فصلنامه علمی پژوهشی زمین شناسی محیط زیست
سال سیزدهم، شماره ۴۷، تابستان ۹۸

ویژگی‌های زمین‌شیمیایی مهارکننده‌ی غلظت فلوئور در آب‌های زیرزمینی (مطالعه موردی: منطقه‌ی قلندراز توابع شهرستان اهر)

رامین سلماسی
استادیار پژوهشی مرکز تحقیقات و آموزش کشاورزی و منابع طبیعی استان آذربایجان شرقی، raminsalmasi@yahoo.com

چکیده

غلظت فلورید در آب‌های زیرزمینی منطقه‌ی قلندر در اطراف شهرستان اهر در دامنه‌ی ۰/۳ تا ۵/۵ میلی‌گرم بر لیتر قرار دارد که برای در حدود ۷۸ درصد نمونه‌ها بالاتر از دامنه‌ی استاندارد ۱/۵ میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد. در این مطالعه، برخی ویژگی‌های زمین‌شیمیایی که غلظت فلورید را در آب زیزمینی منطقه کنترل می‌کند بررسی می‌شود. به‌این منظور بعد از برداشت بیست نمونه آب زیرزمینی از چاه‌های حفاری شده در روستاهای واقع در اطراف شهرستان اهر، مقادیر یون‌های سدیم، پتاسیم، کربنات، بیکربنات، کلر و فلور؛ pH؛ نسبت جذب سدیم (SAR) و کل جامدات محلول نمونه‌های آب در آزمایشگاه اندازه‌گیری گردید. یافته‌ها نشان دادند آب زیرزمینی این منطقه قلیایی (pH =۷/۱ -۸/۴) و شورمزه (۳۵۰۰-۴۴۹ میلی‌گرم بر لیتر = کل جامدات محلول) می‌باشد. این ویژگی شیمیایی، بازتاب‌کننده‌ی سرعت تبخیر بالا است. همچنین آب زیرزمینی در رابطه با کلسیت فوق اشباع است که به‌خروج کلسیم و بی‌کربنات از محلول کمک می‌کند. غلظت‌های فلورید بالا در منطقه با pH زیاد، جامدات محلول کل و نسبت جذب سدیم بالا همبستگی نشان داد. این موضوع نشان می‌دهد سطوح بالای فلورید در نتیجه‌ی حلالیت زیاد کانی‌های فلوردار منطقه به‌دلیل تخلیه‌ی کلسیم و قدرت یونی بالا و رهاسازی فلورید از سطوح کلوییدی تحت شرایط pH بالا می‌باشد که نتیجه‌ی عکس این یافته‌ها در دیگر بررسی‌ها نشان داده شده است.

واژگان کلیدی: فلوئور، آب زیرزمینی، ویژگی‌های زمین‌شیمیایی.

مقدمه

فلوئور بالاترین واکنش‌پذیری را در میان تمام عناصر دارد و به‌طور عمده به‌صورت یون فلورید در آب‌های طبیعی یافت می‌شود، گرچه برخی کمپلکس‌های نیز تحت شرایط ویژه یافت می‌شوند. بر پایه‌ی گزارش‌ها جذب فلوئور به وسیله‌ی انسان از آب آشامیدنی با غلظت‌های بالای ۱/۵ میلی‌گرم بر لیترممکن است باعث فلوروزیس گردد. با این وجود، بررسی‌های دیگر نشان داده‌اند که وقوع فلوروزیس به عوامل دیگری نیز بستگی دارد. برای مثال نسبت مولی فلوئور به کلسیم در آب زیرزمینی بر روی فلوروزیس اثر می‌گذارد. وقوع گسترده‌ی فلوروزیس در بسیاری از کشورهای جهان مانند مکزیک، افریقای شرقی، هندوستان و چین گزارش شده است. در ایران نیز مقادیر بالای این عنصر در مناطقی از شمال غرب (اصغری مقدم و همکاران، ۱۳۸۴) و مرکز (Dehbandi و همکاران، ۲۰۱۷) گزارش شده است. بر اساس مطالعات انجام گرفته عوامل زیادی از جمله سازندهای زمین‌شناسی، قلیائیت و هدایت الکتریکی آب بر افزایش غلظت فلوئورید تأثیر دارند. از آنجایی‌که آشامیدن آب زیرزمینی حاوی فلوئور بالا عامل اصلی فلوئوروزیس به‌شمار می‌رود و اثر زیادی بر رو سلامتی انسان می‌گذارد، در سال‌های اخیر کوشش بسیار شده است تا

