

بررسی میزان پراکندگی و نقش متغیرهای ژئوشیمیایی در انحلال و تحرک آرسنیک در منابع آب دشت سفیدرود

علیرضا مرادیان^۱، مرتضی رزم‌آرا^۲

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد زمین‌شناسی زیست‌محیطی، دانشگاه فردوسی مشهد، Armh22@yahoo.com

۲- دانشیار گروه زمین‌شناسی، دانشگاه فردوسی مشهد

تاریخ دریافت: ۹۳/۵/۱۹ تاریخ تصویب: ۹۳/۱۱/۲۱

چکیده

با هدف بررسی نقش متغیرهای هیدروژئوشیمیایی در آلایندگی آرسنیک در منابع آبی دشت سفیدرود (استان گیلان)، نمونه‌برداری از آب‌های سطحی و زیرزمینی انجام گردید. با انجام آنالیزهای آماری مشخص شد که همبستگی متوسط بین متغیرهای فیزیکو‌شیمیایی (TDS، BOD، EC، COD) و مقدار آرسنیک در آب‌های سطحی و زیرزمینی منطقه موردمطالعه وجود دارد. بیشترین آلودگی آرسنیک در آب‌های فخرآباد و سالکده طی ماه‌های مهر و آبان مشاهده شد. فراوانی آرسنیک رابطه غیرمستقیمی با مقدار نیترات و DO در آب‌های سطحی و زیرزمینی نشان می‌دهد. روش‌های مختلف گرافیکی و آماری جهت شناسایی منشاً آرسنیک در طول حوضه رودخانه سفیدرود مورداستفاده قرار گرفت. متغیرهای هیدروژئوشیمیایی آب‌های سطحی و زیرزمینی بعلاوه مجموعه کانیایی و مشخصات رسوب‌شناسی آبرفتی کواترنری در منابع آبی دشت سفیدرود موردنبررسی قرار گرفت و مشخص شد غلطنت آرسنیک از نظر مکانی بسیار متغیر می‌باشد. اطلاعات هیدروژئوشیمیایی نشان داد که آزاد شدن آرسنیک به درون آب‌های سطحی و زیرزمینی در محدوده موردمطالعه توسط فرایندهای پیچیده‌ای کنترل می‌شود که مهم‌ترین این فرآیندها عبارت‌اند از: ۱) انحلال آرسنیک از سطح اکسی-هیدروکسیدهای آهن به عنوان فرآیند اصلی آزادسازی آرسنیک، ۲) تجزیه و هوازدگی سنگها و کانی‌های حوضه، ۳) ترکیب کانی‌شناختی آبخوان، ۴) ورود نمک (از نهشته‌های تبغیری و نفوذ آب دریا به آبخوان)، ۵) فرآیندهای تبادل یونی (کانی‌های رسی در سنگ‌های رسوبی)، ۶) سرعت و مقدار جریان آب، ۷) میزان بارش باران و ۸) فعالیت‌های انسانی.

واژگان کلیدی: هیدروژئوشیمی، دشت سفیدرود، آرسنیک، تحرک آرسنیک

مقدمه

دو گونه غالب As در آب‌های سطحی و زیرزمینی، آرسنات و آرسنیت است که به ترتیب در حالت‌های اکسایشی (As(V) و As(III)) رخ می‌دهند (Kevin 2009). آرسنیک غیرآلی سمی‌تر و متحرک‌تر از گونه‌های آلی As است. علاوه بر این، As سه ظرفیتی سمی‌تر، انحلال پذیرتر و تحریک‌پذیری بالاتری در مقایسه با As(V) دارد (Smedley 2002, Wang & Mulligan 2006). غلطنت مجاز As در آب آشامیدنی توسط سازمان بهداشت جهانی (WHO 2011)، آژانس حفاظت محیط آمریکا و استاندارد مورد، تمايزی بین آرسنیت و آرسنات قائل نشده است زیرا به طور معمول غلطنت آرسنیک موجود در محیط‌زیست

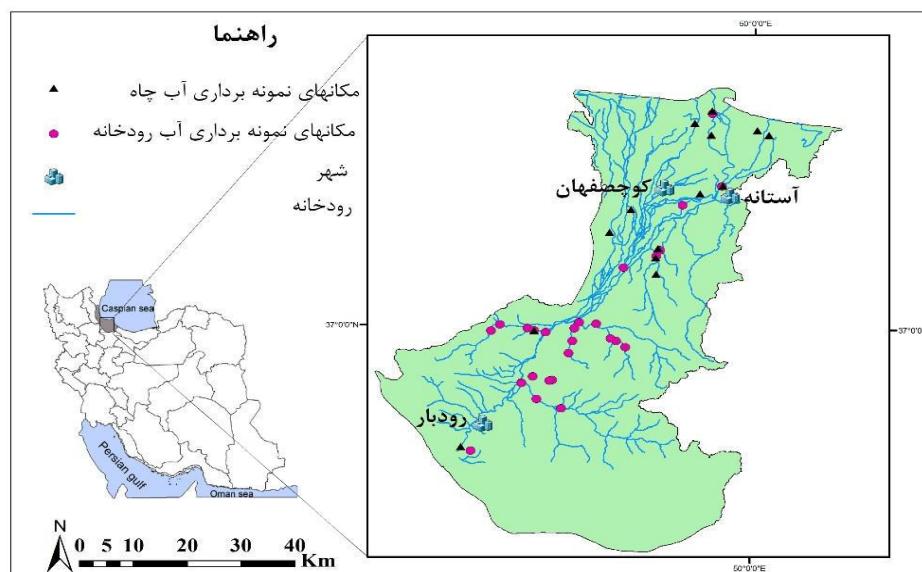
آرسنیک به عنوان یک عنصر سمی شناخته شده است که بیستمین عنصر فراوان در پوسته زمین، چهاردهمین عنصر فراوان در آب اقیانوس‌ها و دوازدهمین عنصر فراوان در بدن انسان است (Bhumble & Keefer 1994). این عنصر در محیط‌زیست در حالت‌های اکسایشی مختلف نظیر As^{5+} , As^{3+} , As^0 و As^{3-} مشاهده می‌شود (Harvey et al. 2009). رفتار شیمیایی آرسنیک بسیار شبیه به عنصر ماقبل خود (فسفر) در گروه پنج (V) جدول تناوبی است و می‌تواند جانشین این عنصر در برهم کنشهای بیوشیمیایی شود (cheng et al. 2009). آرسنیک به طور طبیعی به دو شکل آلی و غیرآلی یافت می‌شود (Bodek et al. 1988).

(Redox)، رقابت آنیون‌ها و کاتیون‌های کانی‌های موجود آبخوان و غیره) و نیز سیتیک برهم کنش در این فرآیند نقش دارند.(Day et al. 2004, Welch et al. 1988) بخش عمده‌ای از گستره موردمطالعه به وسیله رسوبات کواترنر، رودخانه‌ای، دلتایی و ساحلی پوشیده شده است. علاوه بر این، در جنوب منطقه گرانیتوئید، منطقه دگرسانی گرین‌شیست همراه با بازالتها و اسپلیت‌ها، توف‌های دگرسان شده، گدازه‌های بازالتی و آندزیتی، دیوریت، گابرو، دایک‌های آندزیتی و نهشته‌های قرمزنگ آواری (سیلت، ماسه‌سنگ، گل‌سنگ و کنگلومرا) و مارن‌های ژیپس‌دار مشاهده می‌شود (خجازنیا و همکاران ۱۳۸۳)(شکل ۲). منطقه موردمطالعه را می‌توان به دو بخش کوهستانی و مناطق پست تقسیم کرد (شکل ۳). بخش وسیعی از مناطق پست زمین‌های کشاورزی هستند که معمولاً در آنها کشت برنج صورت می‌گیرد. قسمت‌های که بین مناطق مرتفع کوهستانی با مناطق پست قرار دار پوشش جنگلی دیده می‌شود. هدف از این مطالعه بررسی میزان ناهنجاریها آرسنیک در منابع آبی منطقه، همچنین بررسی نقش متغیرهای هیدرولوژیکی در آزادسازی آن در منابع آب‌زیرزمینی و سطحی در دشت سفیدرود است.

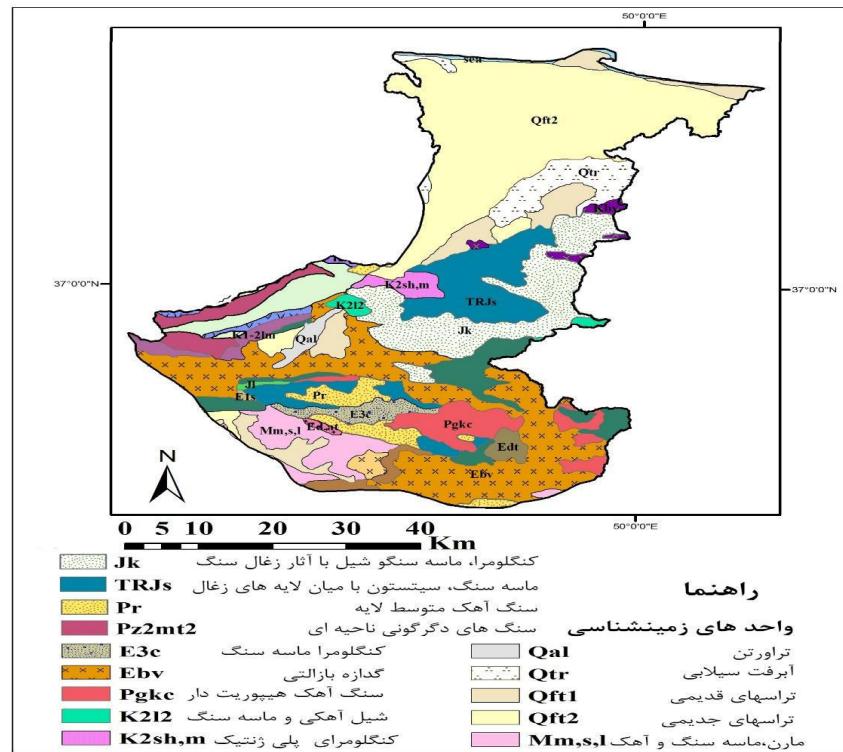
این تحقیق سعی در بررسی چگونگی ناهنجاریها As موجود در منابع آب، شناسایی منشأ و روش‌های آزادسازی آن دارد.

