج

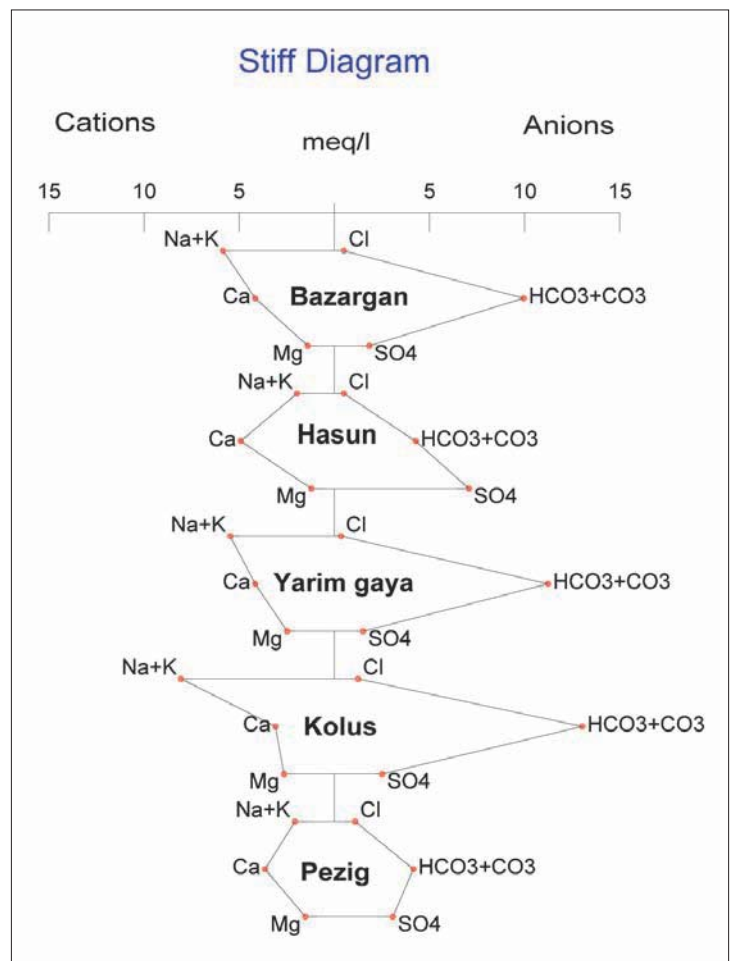
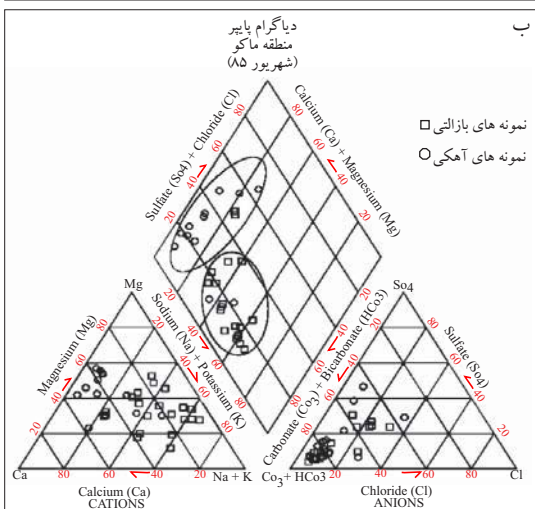
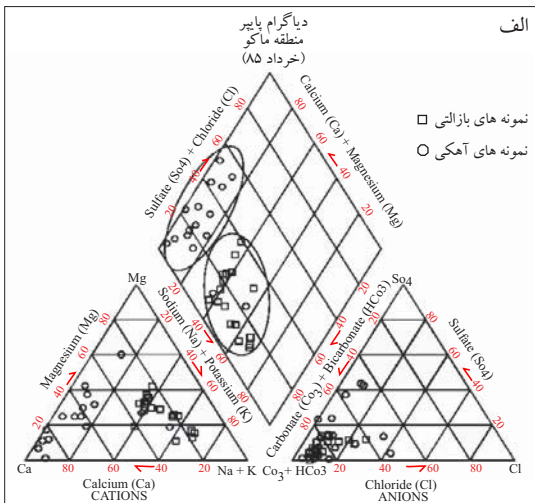