هیدروژئوشیمی و پیدایش آب زیرزمینی دارای فلوئور بالا را بررسی نماید.

حوزه‌ی آبخیز اهرچای یکی از حوضه‌های مهم در استان آذربایجان شرقی بشمار می‌رود. آب زیرزمینی منبع مهم ذخیره‌ی آب در این منطقه بحساب می‌آید. با این وجود، آب‌های زیرزمینی با غلظت فلوئور بالای ۱/۵ میلی‌گرم بر لیتر در برخی قسمت‌های حوضه دیده شده است. وقوع بیماری فلوئوروزیس ناشی از فلوئور بالا در آب‌های زیرزمینی برخی قسمت‌های این حوضه گزارش شده است (سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور،۱۳۸۷). در این نوشتار سعی شده است تا فرایندهای اساسی زمین-شیمیایی و زمین آب‌شناسی کنترل‌کننده‌ی بالا رفتن غلظت بالای فلوئور را در منطقه‌ی قلندر واقع در این حوضه را بررسی نماید که برای مدیریت منابع آبی و حفاظت محیط زیست در این منطقه‌ی نیمه خشک از اهمیت بالایی برخوردارند.

مواد و روش‌ها

بیست نمونه آب زیرزمینی از چاه‌های حفاری شده در روستاهای واقع در اطراف شهرستان اهر برداشت شدند . نمونه‌های آب درون ظروف اتیلنی ۱ لیتری شسته شده با اسید نیتریک ۱٪ ریخته شدند به‌نحوی که ظروف به‌طور کامل پر شده، درب آن‌ها محکم بسته شده و بلافاصله جهت انجام آزمایش به‌آزمایشگاه ارسال گردیدند. در هر محل نمونه‌برداری ویژگی‌های دما، توانایی رسانایی الکتریکی، جامدهای محلول کل و اسیدیته آب با بهره‌گیری از دستگاه قابل حمل اندازه‌گیری ویژگی‌های آب (Multimeter, Cystronic, Model 306) اندازه‌گیری گردید. در آزمایشگاه این اندازه‌گیری‌ها بر روی نمونه-های آب انجام گرفت: یون‌های سدیم و پتاسیم با دستگاه فلام فتومتر مدل ۴۱۰ ساخت شرکت شرود (Sherod)، کلسیم و منیزیم به روش تیتراسیون، کربنات و بیکربنات از روش تیتراسیون، کلر با استفاده از الکترود انتخابی یون(Orion A910)، سولفات به روش استون و فلوئور به‌روش رنگ‌سنجی (Hounslow، ۱۹۹۵). دقت تجزیه برای اندازه‌گیری کاتیون‌ها (کلسیم، منیزیم، سدیم و پتاسیم) و آنیون‌ها (سولفات، کلرید، بی‌کربنات و فلورید) از طریق تعیین خطای تعادل یونی محاسبه شد که در آن واحد کاتیون‌ها و آنیون‌ها بر حسب میلی‌اکی‌والان بر لیتر هستند. میزان خطای تعادل یونی در آزمایش‌های این پژوهش در محدوده‌ی ۵٪ ± قرار گرفت.