به صورت آرسنیک کل گزارش می‌شود. در بیشتر مناطقی که آرسنیک یک مشکل جدی در آب‌زیرزمینی است، فرآیند متحرک‌سازی سبب آزاد شدن این عنصر از رسوبات و سنگ در شرایط طبیعی و ورود آن به محیط می‌شود (Smedley & Kinniburgh 2002).

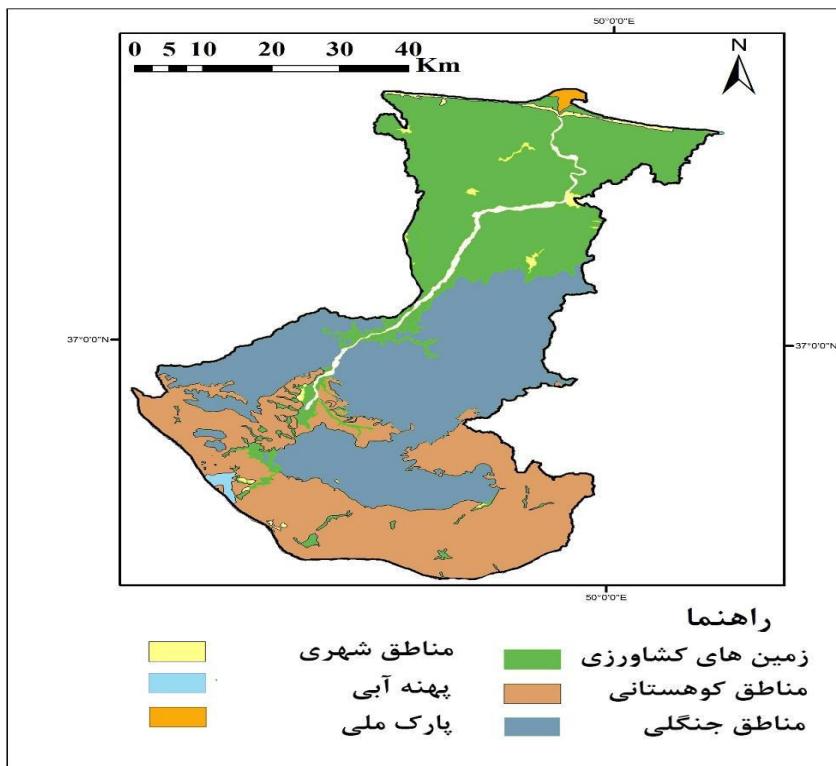
فعالیت‌های انسانی می‌توانند نقش مهمی در افزایش غلظت As در منابع آب داشته باشند که از میان آن‌ها می‌توان به معدنکاری، سوزاندن سوخت‌های فسیلی، آفت‌کش‌ها، حشره‌کش‌ها و کارخانه‌های شیشه‌سازی اشاره کرد (Harvey et al. 2002, Wang & Mulligan 2006) As سه ظرفیتی به $\text{As}^{(V)}$ تابع سه متغیر ظرفیت اکسایشی-کاهشی، pH و فعالیت‌های زیست‌شناختی است (Cullen and Reimer 1989). بر اساس مطالعات Macur et al. 2001, Macur et al. 2004) مشخص شده که در شرایط پایدار اکسایشی، غلظت As^{3+} در آب‌های سطحی و خاک بیشتر از As^{5+} است. تحرک و سرنوشت آرسنیک در آب‌های زیرزمینی و سطحی توسط پنج فرآیند مختلف کنترل می‌شود: ۱) شرایط اکسایش-کاهش، ۲) جذب-واجدب، ۳) رقابت برای جذب سطحی (تبادل یونی)، ۴) رسوب-انحلال و ۵) فعالیت‌های زیستی (cheng et al., 2009). بسیاری از متغیرها مانند پتانسیل اکسیداسیون-احیا (Eh)، اسیدیته (pH)، ترکیب شیمیایی در سیستم (به عنوان مثال، جفت واکنش اکسایش-کاهش



شکل ۱- موقعیت منطقه موردمطالعه و مکان‌های نمونه‌برداری



شکل ۲- نقشه زمین‌شناسی منطقه مورد مطالعه



شکل ۳- نقشه ژئومورفوژوئری منطقه مورد مطالعه

روش تحقیق

نمونه برداری صورت گرفت، برای متغیرهای اکسیژن خواهی زیستی (BOD)، اکسیژن خواهی شیمیایی (COD)، نیترات (NO₃⁻)، فسفات (PO₄³⁻)، کلرید (Cl⁻)، سولفات (SO₄²⁻)، کربنات (CO₃²⁻)، بیکربنات (HCO₃⁻)، کلسیم (Ca²⁺)، منزیم (Mg²⁺)، ناوال (Na⁺)، سدیم (K⁺) و آمونیوم (NH₄⁺) است از هر منبع، یک ظرف پلی اتیلن 500 cc آب برداشت شد که پس از فیلتر کردن نمودن به آزمایشگاه ارسال گردید، با استفاده روش تیتراسیون اندازه گیری شدند. طبقه بندی داده ها با استفاده از نرم افزار Arc GIS(9.3) نقشه های موردنیاز و پنهان بندی اراضی از دیدگاه های مختلف تهیه گردید. جهت ترسیم نمودارها و ضرایب همبستگی از نرم افزار SPSS(19) استفاده شد.

نمونه برداری از منابع آب منطقه به صورت ماهانه در طی ماههای اردیبهشت، خرداد، تیر، مرداد، شهریور، مهر و آبان، به منظور تعیین غلظت شبکه فلز آرسنیک در منابع آب انجام شد (شکل ۱). برای این منظور از هر استگاه نمونه برداری یک ظرف شیشه ای ۸۰ cc آب برداشت شده پس از فیلتر کردن نمونه ها، جهت ثبت به هر ظرف، ۵ cc pH بر سرد تا از رسوب نیتریک اضافه گردید تا ≤ 2 اسید ICP-OES (Nickson et al. 2000) و سپس با استفاده از احتمالی فلزات سنگین جلوگیری کند (Fritz et al. 1998) و فلزات سنگین جلوگیری خواص اندازه گیری صورت گرفت. اندازه گیری خواص فیزیکو شیمیایی آب که شامل: دما، اسیدیته (pH)، اکسیژن محلول (DO)، کل مواد جامد محلول (TDS)، هدایت الکتریکی (EC) با استفاده از استگاه ملتی متغیر در محل

جدول ۱- میانگین متغیرهای هیدرولوژیکی و هواشناسی منطقه

محل استگاه							مشخصات
سد منجیل	سد سنگر	سد جیرنده	پل آستانه	کیا شهر	منجیل	رشت	
-	-	۲۴/۶	-	۲۴/۶	۱۷/۷	۱۶	(C°)
-	-	۳۳۴	-	۲۸۸/۴	۳۴۵	۳۰۱	ساعت آفتابی
-	-	۴۸	-	۶۹	۶۰	۸۲	روطوبت نسبی (%)
-	-	۲۹۳/۹	-	۱۹۰/۶	۴۸۹	۱۷۵/۸	میزان تبخیر (mm)
۱۲۴۷	۱۵۶۸	۳۰۶/۳	۱۲۹۱	۸۳۲/۵	۲۰۸/۳	۱۱۳۷/۵	بارش (mm)

مستقیم بر منابع آب تأثیر می گذارند. به منظور بررسی تأثیرات این عوامل در منطقه موردمطالعه از آمارهای بلندمدت اندازه گیری شده در هفت استگاه موجود در محدوده موردمطالعه استفاده شد (جدول ۱).

متوسط میزان بارش سالیانه منطقه ۹۷۰ mm است. بیشترین میزان بارندگی در طی ماههای مهر، آبان و آذر است. درواقع ۴۱٪ بارندگی سالانه در فصل پاییز، ۱۲٪ در فصل بهار، ۲۳٪ در طول تابستان و ۲۴٪ در طی فصل زمستان رخ می دهد.

بررسی کیفیت شیمیایی آب، یکی از مراحل بسیار ضروری و مهم در بررسی و مطالعه منابع آبی می باشد. کیفیت شیمیایی آب سفیدرود متأثر از عوامل طبیعی و مصنوعی است که کیفیت آن را تحت الشعاع خود قرارداده است. به طور کلی، کیفیت آب رودخانه ها متأثر از دو منشاً طبیعی

موقعیت منطقه موردمطالعه دشت سفیدرود در شمال کشور (در استان گیلان) قرار گرفته است. این دشت یکی از بزرگترین دشت ها در شمال کشور است که تأمین کننده آب شرب و کشاورزی شهرهای رشت، روبار، منجیل، کیا شهر، آستانه اشرفیه و بسیاری از شهرهای کوچک و روستاهای دیگر است. محدوده در شرق شهر رشت قرار گرفته است (شکل ۱). رودخانه های مهم منطقه شامل سفیدرود، رشته رود، خرشک، توکابن، فیرارود، زیلکی رود و دیسام می باشند. مساحت حوضه حدود ۶/۵ Mha از محل سد سفیدرود بوده و جریان آبدهی سالیانه آن حدود ۴/۵ Gm³ است.

هواشناسی و هیدرولوژی
عوامل آب و هوایی (دما و بارندگی) به طور مستقیم یا غیر

استانداردسازی داده‌ها هموژنتی یک مجموعه داده را افزایش داده و نرمالیتی آن را زیاد می‌کند و گذشته از این متضمن می‌شود که همه متغیرها به شرایط واریانس هایشان نزدیک هستند (Yidana et al. 2010).

به منظور دستیابی به اهداف توزیع نرمال و هموژنتی بالا، این داده‌ها طبق رابطه زیر با z -scores های متناظر شان استانداردسازی شده‌اند.

$$z = \frac{x - \mu}{s} \quad (1)$$

x : داده‌ها

μ: میانگین داده‌ها

s : انحراف معیار مجموعه داده‌ها است.