شکل ۲- الف) رابطه بین غلظت یون سدیم و فلئور در نمونه ها ب) توزیع فلئور در مناطق بازالتی و غیر بازالتی

شکل ۱- نمودارهای روند مقادیر یونهای بیکربنات، سدیم و فلئور در برابر محل نمونه ها از ابتدا تا انتهای دشت

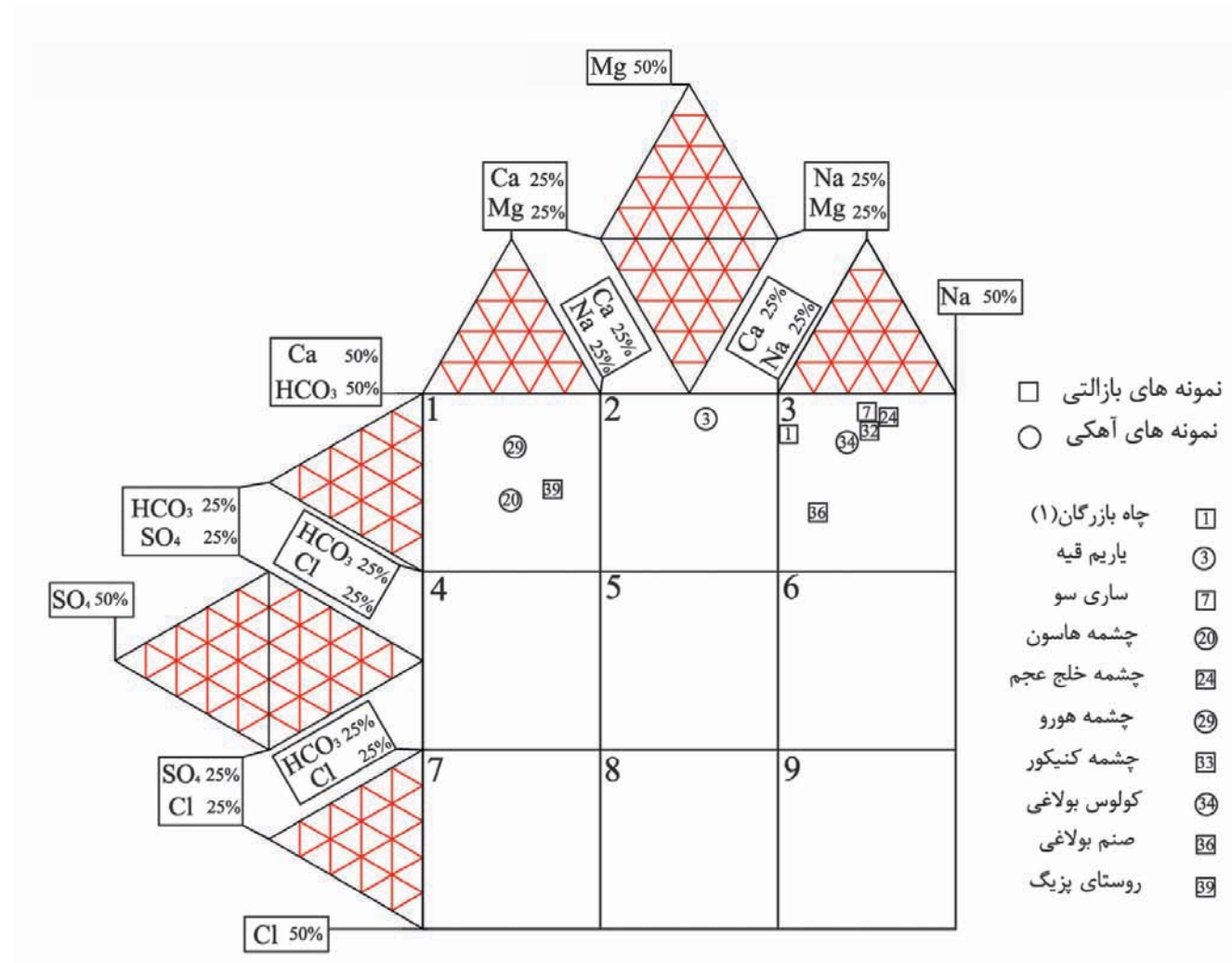


شکل ۳- نمودار دایره‌ای برای چند نمونه منتخب



شکل ۴- نمودار استیف برای پنج نمونه انتخابی

شکل ۵- نمودار پایپر برای تمام نمونه ها (الف) خرداد ۸۵، (ب) شهریور ۸۵



شکل ۶- نمودار بسط داده شده درو برای چند نمونه انتخابی

جدول ۱- ویژگیهای هیدروژئولوژی سازندهای موجود در منطقه مطالعاتی

(سازمان آب منطقه استان آذربایجان غربی، ۱۳۷۲)

نام سازند یا رخساره	گسترش (Km ²)	دبی (L/S)	تخلیه سالانه (Mm ³ /Year)	حجم تخلیه سالیانه بر سطح سازند (m ³ /Km ²)
بازالتها	384	3543	111.7	152.2
آهک قم	402.5	791.5	25	31.2
آهک روته (پرمین)	345	237	7.5	13.8
واحدهای اتوسن	242.5	96	3	8.8
آهکهای متعلق به تریاس	106.5	89	2.8	26
آهکهای متعلق به کرتاسه	47	70	2.2	46
واحدهای دونین - کربونفر	258	56.5	1.8	5



جدول ۲- نتایج تجزیه شیمیایی برخی نمونه‌های منتخب (تمامی یونها به میلی گرم بر لیتر، سیلیس به میلی مول بر لیتر و EC به میکروموس بر سانتی متر بیان شده است)