بحث و نتایج

پویایی (Mobility)

عنصر فلوئور شعاع یونی کوچک، بیشترین الکترون‌خواهی و پویایی بالایی دارد. به‌احتمال یکی از دلایل فلوئور بالای موجود در آب‌های زیرزمینی، پویایی بالای یون این عنصر می‌باشد. این عنصر می‌تواند در محیط‌های اکسایشی و کاهشی در اسیدیته‌های گوناگون محلول بماند (Rose، ۱۹۷۹). Perel (۱۹۶۷) براورد کمی پویایی یک عنصر را به‌صورت زیر ارائه داد:

ضریب پویایی آبی عنصر =۱۰۰w / t.r

که در آن:

w، غلظت عنصر در آب (میلی‌گرم بر لیتر)؛ t، جامدات محلول کل (میلی‌گرم بر لیتر) و r، غلظت عنصر در سنگ (درصد) می‌باشند.

با قراردهی مقادیر میانگین این پژوهش [جدول ۱(w=۳/۳۳، t=۳۵۷۱، r=۰/۱۹۳۹)] در این معادله، ضریب پویایی آبی ۰/۴۸۱ به‌دست می‌آید. بر اساس Rose و همکاران (۱۹۷۹)، این مقدار در دسته‌ی کمی پویا قرار می‌گیرد. دلیل آن به‌احتمال این است که جذب فلوئور به‌وسیله‌ی کائولینیت و جامدات محلول کل آب از پویایی آن در منطقه‌ی مورد مطالعه می‌کاهد.

جدول ۱- نتایج تجزیه‌ی آب‌های زیرزمینی در منطقه‌ی مورد مطالعه

ویژگی	دامنه	میانگین
اسیدیته	۷/۵-۸/۵	۸
جامدات محلول کل (میلی‌گرم بر لیتر)	۱۰۰-۱۷۰۰	۱۱۰۰
هدایت الکتریکی (دسی زیمنس بر متر)	۰/۶۷۴-۲۳/۹	۹۸
یون سدیم (میلی‌گرم بر لیتر)	۷۰-۵۵۰۰	۹۸۸
یون کلسیم (میلی‌گرم بر لیتر)	۱۴-۷۸۲	۱۰۶
یون منیزیم (میلی‌گرم بر لیتر)	۵-۴۱۴	۹۱
بی‌کربنات (میلی‌گرم بر لیتر)	۲۰۳-۷۷۳	۴۳۴
فلورید (میلی‌گرم بر لیتر)	۱/۱۳-۷/۸۵	۳/۳۳
SAR	۱/۹۲-۳۹/۷۳	۱۹/۷

pH

همبستگی مثبت بین غلظت فلوئور و pH در قسمت‌های مختلف جهان مشاهده شده است (Genxu و Guodong ،۲۰۰۱). فلوئور به‌ندرت در آب‌های دارای pH کمتر از ۷ وجود دارد (Vasquez ، ۲۰۰۶). علت آن ممکن است به‌دلیل تشابه شعاع یونی یون فلوئورید و هیدروکسیل باشد، که اغلب جایگزین یکدیگر داخل شبکه‌ی کانی می‌گردند. کانی‌های رسی مانند کائولینیت این توانایی را دارند که یون‌های فلوئورید را روی سطوح خود نگه‌داری کنند، با این وجود در pH های بالا قادر به‌جایگزینی یون‌های فلوئورید هستند که سپس به‌آب‌های زیرزمینی رها می‌شوند (Sreedevi، ۲۰۰۶). این رابطه نشان می‌دهد که چگونه قسمت‌هایی از منطقه‌ی قلندر که دارای غلظت فلوئور بالایی هستند در جاهایی قرار می‌گیرند که دارای pH بالایی هستند (شکل۱). واکنش‌ها به‌صورت زیر نوشته می‌شود (Qinghai، ۲۰۰۷) :

$KAl_2[AlSi_3O_{10}]F_2 + 2OH^- \rightarrow KAl_2[AlSi_3O_{10}][OH]_2 + 2F^-$ برای مسکوویت