(کیفیت آب بارندگی و کیفیت شیمیابی لیتلولوژی حوضه آبریز) و نیز منشأ مصنوعی ناشی از فعالیت‌های شهری، صنعتی و کشاورزی است (Zhang 2008).

برای بررسی فرآیندهای هیدروشیمیابی حاکم بر منطقه، از داده‌های ۱۲ ایستگاه موجود در حوضه آبریز سفیدرود در محدوده مطالعه استفاده شد (جدول ۲) تا بتوان به نقش لیتلولوژی حوضه آبریز بر کیفیت آب و تعیین اثر کانی‌های انحلال یافته کربناته، سیلیکاته و سولفاته در آب این رودخانه پی برد. متغیرها برای افزایش توزیع نرمالشان، به صورت لگاریتمی تبدیل شده که برای نتایج بهینه و تفاسیر قابل اعتماد این نتایج ترجیح داده شده است.

جدول ۲- خصوصیات آماری داده‌های هیدروشیمیابی

متغیر	EC	pH	TDS	HCO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}	Ca^{+2}	Mg^{+2}	Na^+	K^+
	($\mu\text{S}/\text{cm}$)						(mg/l)				
میانگین	۸۸۳/۵۹	۷/۶۶	۵۵۹	۲/۸۳	۳/۴۹	۲/۰۸	۰/۰۱	۲/۲۶	۱/۶	۳/۴	۰/۱۷
میانه	۶۰۱	۷/۷	۳۸۰/۰۲	۲/۸۸	۱/۴	۱/۲۸	۰/۰۰	۳	۱/۳	۱/۳۹	۰/۸
انحراف معیار	۷۲۴/۲۷	۰/۳۹	۷۷۵/۷۷	۱/۰۱	۴/۰۲	۲/۱۴	۰/۰۳	۱/۷۱	۱/۳۷	۴/۲۴	۰/۴۵
چولگی	۱/۳	-۰/۷۳	۱/۲۹	۰/۱۲	۱/۷۳	۱/۰۵	۷/۶۳	۱/۲۱	۴/۰۸	۱/۶۰	۵/۶۷
درجه اوج	۱/۱۴	۴/۶۱	۱/۱۲	۰/۹۱	۲/۷۳	۲/۹	۸۱/۷	۳/۵۱	۵۲/۴۳	۲/۴۵	۳۴/۳۴
كمینه	۹۰	۵/۱	۱	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰
بيشينه	۳۷۰۰	۸/۸۷	۲۳۳۱	۸	۲۵	۱۵/۱۶	۰/۰۳	۱۴/۷	۲۴	۲۲/۳	۴/۴

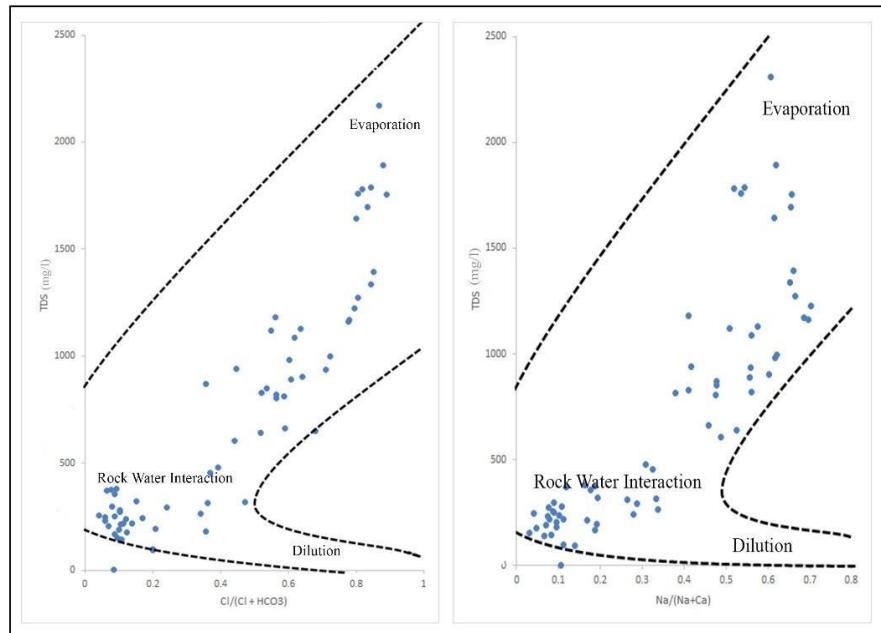
تقسیم شده (۱، ۲، ۳، ۴ و ۵) که شناسایی پنج نوع مختلف تیپ آب زیرزمینی را ممکن ساخته است. در قسمت‌های ۱، ۲، ۳ و ۴، کاتیون و آنیون غالب وجود دارد ولی در قسمت ۵، هیچ کاتیون و آنیون غالب نیست (Mays 2005). بر اساس نمودار پایپر (شکل ۵)، بیشتر نمونه‌ها در بخش ۱ قرار داشته که بیانگر سختی موقت است و می‌تواند ناشی از انحلال کانی‌های سولفاته و تبخیری باشد که در جنوب منطقه مورد مطالعه باوجود تشکیلات مارنی، این نوع کانی‌ها فراوان هستند.

یک سری دیگر از نمونه‌ها در قسمت ۳ قرار دارند که بیانگر تغذیه آب باران، با مدت ماندگاری کم و عبور از سازندهای دارای کلسیم و منیزیم غالب همچون آهک و سنگ‌های آذرین بازیک است (Hounslow 1995). تعدادی از نمونه‌ها نیز در قسمت اختلاط نمودار قرار گرفته‌اند که نشان‌دهنده چند منشأ بودن این نمونه‌ها می‌باشد.

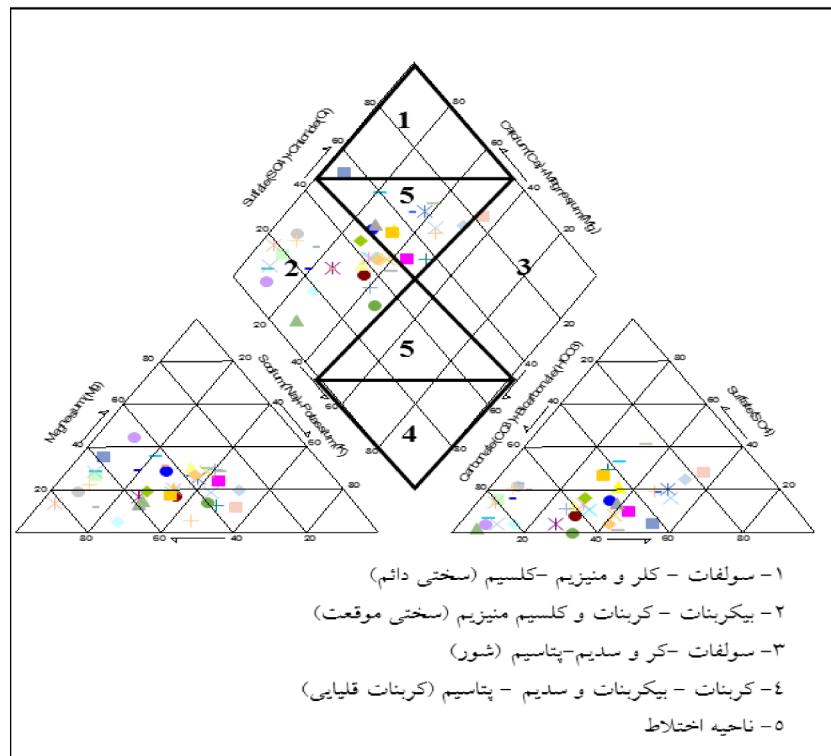
نمودار گیبس به منظور ارزیابی تأثیر فرآیندهای هیدروشیمیابی نظیر بارش، هوازدگی سنگ و تبخیر بر شیمی آب بکار می‌رود (Gibbs 1970).

فرآیندهای تبخیر و انحلال کانی‌های تبخیری و همچنین هوازدگی کانی‌های فراوان موجود در مجموعه سنگ‌های منطقه، نقش مؤثری در شیمی آب‌های منطقه داشته‌اند (مرادیان و رزم‌آرا ۱۳۹۳).

همان‌طور که از شکل ۴ پیداست، بیشتر نمونه‌ها در قسمت فعل و انفعالات آب با سنگ قرار می‌گیرند. تعدادی از نمونه‌ها نیز در قسمت تبخیری‌ها قرار می‌گیرند. نمونه‌هایی که از قزل‌اوزن و سد منجیل برداشته شده‌اند به دلیل ارتباط با سازندهای مارنی و تبخیری، بیشتر تحت تأثیر تبخیر قرار داشته‌اند. برای نمایش ترکیب شیمیابی و تعیین رخساره‌های هیدروشیمیابی آب‌ها، از نمودار پایپر استفاده شد. بخش لوزی شکل نمودار پایپر به پنج قسمت



شکل ۴- نمودار موقعیت نمونه‌های آب منطقه موردمطالعه بر روی مدل گیبس



شکل ۵- نمودار موقعیت نمونه‌های آب بر روی نمودار پاپر

جدول ۳- میانگین متغیرهای فیزیکی و شیمیابی اندازه‌گیری شده در چاههای نمونه برداری شده

ایستگاه °	PH	EC	T	TDS	DO	BOD	COD	NH ₄ ⁺	No ₃ ⁻	Po4 ³⁻	As
	(mS/cm)	(C°)	(mg/l)							(μg/l)	
WShM-1	7/12	2/7	16	1744	7/3	30	78/8	0/13	12/6	0/08	3/28
WAbs-2	7/05	1/43	16/7	907	0/9	26	60/8	0/14	0/43	0/05	1/09
WFA-3	7/7	0/96	16/6	618	2/10	62/1	73/8	0/63	3/07	0/29	1/97
WKB-4	7/25	1/79	16/8	893	3/4	31	77/4	0/22	20/38	1/29	4/7
Web-5	7/1	1/35	16/4	878	2/74	28/8	63/7	0/07	7/36	0/75	2/44
WS-6	7/3	1/3	17	878	3/2	30/2	73/3	0/25	7/3	4/8	17/71
WF-7	7/21	1/84	17	1177	3/1	34/6	74/9	0/12	19/6	0/68	10/3
WVi-8	7/12	1/46	17	937	2/27	36/3	79/3	0/08	7/3	0/11	4
WKH-9	7/01	1/65	16/7	1061	3/05	28/6	59/7	0/06	1/05	0/05	0/05
WLs-10	7/97	1/99	17	1227	3/02	13/7	75/9	0/16	7/64	0/33	4/86
Wkl-11	7/18	0/77	17/33	495	0/93	18/85	40/25	0/12	4/84	0/09	2/49
Wkh-12	7/53	0/47	16/22	312/11	4/67	18/25	39/51	0/09	14/01	0/34	2/23
Wpa-13	7/7	0/932	17/22	597/11	0/13	15/22	37/24	0/15	4/38	0/08	2/54
Wfa-14	7/75	1/38	16	884/5	5/08	22	44/05	0/058	9/68	0/99	1/64

*نمونه‌های آب زیرزمینی: چاه منجیل (WShM-1)، چاه سازمان آب سد سنگر (WAbS-2)، چاه فلاح آستانه (WFA-3)، پل کیا شهر (WKB-4) و چاههای ابراهیم‌سرای (Web-5)، سالکده (WS-6)، فخر آباد (WF-7)، ویستانک (WVi-8)، خشکبیجار (Wkl-11)، لسکو کلاهی (Wkh-12)، خارورد (WLs-10)، کلاشم (Wkh-12)، پاشاکی (Wpa-13) و فکوری (WKH-9) می‌باشند.