شماره	X	Y	محل نمونه برداری	Ca	Mg	Na	K	HCO ₃	CO ₃	SO ₄	Cl	SiO ₂	F	NO ₃	PO ₄	pH	EC	T°C	C.B.
1	450818	4359162	چشمه بازرگان	93.03	35.96	177.00	9.60	790.56	0.00	51.84	21.27	0.55	3.40	1.29	17.43	7.30	1263	13.6	3.58
2	450911	4362311	ساری سوز (بزرگ)	76.99	11.66	232.00	12.58	795.44	40.80	48.00	19.50	0.87	3.80	0.99	11.06	8.16	1262	21.8	0.39
3	459804	4355998	چشمه اصلی داتالوی بزرگ	64.16	32.08	250.00	16.26	880.84	33.60	44.16	36.34	0.85	4.10	2.70	35.27	7.68	1590	14.2	0.07
4	476252	4348734	چشمه خلیج عجم	46.52	16.52	253.68	17.64	807.64	28.80	61.44	30.13	0.68	5.96	1.38	14.24	7.39	1477	23.0	1.70
5	477051	4346644	چشمه خلیج کرد	96.24	46.66	172.00	14.88	771.04	0.00	168.96	33.68	0.71	2.70	3.91	22.45	7.38	1400	16.7	2.25
6	491478	4354628	چشمه کینکور	57.74	21.38	297.00	14.88	824.72	16.80	61.44	39.00	0.82	3.90	3.17	73.06	8.00	1570	20.2	4.00
7	499980	4351911	چاه مرادلو سفلی	76.99	55.40	169.05	1.14	671.00	0.00	117.12	77.99	0.48	2.50	2.64	27.48	7.50	1562	16.0	2.99
8	504836	4357343	صنم بولانی	91.43	31.10	177.77	1.33	529.48	7.20	109.44	150.66	0.90	3.40	2.32	31.75	7.68	1645	18.2	0.55
9	492034	4351423	چاه روستای عشق آباد	72.20	11.66	212.54	10.86	488.00	112.80	172.80	35.45	0.67	2.70	4.91	51.43	7.50	1613	18.5	2.36
10	449810	4359085	چاه شماره ۲ بازرگان	83.41	16.98	129.05	8.97	509.96	48.00	88.32	17.73	0.64	4.53	2.53	22.76	7.32	1175	13.9	1.39
11	450168	4359542	چشمه گمرک (قره سو)	91.43	15.55	133.03	8.97	575.84	48.00	92.16	15.95	1.73	4.40	2.49	15.11	7.14	1188	13.0	0.89
12	452245	4348785	آب چاه فی و حرفه ای ماکر	80.95	31.61	157.32	6.02	456.28	16.80	326.40	35.45	0.42	1.70	20.38	15.95	8.99	1325	14.8	3.42
13	455810	4356459	غار نخه دوز	56.14	36.94	158.87	15.97	675.88	26.40	63.36	23.04	1.68	4.77	5.95	49.31	7.80	1200	15.6	1.96