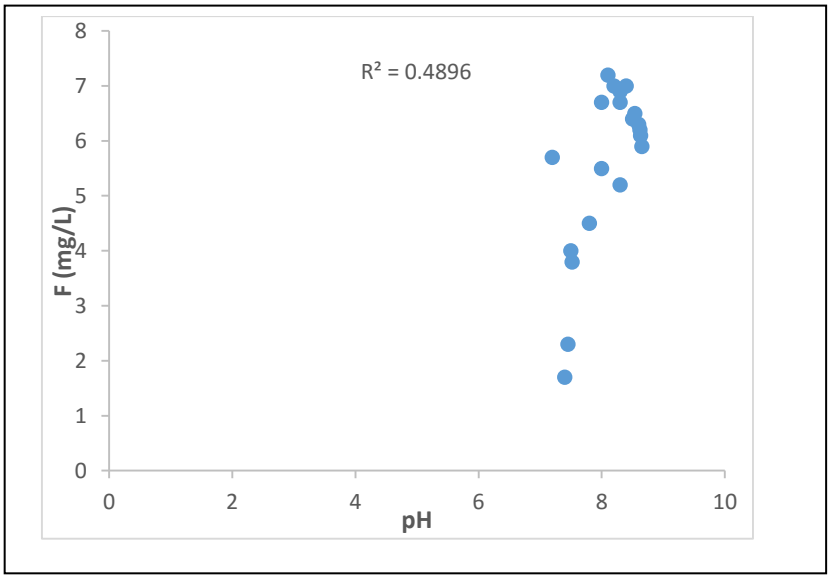
$KMg_3[AlSi_3O_{10}]F_2 + 2OH^- \rightarrow KMg[AlSi_3O_{10}][OH]_2 + 2F^-$ برای بیوتیت

ترکیب یونی

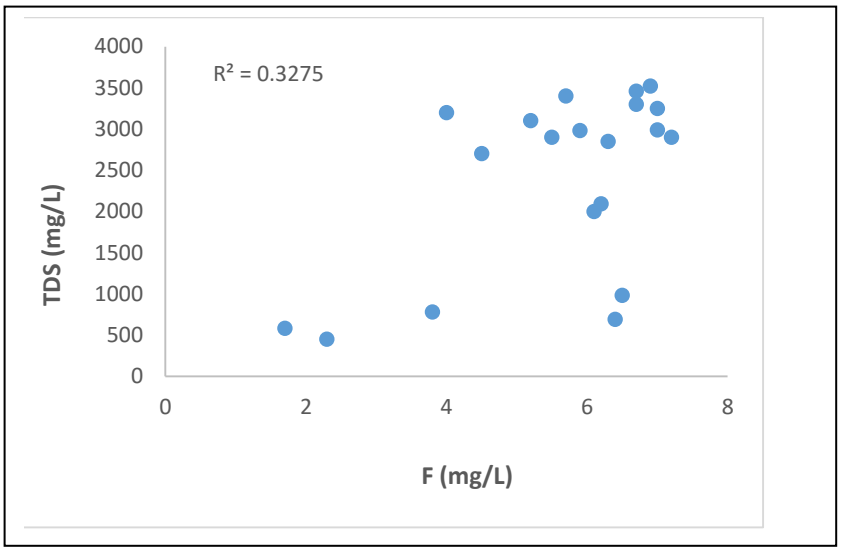
ترکیب متوسط آب زیرزمینی منطقه‌ی مورد مطالعه نشان می‌دهد که مقادیر سدیم و کلر بالا و مقادیر یون‌های کلسیم، منیزیم، بی‌کربنات و سولفات پایین ولی به‌طور تقریبی برابر می‌باشد. غلظت‌های بالای سدیم و بی‌کربنات به‌احتمال مسئول وجود یون‌های فلوئور مطابق واکنش زیر در منطقه می‌باشد (Zhang، ۱۹۹۸؛ Zhu و Yin، ۲۰۰۵):