جدول ۴- میانگین متغیرهای فیزیکی و شیمیابی اندازه‌گیری شده در رودخانه‌ها

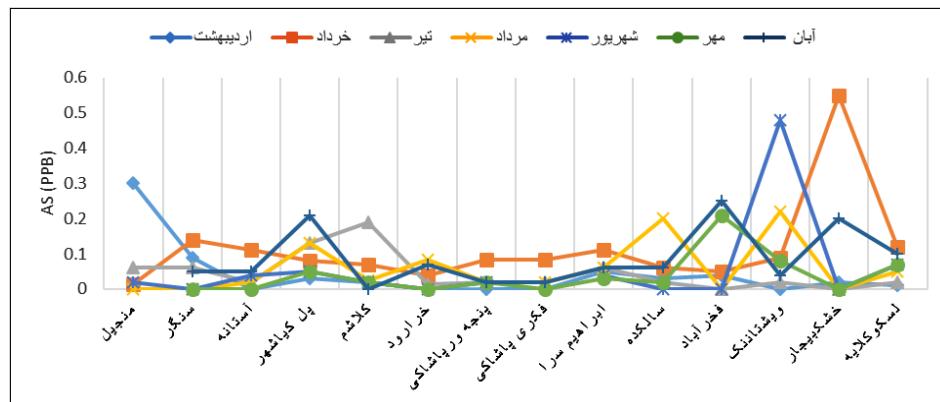
ایستگاه °	PH	EC	T	TDS	DO	BOD	COD	NH ₄ ⁺	No ₃ ⁻	Po4 ³⁻	As	Discharge
	(mS/cm)	T(C°)	(mg/l)							(μg/l)	(m ³ /s)	
RM-1	7/8	2/05	19	1313	9/1	39/0	70/8	0/21	3/8	0/13	5/31	49/49
RT-2	7/7	1/4	19	890	9/3	34/1	68/9	0/16	3/2	0/11	4/16	43/76
RS-3	7/6	1/31	19/8	843	8/7	23/3	70	0/15	3/3	0/04	4/0	29/8
RAS-4	7/7	1/1	19/7	840	8	30/8	70/8	0/33	2/4	0/11	4/2	11/02
RKI-5	7/7	1/3	21	842	8/3	28/7	58/7	0/13	2/22	0/08	7/15	11/39
RCH-6	8	0/46	18/4	299	9/1	16/7	31/8	0/16	3/8	0/06	5/08	0/302
RA-7	8	0/01	19	328	9/2	15	30/4	0/17	2/7	0/06	3/14	0/583
RTO-8	7/9	0/54	19/2	302	9/2	17/9	30	0/21	1/7	0/06	3	0/435
RRO-9	8	0/32	15/8	205	9/8	15/7	33/5	0/17	2	0/11	2/61	1/21
RH-10	8	0/31	16/7	210	9/4	16/5	37/6	0/28	2	0/09	3/88	1/62
RK-11	8	0/32	16/8	210	9/7	13/1	24/3	0/18	1/9	0/1	2/48	1/92
RD-12	7/4	0/32	15	200	9/9	12/2	27/1	0/32	3/7	0/06	3/3	2/00
RKH-13	7/6	0/33	16/7	212	9/3	15/9	33/5	0/14	3/2	0/2	4/57	19/91
RF-14	7/6	0/29	15/5	19*	9/8	14/8	30/6	0/19	3	0/18	3/73	1/54
RB-15	7/73	0/31	16/1	200	9/8	11/9	29	0/14	3/3	0/1	3/28	1/46
RBA-16	7/74	0/29	17	193	10	10/7	32/9	2/03	3/7	0/09	3/93	1/77
RR-17	7/8	0/53	17/2	210	9/3	12/3	27/8	0/109	3/2	0/03	2/85	1/18
RG-18	7/8	0/32	16/4	207	9/4	14/7	28/4	0/08	2/5	0/04	3/23	1/23
RDO-19	7/8	0/31	17/0	201/5	9/2	11/0	27/6	0/108	2/4	0/07	2/45	0/572
RBI-20	7/6	0/31	17/7	200	9/5	14/3	28/6	0/08	2/1	0/04	4/45	2/98

*نقاط نمونه برداری آب سطحی: (1) سد منجیل، (2) سد تاریک، (3) سد سنگر، (4) سد آستانه، (5) پل کیا شهر، (6) چره، (7) آثارکل، (8) توکابن، (9) رشته رود، (10) مجتمع هیرکان، (11) کلاشم، (12) مجتمع درویش، (13) خوشک، (14) فیروزد، (15) براگور، (16) براگور بالا، (17) گندلار، (18) سردوآب، (19) روتسرا، (20) بیجار.

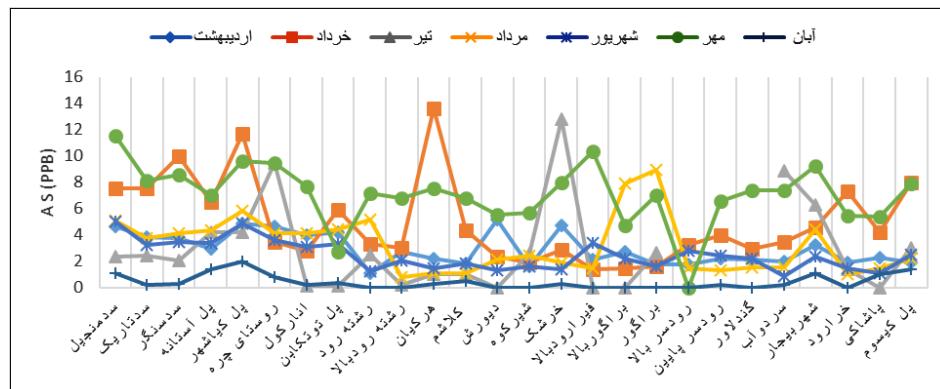
بحث

وارد منابع آب زیرزمینی شده است. علاوه بر این خاک‌های شالیزاری در زمان غرقاب در شرایط احیاء بوده، در این خاک‌ها آهن و منگنز به فرم احیاء، در طبقات زیرین بر روی سطوح ریشه و یا نواحی دارای اکسیژن کافی اکسید شده و به اشکال مختلف رسوب می‌کنند (محمدی مرشت و همکاران ۱۳۹۰). درنتیجه آرسنیک می‌تواند در طی این فرایند توسط آهن و منگنز جذب شده و از سیستم آب خارج می‌شود. برای به دست آوردن ماتریکس همبستگی از همبستگی اسپرمن که مستقل از توزیع داده‌ها است استفاده شد (جداول ۵ و ۶). همبستگی همه متغیرها در سطح ۰/۰۵ معنی دار هستند. همبسته ترین متغیرها با As در آب‌های زیرزمینی به ترتیب عبارت‌اند از COD، BOD، TDS و دمای آب می‌باشند ولی در آب‌های سطحی به ترتیب TDS، COD و BOD است.

بر اساس نتایج به دست‌آمده از آنالیز نمونه‌های آب موردمطالعه (جداول ۳ و ۴)، مقدار As برخی از نمونه‌ها بیشتر از حد مجاز و در بسیاری از نمونه‌ها بیشتر از مقدار توصیه شده As در آب است. برای بررسی تغییرات غلظت آرسنیک در ماه‌های مختلف در نمودار تغییرات زمانی (شکل‌های ۶ و ۷) نشان داد که کمترین میزان آرسنیک برای نمونه‌های چاهه‌ها در طی دو ماه تیر و مرداد و برای آب‌های سطحی کمترین میزان آرسنیک در تیرماه و بیشترین میزان آن در مهرماه اندازه گیری شده است. در طی این دو ماه، مقدار بارش باران به کمترین میزان خود می‌رسد. با شروع آغاز بارش‌ها (شهریورماه)، بر میزان As موجود در چاهه‌ها افزوده می‌شود که مبین این است که احتمالاً در اثر شستشوی رسوبات و خاک‌ها، آزاد و