14	467660	4347795	چاه عمیق روستای هندوار	118.70	20.41	147.00	9.69	644.16	0.00	115.20	46.09	0.77	1.60	4.77	16.84	6.5	1230	18	3.11
15	494383	4368257	چاه روستای ذاکرلو	71.43	17.22	44.65	4.94	229.36	9.60	160.32	37.22	0.56	0.46	7.71	24.70	7.84	780	24.0	0.08
16	496248	4364458	چاه روستای بزیگ	73.03	18.47	44.65	4.94	234.24	9.60	147.84	39.00	0.49	0.57	7.90	20.26	7.85	787.00	26.10	1.63
17	498361	4362718	چاه روستای قره خابلقو	71.43	16.01	45.64	4.94	236.68	12.00	149.76	39.00	0.58	0.65	7.73	26.73	7.92	775.00	26.60	1.24
18	494770	4357357	کولوس بولانی	89.82	24.26	252.00	13.04	824.72	0.00	96.00	56.72	0.73	2.40	2.48	89.15	7.22	1590	22.4	1.60
19	449683	4369665	یارم تپه	96.24	28.19	142.00	7.94	705.16	0.00	46.08	14.18	1.33	3.70	1.06	40.22	7.48	1138	21.9	1.65
20	459904	4364888	قوروشکاک	123.51	27.22	45.40	4.63	512.40	0.00	56.64	16.84	0.74	1.00	4.94	24.30	7.57	698	19.6	3.24
21	461849	4369975	چاه تیکمه کرد	110.68	15.55	20.40	4.45	351.36	4.80	84.48	14.18	0.59	0.70	5.55	10.56	8.10	750	21.5	3.03
22	464486	4366963	خاتون کهورزی	107.47	19.93	25.40	3.25	336.72	4.80	31.68	92.17	0.38	0.60	9.44	0.08	8.24	746	14.2	3.00
23	481676	4368148	چشمه روستای هورو	62.00	22.08	10.86	1.79	219.60	19.20	69.12	8.88	0.40	0.83	8.66	41.20	8.20	475	18.4	0.63
24	469308	4359871	چشمه روستای هاسون کوچک	121.90	17.98	31.40	3.53	242.78	14.40	310.08	21.27	0.48	0.80	15.25	28.57	7.19	825	16.0	2.24
25	479831	4358852	روستای مخند	86.62	9.72	31.40	2.61	278.16	2.40	67.20	14.18	0.50	0.90	14.89	44.24	8.00	590	19.0	0.86
26	482286	4363623	روستای تلمخان سفلی	97.84	0.49	11.40	2.06	234.24	13.20	50.88	7.09	0.38	0.30	7.09	42.56	8.08	500	18.0	1.04