$CaF_2 + 2NaHCO_3 \rightarrow CaCO_3 + 2Na + 2F^- + H_2O + CO_2$

حضور سایر عناصر مانند آهن، آلومینیوم، سیلیسیم و منیزیم، ممکن است سطوح غلظت فلوئور را در آب‌های زیرزمینی به‌علت تشکیل کمپلکس کاهش دهد (Whang، ۱۹۹۵). بنابراین وجود آب زیرزمینی با مقادیر بالای یون‌های سدیم و بی‌کربنات و pH بالا در شرایط برهمکنش بالای آب-سنگ دلیل مهم رهاسازی فلوئورید از آبخوان به‌آب‌های زیرزمینی منطقه می‌باشد. به‌این صورت که نمونه‌های آب از قسمت‌هایی از شهرستان اهر با داشتن بیشترین غلظت فلوئورید در مناطقی قرار دارند که دارای pH بیش از ۷/۵ و مقادیر بالای یون‌های سدیم و بی‌کربنات می‌باشند. Saxena و Ahed (۲۰۰۳) نتایج مشابهی برای آب‌های زیرزمینی قسمت‌هایی از هندوستان به‌دست آوردند.



شکل ۱- رابطه‌ی بین غلظت فلوئور و pH در آب زیرزمینی منطقه‌ی مورد مطالعه



شکل ۲- رابطه‌ی بین غلظت فلوئور و جامدات محلول کل در آب زیرزمینی منطقه‌ی مورد مطالعه

جامدات محلول کل

جامدات محلول کل در منطقه‌ی مورد مطالعه از ۱۰۰ تا ۱۷۰۰ میلی‌گرم بر لیتر متغیر بوده است و میانگین آن ۱۱۰۰میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد (جدول ۱). اندازه‌های بالای آن به‌طور عمده به آب و هوای خشک و تبخیر بالا مربوط می‌شود. Subba (۲۰۰۳) فلوئور زیاد را به‌تبخیر بالا ربط داد. غلظت بالای جامدات محلول کل با بالا بردن قدرت یونی سبب افزایش حلالیت یون‌های فلوئور در آب

زیرزمینی می‌گردد (Apambire، ۱۹۹۷). در منطقه‌ی مورد مطالعه، غلظت‌های پایین فلوئور (کمتر از ۱ میلی‌گرم بر لیتر) در نمونه‌هایی دیده شدند که جامدات محلول کل به‌نسبت پایینی دارند (کمتر از ۷۵۰ میلی‌گرم بر لیتر). غلظت یون فلوئور از ۲ تا ۷/۸۵ میلی‌گرم بر لیتر با افزایش جامدات محلول کل در منطقه نوسان داشت. میانگین ماتریس همبستگی فلوئور و جامدات محلول کل برابر ۰/۳۲۷ به‌دست آمد (شکل ۲)، که نشان می‌دهد رابطه‌ای بین این دو متغیر وجود دارد. بنابراین جامدات محلول کل بالا در این منطقه علاوه بر اثر مستقیم بر روی سلامت انسان، از طریق اثری که بر روی غلظت فلوئور آب‌های زیرزمینی می‌گذارد، اثرات غیرمستقیمی برای ساکنان منطقه دارد.