شکل ۶- تغییرات آرسنیک نمونه‌های چاهه‌ای آب در ماه‌های مختلف



شکل ۷- تغییرات آرسنیک نمونه‌های رودخانه‌ها در ماه‌های مختلف

جدول ۵ - همبستگی بین متغیرهای اندازه‌گیری شده در رودخانه‌های منطقه موردمطالعه

	pH	TDS	EC	T	DO	BOD	COD	NH_4^+	NO_3^-	PO_4^{3-}	As
pH	۱										
TDS	-۰/۰۷۲	۱									
EC	-۰/۰۰۹	۰/۸۹۹	۱								
T	-۰/۰۵۹	۰/۱۶۱	۰/۱۴۵	۱							
DO	-۰/۰۵۱	-۰/۳۶۸	-۰/۳۰۷	-۰/۲۹۰	۱						
BOD	-۰/۰۵۹	۰/۷۸۳	۰/۷۰۲	۰/۱۰۰	-۰/۲۵۰	۱					
COD	-۰/۱۳۹	-۰/۶۹۴	۰/۶۳۱	۰/۰۸	-۰/۲۴۰	۰/۸۷۸	۱				
NH_4^+	-۰/۰۷۵	-۰/۰۴۹	-۰/۰۴۰	-۰/۰۵۹	-۰/۰۳۵	۰/۰۰۲	-۰/۰۰۲	۱			
NO_3^-	-۰/۱۳۸	۰/۰۴۵	۰/۰۷۹	۰/۰۵۳	۰/۰۰۳	۰/۰۲۴	۰/۰۵۸	۰/۰۷۵	۱		
PO_4^{3-}	-۰/۲۶۰	-۰/۰۶۴	-۰/۰۶۳	-۰/۰۱۲	۰/۰۷۶	۰/۰۲۲	۰/۰۸۳	-۰/۰۱۶	۰/۱۰۹	۱	
As	۰/۰۹۷	۰/۲۹۶	۰/۲۴۷	۰/۱۳۲	-۰/۲۵۱	۰/۱۷۲	۰/۱۴۷	-۰/۰۵۴	-۰/۱۲۵	-۰/۱۱۹	۱

جدول ۶ - همبستگی بین متغیرهای اندازه‌گیری شده در چاههای منطقه موردمطالعه

	PH	TDS	EC	T	DO	BOD	COD	NH_4^+	NO_3^-	PO_4^{3-}	As
PH	۱										
TDS	-۰/۲۹۶	۱									
EC	-۰/۳۰۵	۰/۹۹۷	۱								
T	-۰/۱۶۸	-۰/۰۲۰	-۰/۰۱۲	۱							
DO	۰/۰۸۹	-۰/۱۸۹	-۰/۱۹۴	-۰/۰۰۸	۱						
BOD	۰/۱۰۵	۰/۳۶۸	۰/۳۵۹	-۰/۱۷۸	-۰/۲۱۱	۱					
COD	۰/۰۶۰	۰/۳۲۱	۰/۳۱۱	-۰/۰۷۲	-۰/۲۳۱	۰/۸۴۱	۱				
NH_4^+	۰/۱۷۰	-۰/۰۹۱	-۰/۰۹۰	۰/۱۱۲	-۰/۱۶۵	۰/۱۳۹	۰/۰۶۱	۱			
NO_3^-	۰/۰۷۹	۰/۰۳۰	۰/۰۲۶	-۰/۱۰۴	-۰/۰۳۷	-۰/۰۹۰	۰/۰۴۲	-۰/۱۴۵	۱		
PO_4^{3-}	۰/۰۲۱	-۰/۰۶۴	-۰/۰۶۶	-۰/۰۴۵	۰/۱۰۵	۰/۰۹۹	۰/۰۷۱	۰/۱۱۳	۰/۰۳۴	۱	
As	-۰/۱۵۱	۰/۲۱۸	۰/۲۱۷	-۰/۰۵۳	-۰/۱۹۲	۰/۱۶۰	۰/۱۹۵	۰/۱۱۵	-۰/۰۳۳	۰/۲۷۵	۱

(۰/۲۵۱) برای آب‌های سطحی که بین As و DO دیده شود می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش میزان DO از میزان As محلول در آب کاسته می‌شود.

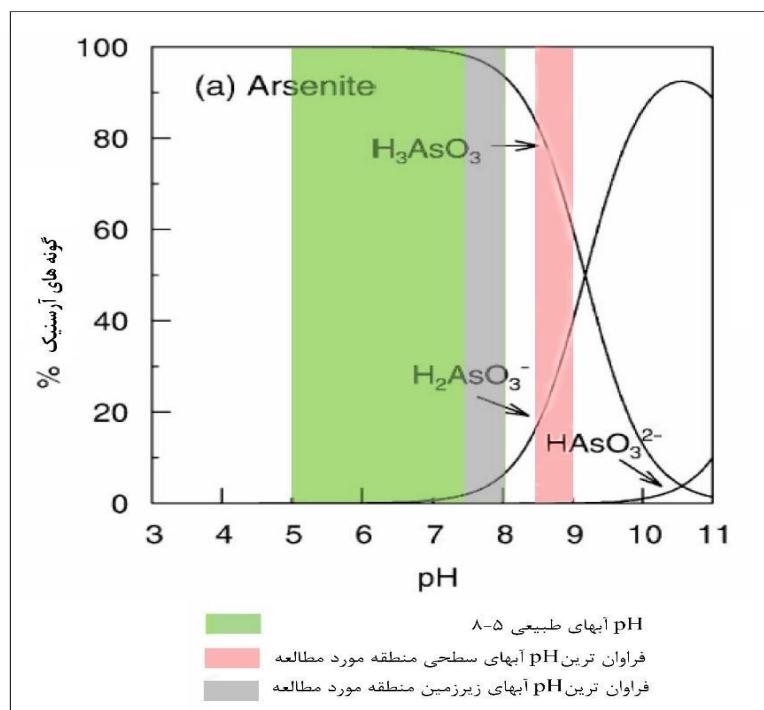
pH: در آب‌های زیرزمینی، میزان As تا pH=۷، روند افزایشی نشان می‌دهد ولی با افزایش pH، از مقدار As محلول در آب کاسته می‌شود. در آب‌های سطحی تقریباً روند افزایشی اتحال آرسنیک با بالا رفتن مقدار pH مشاهده می‌شود. همچنین، همبستگی بسیار ضعیفی (۰/۰۹۷) بین pH و As مشاهده می‌شود. علاوه بر این مقدار pH نقش بسیار مهمی در نوع گونه‌های آرسنیک دارد. بیشتر نمونه‌های آب زیرزمینی دارای pH=۷/۵ تا ۸ دارند. در این محدوده، آرسنیک بیشتر به صورت گونه دارند. در این محدوده، آرسنیک از مقدار آن کاسته آرسنیت است ولی با افزایش pH از مقدار آن کاسته می‌شود (شکل ۹). بیشتر نمونه‌های آب سطحی pH در حدود ۸ تا ۸/۵ دارند در این بازه از pH، مقدار گونه

برای بررسی ارتباط فرآیندها و متغیرهای مختلف با رهاسازی As در آب، از جدول همبستگی اسپرمن و همچنین از نمودارهای فراوانی As (شکل‌های ۹ و ۱۰) در مقابل متغیرهای اندازه‌گیری شده مختلف استفاده شد. بر این اساس مشاهده شده که فراوانی بالای As زمانی رخ می‌دهد که مقدار DO و نیترات پایین باشد و COD، BOD و فسفات بالا باشند.

اکسیزن محلول: کمترین مقدار DO اندازه‌گیری شده در نمونه‌های آب زیرزمینی صفر، بیشترین مقدار ۱۱/۵ و متوسط آن ۴/۳ mg/l است. برای آب‌های سطحی، کمترین مقدار DO اندازه‌گیری شده ۱/۹، بیشترین مقدار ۱۲/۵ و متوسط آن ۹/۵ mg/l است. با افزایش میزان اکسیزن محلول در آب باعث کاهش غلظت As در آب‌های زیرزمینی و سطحی است. بر اساس همبستگی بسیار ضعیف منفی (-۰/۱۹۲) در آب چاهه‌ها و همبستگی ضعیف منفی

آن کاسته می‌شود (شکل ۸). بیشتر نمونه‌های آب سطحی pH در حدود ۸ تا ۸/۵ دارند در این بازه از pH، مقدار گونه آرسنیت کاسته می‌شود ولی مقدار گونه آرسنات زیادتر می‌شود.

آرسنیت کاسته می‌شود ولی مقدار گونه آرسنات زیادتر می‌شود. علاوه بر این مقدار pH نقش بسیار مهمی در نوع گونه‌های آرسنیک دارد. بیشتر نمونه‌های آب زیرزمینی دارای ۷/۵ pH تا ۸ دارند. در این محدوده، آرسنیک بیشتر به صورت گونه آرسنیت است ولی با افزایش pH از مقدار



شکل ۸- گونه‌های آرسنیک تحت تأثیر pH (Smedley & Kinniburgh 2002)

آب نیز افزایش پیدا می‌کند. دلیل این موضوع به خاطر رابطهٔ معکوسی است که با DO دارد. با افزایش میزان COD مقدار بیشتری از اکسیژن محلول آب استفاده می‌شود، درنتیجه As افزایش پیدا می‌کند. برای COD، همبستگی ضعیف مثبت (۰/۱۹۵) در نمونه‌های چاهها و همبستگی ضعیف مثبت (۰/۱۴۷) در نمونه‌های آب سطحی با As مشاهده می‌شود.

کل مواد جامد محلول: کمترین مقدار TDS اندازه‌گیری شده، برای آب‌های زیرزمینی ۱۱۴، بیشترین ۱۹۹۶ و متوسط آن ۸۷۰ mg/l است. برای آب‌های سطحی، کمترین مقدار آن ۵۷، بیشترین ۱۴۷۳ و متوسط آن ۳۶۹ mg/l می‌باشد. میزان انباشتگی As در آب رابطه مستقیم خطی با TDS نشان می‌دهد به طوری که همبستگی ضعیف مثبت

اکسیژن خواهی زیستی: کمترین مقدار BOD اندازه‌گیری شده، برای آب‌های زیرزمینی ۶/۷، بیشترین ۵۱/۸ و متوسط آن ۲۷ mg/l است. برای آب‌های سطحی، کمترین مقدار آن ۱/۹، بیشترین ۶۵ و متوسط آن ۱/۱۷ mg/l می‌باشد. با افزایش میزان BOD بر مقدار As محلول در آب افزوده می‌شود. همبستگی ضعیف مثبت (۰/۱۶۰) در نمونه‌های چاهها و همبستگی ضعیف مثبت (۰/۱۷۲) در نمونه‌های آب سطحی، بین BOD با As مشاهده می‌شود.