جدول ۳ - روشهای مختلف حذف فلئور اضافی از آب آشامیدنی

جذب	آلومین فعال، Defluoron2 زغال سنگ پس ماندهای نفتی، بوکسیت، سرپانتین، کلسیت
تبادل یونی	رزین آنیونی، پلی استیرن، آمبرلیت
رسوب دادن	آهک، زاج، آهک و زاج، پلی آلومینیوم کلرید
سایر روشها	الکتروشیمیایی، الکترودیالیز، اسمز معکوس

کتابنگاری

- اصغری مقدم، ا.، جمیری، ر.، محمدی، ع.، ۱۳۸۴ - مطالعه مشخصات هیدروژئولوژی بازالت‌های منطقه ماکو جهت بهره برداری بهینه از آبهای زیرزمینی با استفاده از روشهای ژئوفیزیکی و GIS، طرح تحقیقاتی. دانشگاه تبریز، گروه زمین شناسی.
- اصغری مقدم، ا.، جمیری، ر.، محمدی، ع.، ۱۳۸۶ - منشأ غلظت بالای فلئوراید در آبهای زیرزمینی گدازه‌های بازالتی دشتهای بازرگان - پلدشت و تأثیر نامطلوب آن بر سلامتی اهالی منطقه. مجله محیط‌شناسی دانشگاه تهران، دانشکده محیط زیست، سال سی و سوم، شماره ۴۱، صفحه ۲۵-۳۲.
- سازمان آب منطقه ای استان آذربایجان غربی، ۱۳۷۲ - گزارش شناسائی منابع آب کارست و سازند سخت حوضه آبریز ارس، وزارت نیرو، امور مطالعات منابع آب، ۱۶۱ ص.
- عباس نژاد، ا.، ۱۳۶۲ - بررسی آبهای زیرزمینی منطقه پلدشت. پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشکده علوم، دانشگاه تهران.
- فاطمی، ه.، ۱۳۷۶ - مطالعه هیدروژئوشیمیایی منابع آب در سازندهای سخت (غیرکربناته) در منطقه شمال ماکو. پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشکده علوم، دانشگاه تهران.

References

- Aiuppa, A., Allard, P., D'Alessandro, W., Michel, A., Parello, F., Treuil, M., Valenza, M., 2000- Mobility and fluxes of major, minor and trace metals during basalt weathering and groundwater transport at Mt. Etna volcano(sicili). *Geochem. Cosmochim. Acta*, 64, 18271841-.
- Banks, D., Reimann, C., Skarphagen, H., 1998- The comparative hydrochemistry of two granitic island aquifers: The Isles of Stilly, UK and the Hvaler Islands, Norway. *The Science of the Total Environment*, 209, 169183-.
- Carrilla- Rivera, J. J., Cardona, A., Edmunds, W. M., 2002- Use of abstraction regime and knowledge of hydrogeological conditions to control high-fluoride concentration in abstracted groundwater: San Luis Potosi Basin, Mexico. *J. Hydrology*, 261, 2447-.
- Choi, S., Yun, Z., Hong, S., Ahn, K., 2001- The effect of co-existing ions and surface characteristics of nanomembranes. *Desalination*, 133, 5364-.
- Cruz, J. V., Amaral, C. S., 2004 - Major ion chemistry of groundwater from perched-water bodies of the Azores (Portugal) volcanic archipelago. *Applied chemistry*, 19, 445459-.
- Farooqi, A., Masuda, H., Fidous, N., 2007- Toxic fluoride and arsenic contaminated groundwater in the Lahore and Kasur districts Punjab, Pakistan and possible contaminant sources. *J. of Environmental Pollution*, 145, 839849-.
- Federico, C., Aiuppa, A., Favara, R., Gurrieri, S., 2002- Geochemical monitoring of groundwaters (19982001-) at Vesuvius volcano (Italy), *J. of Volcano. and Geothermal Research*, 133, 81104-.
- Fetter, C. W., 1988- *Applied Hydrogeology*. Mc Milian publishing Company. U.S.A. 592 pp.
- Freeze, R. A., Cherry, A. J., 1979- *Groundwater*, Prentice-Hall, Inc. 604 pp.
- Garrels, R. M., Mackenzie, F. T., 1967- Origin of the chemical composition of some springs and lakes. In: *Equilibrium concepts in natural water system*, American Chemical Society, Washington, D. C., pp, 222224-.
- Guo, Q., Wang, Y., Ma, T., Ma, R., 2007- Geochemical processes controlling the elevated fluoride concentration in groundwaters of the Taiyuan Basin, Northern China. *J. of Geochemical Exploration*, 93, 112-.