نسبت جذب سدیم

آسیب سدیم از طریق نسبت جذب سدیم، که نسبت سدیم بر جذردوم میانگین کلسیم و منیزیم می‌باشد، تعیین می‌شود. مقدار نسبت جذب سدیم نمونه‌های آب منطقه‌ی مورد وطالعه در دامنه‌ی ۱/۹۲ تا ۳۹/۷۳ قرار داشت (میانگین ۱۷/۶۶) که نشان‌دهنده‌ی غلظت خیلی بالای سدیم و پایین کلسیم می‌باشد. میزان بالای سدیم در آب‌های زیرزمینی منعکس‌کننده‌ی انحلال بالای سدیم لیتوژنیمک و تبادل کلسیم بجای سدیم به‌وسیله‌ی کانی‌های رسی آبخوان می‌باشد (Guo، ۲۰۰۵). مقدار سدیم بالای آب زیرزمینی در ارتباط با شرایط pH است که نرم شدن آب زیرزمینی را از طریق تبادل بازی مناسب می‌سازد (کلسیم و/یا منیزیم بجای سدیم). بررسی‌های آزمایشگاهی نشان داده است که هیدروکسیدهای آلومینیوم ظرفیت تبادل فلوئور خیلی بالایی دارند (Cronin، ۲۰۰۰) و رهاشدن فلوئور از کانی‌های رسی مساعد می‌شود و/یا مقادیر بالای pH را ایجاد می‌کند (معمولا بالای ۸) تحت شرایطی که می‌تواند منجر به نرم شدگی آب زیرزمینی از طریق تبادل بازی گردد.

نتیجه‌گیری

آب زیرزمینی منطقه‌ی قلندر دارای فلوئور بالایی می‌باشد و غلظت آن از ۱/۱۳ تا ۷/۸۵ میلی‌گرم بر لیتر متغیر است. غلظت میانگین آن ۳/۳ میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد و ۷۸٪ نمونه‌ها دربرگیرنده‌ی غلظت‌هایی از فلور می‌شوند که از استاندارد ۱/۵ میلی‌گرم بر لیتر سازمان جهانی بهداشت (WHO) فراتر می‌رود. همچنین آب زیرزمینی در این منطقه جامدات محلول کل بالایی دارد که از ۴۴۹ تا ۱۵/۹۹۳ میلی‌گرم بر لیتر نوسان دارد. ویژگی شیمیایی غالب سدیم-کلر استکه نشان‌دهنده‌ی اثر ورود آب شور، تبخیر بالا و تبادلی بالا هست. همان فرایندهای شیمیایی که شیمی آب زیرزمینی را کنترل می‌کنند، همچنین غلظت‌های فلوئور بالا را تقویت می‌کنند. حلالیت فلوئور به‌وسیله‌ی قدرت یونی بالا و خروج کلسیم از محلول توسط رسوب کلسیت و نرم‌شدگی از طریق تبادل بازی افزایش می‌یابد. شرایط pH نیز باعث می‌شوند که گروه‌های هیدروکسیل جانشین گروه‌های فلورید چسبیده به سطوح کلوییدگردند و این یون را وارد آب‌های زیرزمینی کنند.

منابع

-**اصغری مقدم، ا.، فیجانی، ا.، (۱۳۸۷)**، "مطالعات هیدرولوژی و هیدروشیمیایی آبخوان‌های بازالتی و کارستی منطقه ماکو در ارتباط با سازندهای زمین‌شناسی منطقه"، فصلنامه علوم زمین، شماره ۶۷، ص ۱-۱۳.

-**سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور،(۱۳۸۷)، "** طرح تلفیق لایه‌های اطلاعاتی پایه و معرفی مناطق امیدبخش معدنی کشور پی‌جویی به روش اکتشافات ژئوشیمیایی ۱:۲۵۰۰۰ در محدوده اکتشافی کلیبر۱ (استان آذربایجان شرقی)،" مهندسین مشاور زرکوه اکتشاف.

-**Apambire, W., B., (1997),** "Geochemistry, genesis, and health implications of fluoriferous groundwaters in the upper regions of Ghana", Environ.

–**Wang, L., Huang, J., (1995),** "Outline of control practice of endemic
fluorosis in China", Social Science and Medicine 41, 1191–1195 .

–**Weinstein, L., A., (2004),** "Fluorides in the environment: effects on plants and animals", CAB eBooks.

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, 302-308.

–**Xu, L., Luo, K., Feng, F., Tan, J., (2006),** "Studies on the chemical mobility of fluorine in rocks", Research report, Fluoride 39 (2) 145–151.

–**Zhang, J., Zhu, F., (1998),** " Inquiry on the genesis of groundwater with high fluoride in Fengxian, Peixian, and Tongshan counties of Jiangsu Province" , Geological Journal of China Universities 4 (2), 140–146.