اکسیژن خواهی شیمیایی: کمترین مقدار COD اندازه‌گیری شده، برای آب‌های زیرزمینی ۶، بیشترین ۱۵۴ و متوسط آن ۳۷ mg/l است. برای نمونه‌های رودخانه‌ای کمترین مقدار مشاهده شده ۴، بیشترین ۱۳۴ و متوسط آن ۱۳۷ mg/l می‌باشد. همانند BOD با افزایش میزان COD مقدار

منابع آبی منطقه، می‌توان انتظار داشت HAsO_4^{2-} جذب شده بر روی سطوح گروههای هیدروکسیدی به علت جایگزینی با آنیون‌های فسفات وارد منابع آب گردد. برای بررسی تغییرات مکانی As و سایر متغیرها، نقشه گستره پراکندگی آن‌ها تهیه شد که نشان می‌دهد بیشترین فراوانی As در چاههای فخرآباد و سالکده و کمترین میزان میزان در چاه سازمان آب سنگر مشاهده شده است (شکل‌های ۱۱ و ۱۲). علاوه بر این، بیشترین مقدار As در آب‌های سطحی برای ایستگاه‌های پل کیاشهر و سد منجیل و کمترین میزان آن در ایستگاه کلاشم و رشته‌رود اندازه‌گیری شده است. فراوانی آرسنیک از سد منجیل به طرف پایین دست کاهش پیدا می‌کند. علاوه بر این، رودخانه‌هایی که در مسیر به سفیدرود اضافه می‌شوند، مقدار As در مقایسه با سفیدرود دارند اما مقدار As در پل کیاشهر مجددًا زیاد می‌شود. نیز بیشترین مقدار آرسنیک در نمونه‌های آب زیرزمینی شرق کیاشهر مشاهده می‌شود (شکل ۱۰). از طرفی با افزایش میزان شوری آب، یون‌های مثل Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , HCO_3^- و SO_4^{2-} افزایش می‌یابد.

درنتیجه با افزایش رقابت یونی بین As و یون‌ها برای جذب اکسی-هیدروکسیدهای آهن و اثر متقابل فرآیندهای زیستی، غاظت As در آب‌شور بیشتر می‌شود (Liu et al. 2014 & Wang et al. 2007).

بر این اساس در ایستگاه سد منجیل که داری EC بالای است مقدار As نیز بالا است. منشاً آرسنیک در این ایستگاه احتمالاً از اتحال کانی‌های سولفیدی موجود در منطقه یا واجذب از سطح اکسیدهای آهن موجود در مارن‌ها منطقه می‌باشد. مارن‌های موجود در منطقه تا 53 ppm آرسنیک دارند با حرکت به سمت پایین دست، میزان EC کاهش پیدا می‌کند و از مقدار As نیز کاسته می‌شود تا زمانی که در محدوده کیاشهر EC دوباره افزایش پیدا می‌کند.

درنتیجه مقدار As هم زیاد می‌شود که احتمالاً در اثر واجذب از رسوبات وارد محیط آب شده است. بر اساس نقشه‌های پراکندگی مشاهده می‌شود که میزان فراوانی آرسنیک در منطقه مورد مطالعه با فراوانی TDS , EC , COD , BOD به علاوه در آبهای زیرزمینی، این انتطابق با فسفات و آمونیوم نیز مشاهده می‌شود.

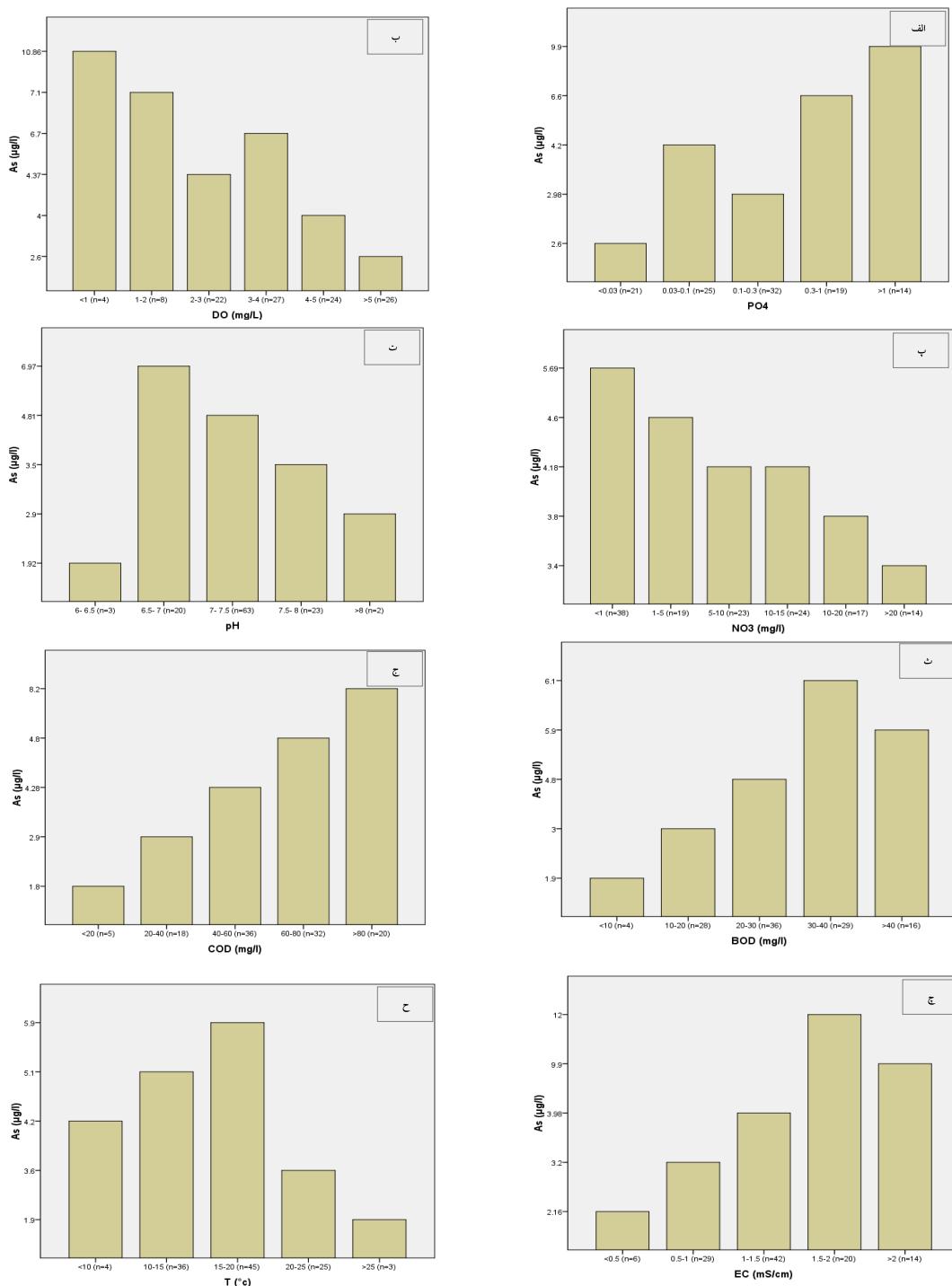
(۰/۲۱۸) و (۰/۲۹۶) به ترتیب در نمونه‌های چاههای نمونه‌های آب سطحی بین این دو متغیر وجود دارد.

هدایت الکتریکی: کمترین مقدار EC اندازه‌گیری شده، برای آب‌های زیرزمینی $0/17$ ، بیشترین میزان آن $3/12$ و متوسط آن $1/36 \text{ mS/cm}$ و برای آب‌های سطحی، کمترین مقدار آن $0/08$ ، بیشترین $2/3$ و متوسط آن $0/57 \text{ mS/cm}$ است. با افزایش میزان EC مقدار آرسنیک نیز افزایش می‌یابد. همچنین برای EC همبستگی ضعیف مثبت می‌یابد. همچنین برای EC همبستگی ضعیف مثبت (۰/۲۱۷) در نمونه‌های چاههای همبستگی ضعیف مثبت (۰/۲۴۷) در نمونه‌های آب سطحی با As مشاهده می‌شود.