- Hammer, K., 2006- Hydrochemistry and sources of fluoride in Silurian-Ordovician aquifer system, Estonia. Master science thesis, University of Tartu, Institute of Geology. 50 pp.
- Hounslow, A. W., 1995- Water Quality Data: Analysis and interpretation, CRC Press LLC, Lewis publishers. 397 pp.
- Jacks, G., Bhattacharya, P., Chaudhary, V., Singh, K., P., 2005- Controls on the genesis of high-fluoride groundwaters in India. Applied geochemistry, 20, 221228-.
- Join, J. L., Coudray, J., Longworth, D., 1997- Using principle components analysis and Na/Cl ratio to trace groundwater circulation in a volcanic island: The example of Reunion. J. Hydrology, 190, 118-.
- Kim, K., Jeong, Y. G., 2005- Factors influencing natural occurrence of fluoride-rich ground waters: a case study in the southeastern part of the Korean Peninsula. Chemosphere, 58, 13991408-.
- Klein, C., Cornelius, S., Hurlbut, J. R., 1997- Manual of Mineralogy, John Wiley & Sons, Twentieth edition.
- Lloyd, J. W., Heathcote, J. A., 1985- Natural Inorganic Hydrochemistry in Relation to Groundwater-An Introduction, Clarendon Press, Oxford, 296 pp.
- Meenakshi, R. C., 2006- Fluoride in drinking water and its removal. J. of Hazardous Materials B137, 456-463.
- Meenakshi, V. K. Garg, Kavita, Renuka, Anju Malik, 2004 - Groundwater quality in some villages of Haryana, India: focus on fluoride and fluorosis. J. of Hazardous Materials 106B, 85-97.
- Onyango, M. S., Kojima, Y., Ochieng, A., Bernardo, E. C., 2004- Adsorption equilibrium modeling and solution chemistry dependence of fluoride removal from water by trivalent-cation-exchanged zeolite F-9. J. of Colloid and Interface Science, 279, 341-350.
- Peterson, F. L., 1993- Hydrogeology of volcanic ocean islands. In: Sakura, Y. (Ed.), Selected Papers on Environmental Geology, 4, 163171-.
- Reimann, C., Banks, D., 2004- Setting action levels for drinking water: Are we protecting our health or our economy (or our backs!). Science of The Total Environment, 332, 1321-.
- Singhal, B. B. S., Gupta, R. P., 1999- Applied Hydrogeology of Fractured Rocks. Kluwer Academic Publisher. 400 pp.
- Tahaikta, M., Acharya, I., Menkouchi Sahli, M. A., Amor, Z., Takya, M., Alami, A. Boughriba, A., Hafsi, M., Elmidaoui, A., 2006- Defluoridation of Moroccan groundwater by electro dialysis: continuous operation. Journal of Desalination 189, 215-220.
- WHO, 1984 - Fluorine and fluorides, Environmental Health Criteria 36, IPCS Interpretational Programme on Chemical Safety, World Health Organization, Geneva.
- Yilmaz, Y., Guner, Y., Saroglu, F., 1998- Geology of the quaternary volcanic centers of the east Anatolia. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 85, 173210-.
- Zhu, L., Zhang, H. H., Xia, B. & Xu, D. R., 2007- Total fluoride in Guangdong soil profiles, China: Spatial distribution and vertical variation. Environment International 33, 302308-.