–**Zhu, L., Yin, G., (2005),** " Edaphic fluorine in high section of groundwater of Jiaozuo area", Journal of Henan Polytechnic University, 24, 366–368.

Geol. 33 , 13–24.

–**Cronin, S., J., (2000),** " Fluoride: a review of its fate, bioavailability, and risks of fluorosis in grazed-pasture systems in New Zealand", N.Z. J. Agric. Res. 43, 295–321.

–**Dehbandi, R., Moore, F., Keshavarzi, B., (2018),** "Geochemical sources, hydrogeochemical behavior, and health risk assessment of fluoride in an endemic fluorosis area, central Iran", Chemosphere 193, pp. 763-776.

–**Genxu, W., (2001),** " Fluoride distribution in water and the governing factors of environment in the arid north-west China", J. Arid Environ. 49, 601–614.

–**Guo, H., (2005),** "Geochemical characteristics of shallow groundwater in Datong basin, northwestern China", J. Geochem. Explor. 87, 109–120.

–**Hounslow, A. W., (1995),** "Water Quality Data: Analysis and interpretation", CRC Press LLC, Lewis publishers. pp. 397.

–**Perel'man, A. L., (1967), "**Geochemistry of epigenesist", Plenum Press,NewYork, pp.266.

–**Rose, A. W., (1979),** "Geochemistry inMineral Exploration", second ed., Academic press, London, 1979, pp. 657.

–**Qinghai, G., (2007),** "Geochemical processes controlling the elevated fluoride concentrations in groundwaters of the Taiyuan Basin, Northern China" , Journal of Geochemical Exploration 93, 1–12.

–**Subba, R., (2003)**," Groundwater quality: focus on fluoride concentration in rural
parts of Guntur districts", Andhra Pradesh, India, Hydrol. Sci. J. 48, 877–892.

–**Saxena, V. K., Ahmed, S., (2003),** " Inferring the chemical parameters for the dissolution of fluoride in groundwater ", Environ. Geol. 43, 731–736.

–**Sreedevi, P., D. (2006),** "Association of hydrological factors in temporal variations of fluoride concentration in a crystalline aquifer in India", Environ. Geol. 50, 1–11.

–**Vasquez, L., V., (2006),** "The origin of fluoride in groundwater supply to Hermosillo City, Sonora, Mexico", Environ. Geol. 51, 17–27.

Chemical properties of fluoride concentrators in groundwater (Case study: Qalandaraz region of Ahar city functions)

Ramin Salmasi
Assistant Professor of Agricultural and Natural Resources Research and Training Center, East Azerbaijan Province

Abstrac

The concentration of fluoride in the groundwater of Qalandar region around Ahar city is in the range of 0.3 to 5.5 mg / l. For about 78% of the samples, it is higher than the standard range of 1.5 mg / l In this study, some of the chemical properties that control the concentration of fluoride in the groundwater of the region are examined. For this purpose, after collecting twenty samples of groundwater from wells drilled in villages located around Ahar city, the amounts of sodium, potassium, carbonate ions, Bicarbonate, chlorine and fluorine; pH; The ratio of sodium adsorption (SAR) and total soluble solids in water samples was measured in the laboratory. The findings showed The groundwater of this region is alkaline (pH-8.4-8 / 4 = pH) and saline (3500-449 mg / l = total soluble solids). This chemical property reflects the high rate of evaporation. Groundwater is also highly saturated with calcium, which helps to remove calcium and bicarbonate from the solution. High fluoride concentrations in the region showed high correlation with high pH, total soluble solids and high sodium absorption ratio. This indicates high levels of fluoride as a result of the high solubility of fluoride minerals in the region due to calcium depletion and high ionic strength. The release of fluoride from colloidal surfaces under high pH conditions The results of these findings are shown in other studies.

Keywords: Flower, Groundwater, Chemical Properties.