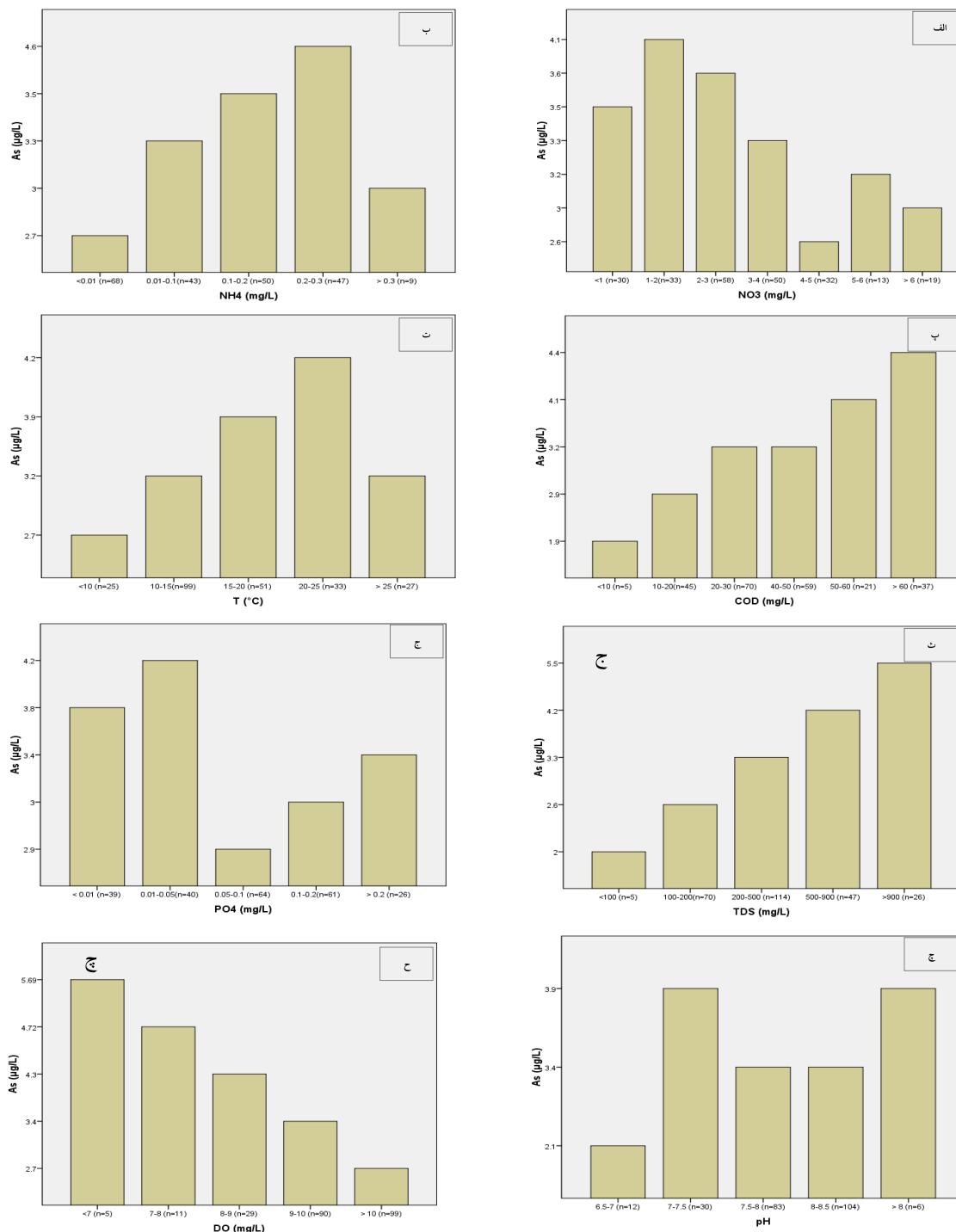
نیترات: کمترین مقدار NO_3^- برای آب‌های زیرزمینی صفر، بیشترین مقدار 61 و متوسط نیترات $1/5 \text{ mg/l}$ اندازه‌گیری شده است. برای نمونه‌های رودخانه‌ای کمترین مقدار آن $1/0$ ، بیشترین 14 و متوسط آن $1/3 \text{ mg/l}$ است. تغییرات غاظت As نسبت به تغییرات NO_3^- رابطه عکس نشان می‌دهد، به طوری که برای کمترین میزان As اندازه‌گیری شده میزان نیترات کمتر از 1 mg/l و برای بیشترین مقدار آرسنیک، مقدار نیترات بیشتر از 6 mg/l بوده است. همچنین همبستگی بسیار ضعیف و منفی ($-0/033$) برای نمونه‌های آب زیرزمینی و همبستگی ضعیف منفی ($-0/125$) نیز بین As و نیترات مشاهده می‌شود.

فسفات: کمترین مقدار PO_4^{3-} برای آب‌های زیرزمینی صفر، بیشترین مقدار $7/3$ و متوسط آن $0/59 \text{ mg/l}$ اندازه‌گیری شده است. برای نمونه‌های رودخانه‌ای، کمترین مقدار آن صفر، بیشترین $2/4$ و متوسط آن $1/0 \text{ mg/l}$ است. در آب‌زیرزمینی و آب سطحی به شکل‌های متفاوت بر روی غاظت As تأثیر دارد. در آب‌های زیرزمینی همبستگی مثبت ضعیف ($0/275$) با As از خود نشان می‌دهد و بیشترین میزان As در نمونه‌های با PO_4^{3-} بیشتر از 1 mg/l مشاهده شده است.

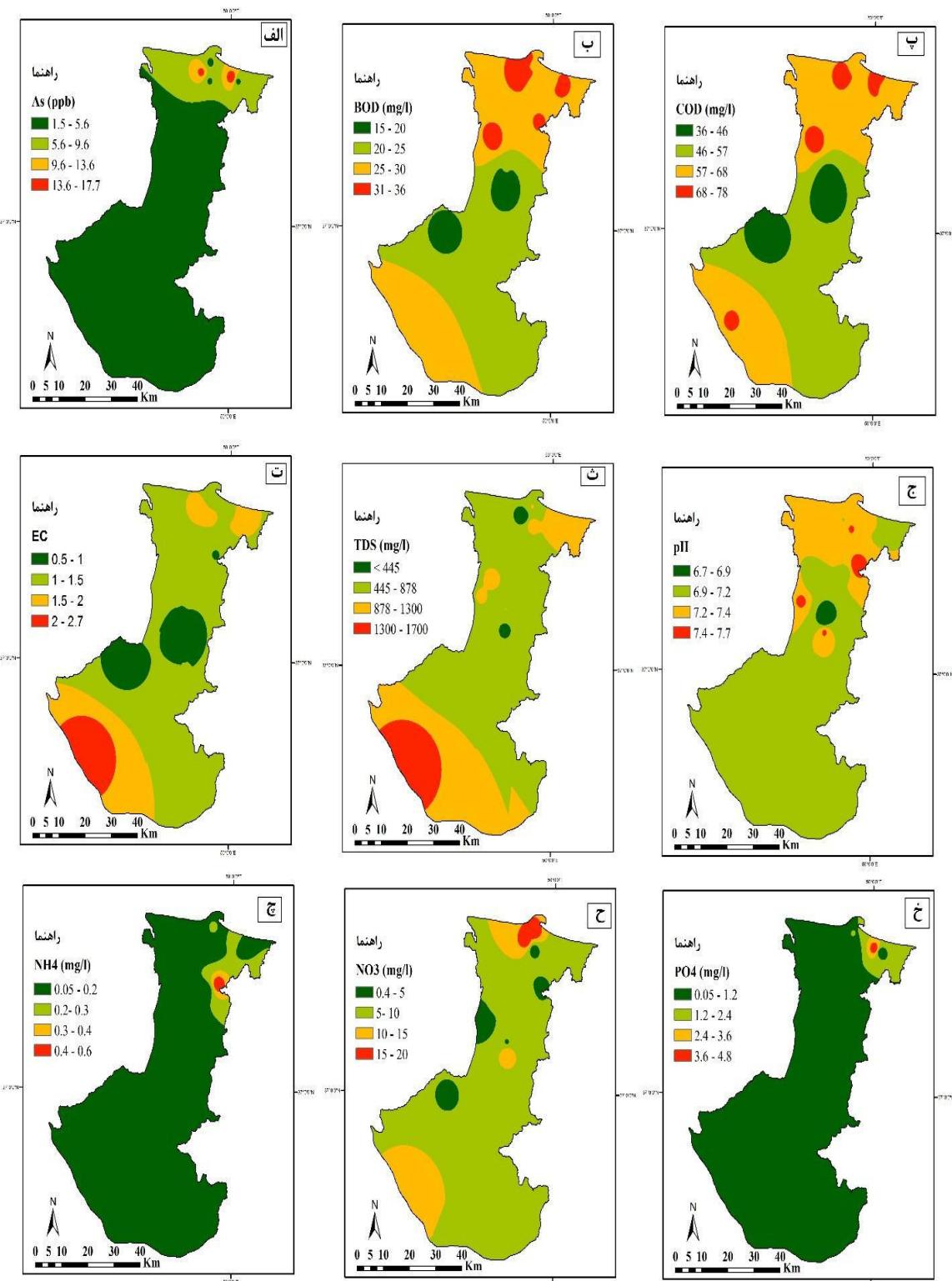
در آب‌های سطحی همبستگی منفی بسیار ضعیف (۰/۱۱۹) بین As با PO_4^{3-} مشاهده می‌شود. آنیون‌های فسفات می‌توانند جایگزین HAsO_4^{2-} جذب شده بر روی سطوح گروههای هیدروکسیدی (به‌ویژه آهن و منگنز) شوند باعث تسهیل آزادسازی آرسنیک به منابع آب می‌شوند. درنتیجه با توجه به وجود مقداری قابل توجه آنیون‌های فسفات (به علت فعالیت‌های کشاورزی) در



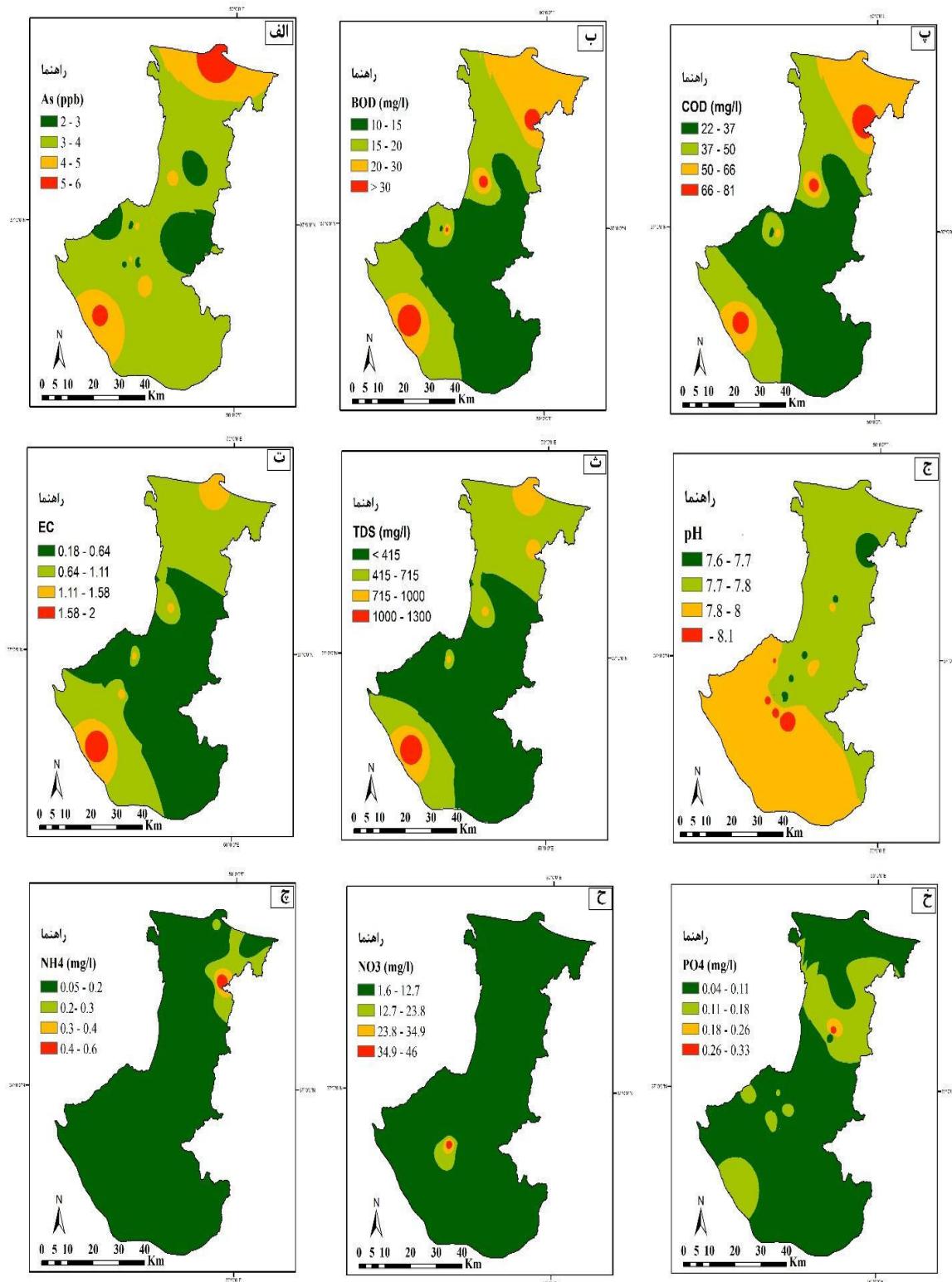
شکل ۹- غلظت آرسenic و میزان سایر متغیرها در آب زیرزمینی منطقه مورد مطالعه



شکل ۱۰ - غلظت آرسنیک و میزان سایر متغیرها در آب سطحی منطقه مورد مطالعه



شکل ۱۱- پراکندگی آرسنیک و سایر متغیرها (NH_4^+ , NO_3^- , PO_4^{3-} , T, EC, COD, pH و TDS) در منابع آب زیرزمینی منطقه



شکل ۱۲- پراکندگی آرسنیک و سایر متغیرها As^{3+} , NH_4^+ , NO_3^- , PO_4^{3-} , EC , TDS , COD , pH در منابع آب زیرزمینی منطقه

نتیجه گیری

- خبازنیا، آ.، صادقی، آ؛ و سعیدی، آ، (۱۳۸۳)، "نقشه زمین‌شناسی رشت (۱:۱۰۰۰۰)"، سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور.
- سید محمدی مرشدت، ج.، عاکف، م.، افتخاری، ک.، و رمضانپور، ح. (۱۳۹۰)، "تأثیر سطح آب‌زیرزمینی و کشت برج بر روی خصوصیات میکرومورفولوژیکی خاک‌های شالیزاری در اراضی بالادست سد سنگر رشت تا دشت ساحلی دریای خزر"، مجله پژوهش‌های حفاظت آب و خاک، جلد هجدهم، شماره اول، ص ۵۷-۳۳.
- مرادیان، ع.، رزم‌آرام، (۱۳۹۳)، "بررسی پتانسیل مشارکت لیتولوژی حوضه آبریز سد منجیل و عناصر ژئوژئنیک بر کیفیت آب رودخانه سفیدرود (استان گیلان)"؛ دومین همایش سراسری محیط‌زیست، انرژی و پدافند زیستی، تهران، لوح فشرده.
- 5- Arsenic in Drinking WHO., (2011), "Guideline for drinking water quality", fourth ed. World Health Organization, Singapore (Geneva), pp 315-318.**
- 6- Berg, M., Trang, P. T. K., Stengel, C., Buschmann, J., Viet, P. H., Dan, N. V., Giger, W. & Stuben, D., (2009), "Hydrological and sedimentary controls leading to arsenic contamination of groundwater in the Hanoi area", Vietnam: The impact of iron-arsenic ratios, peat, river bank deposits, and excessive groundwater abstraction. Chemical Geology, 249, pp 91-112.**
- 7- Bhumbla, D. K. & Keebler, R. F., (1994), "Arsenic mobilization and bioavailability in soils, Niragu JO Arsenic in the Environment", Part I, Cycling and Characterization, John Wiley & Sons, New York Ed. Book, pp 51-82.**
- 8- Bodek, I., Lyman, W. J., Reehl, W. F. & Rosenblatt, D. H., (1988), "Environmental Inorganic Geochemistry", NY: Pergaman, pp 43-47.**
- 9- Cai, X., Yu,y., Huang, Y., Zhang, L., Jia, P.M., Zhao, Q., Chen, Z., Tong, J.H., Dai, W., & Chen, G.Q., (2003), "Arsenic trioxide-induced mitotic arrest and apoptosis in acute promyelocytic leukemia cells", pp 1333-1337.**
- 10- Cheng, H.F., Hu, Y.N., Luo, J., Xu, B., Zhao, J.F., (2009), "Geochemical processes controlling fate and transport of arsenic in acid mine drainage (AMD) and natural systems", Journal of Hazardous Materials 165, pp 13-26.**
- 11- Cullen, W.R., & Reimer, K.J., (1989), "Arsenic speciation in the environment", Chem. Rev, 89, pp 64-713.**
- 12-Day, P.A. O., Vlassopoulos, D., Root, R., Rivera, N., (2004), "The influence of sulfur and iron on dissolved arsenic concentrations in the shallow subsurface under changing redox conditions", Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 101, pp 13703-13708.**
- 13- Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories., (2012), U.S. Environmental Protection Agency Washington, DC, P. 8.**
responsible for high arsenic concentrations in two groundwater catchments in Taiwan", Applied Geochemistry, 22, pp 460-476.

بر اساس تجزیه تحلیل ۷۰ نمونه آب‌زیرزمینی و ۱۵۰ نمونه آب سطحی که در طی ۷ ماه از ۲۹ ایستگاه برداشت شد، مشخص شد که میزان آرسنیک در برخی از قسمت‌های منابع آب منطقه بیشتر از استاندارد WHO (2011) است.

بر اساس روش‌های گرافیکی مشخص شد که فرآیند تبخیر و انحلال کانی‌های تبخیری و همچنین هوازدگی کانی‌های فراوان موجود در مجموعه سنگ‌های منطقه نقش مؤثری در شیمی آب‌های منطقه داشته‌اند.

بر اساس نتایج روش‌های آماری همبسته‌ترین متغیرها با As در آب‌زیرزمینی به ترتیب عبارت‌اند از TDS، COD و TDS COD و BOD است. آب‌هایی که قدرت یونی بالایی دارند (بسته به مقدار EC، TDS و یا شوری) مانع از تشکیل رسوب توسط آرسنیک می‌شود در نتیجه غلظت آرسنیک در این آب‌ها بالاتر است.

بیشترین میزان آرسنیک اندازه‌گیری شده برای چاههای فخرآباد و سالکده در نمونه‌های آب‌زیرزمینی، برای نمونه‌های سطحی می‌باشد فراوانی آرسنیک از سد منجیل به طرف پایین دست کاهش پیدا می‌کند؛ اما مقدار آرسنیک در پل کیاشهر مجددًا زیاد می‌شود. به علاوه، رودخانه‌هایی که بعد از سد منجیل به سفیدرود اضافه می‌شوند، مقدار As کمتری در مقایسه با سفیدرود دارند.

تشکر و قدردانی

بدین‌وسیله مراتب تشکر و قدردانی خود را از مدیریت مطالعات پایه منابع آب و آزمایشگاه امور آب منطقه‌ای استان گیلان که در انجام آزمایش‌های این تحقیق مارا همکاری نمودند و هم‌چین راهنمای‌های صمیمانه خانم مهندس فاطمه علمی و آقایان مهندس علی قاسمی، محمد دردی محمودی و محمدمجود نعمت الهی اعلام می‌نماییم.

منابع

- موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران (۱۳۸۸)، "استاندارد ۱۰۵۳ ملی ایران. آب آشامیدنی - ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی". چاپ پنجم، ص ۱ - ۱۸.

- 14- Gibbs, R., Sarkar, S. K., & Saha, M., (1970), "Mechanisms controlling world water chemistry. Science", 170, pp 1088-1090.
- 15- 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, pp 1335–1345.
- 16- Harvey, C. F., Swartz, C. H., Badruzzaman, A. B. M., Keon-Blute, N., 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, pp 1602–1606.
- 17- Henke, K.R., (2009), "Arsenic: Environmental Chemistry", Health Threats and Waste Treatment. United Kingdom: John Wiley & Sons, pp 72- 160.
- 19- Hounslow, A., (1995), "Water quality data. Analysis and interpretation", CRC, pp 34-36.
- 20- Kevin, H., (2009), "Arsenic: Environmental Chemistry, Health Threats and Waste Treatment", United Kingdom: John Wiley & Sons, pp 81-88.
- 20- Li, S. & Zhang, Q., (2008), "Geochemistry of the Han river basin China", 1. Spatial distribution of the major ion compositions and their controlling factors, Applied geochemistry, 23, pp 3535-3544.
- 21- Liu, C. W., Lu, K. L., Kao, Y. H., Wang, C. J., Maji, S. K. & Lee, J. F., (2014), "Identifying sources and controlling factors of arsenic release in saline groundwater aquifers", Hydrology and Earth System Scinece, 18, pp 1089-1103.
- 22- Macur, R. E., Jackson, C. R., Botero, L. M., McDermott, T. R. & Inskeep, W. P., (2004)," Bacterial populations associated with the oxidation and reduction of arsenic in an unsaturated soil", Environ. Sci. Technol., 38, pp 104–11.
- 23- Macur, R. E., Wheeler, J. T., McDermott, T. R. & Inskeep, W. P., (2001), "Microbial populations associated with the reduction and enhanced mobilization of arsenic in mine tailings", Environ Sci Technol., 35, pp 3676–82.
- 24- Rahman, M., Naidu, R, and Bhattacharya, P., (2009), "Arsenic contaminationin groundwater in the Southeast Asia region. Environ", Geochem. Health, 31, pp 9–21.
- 25- Smedley, P. L. & Kinniburgh, D. G., (2002), "A review of the source, behaviour and distributionof arsenic in natural waters", Applied Geochemistry, 17, pp 517–568.
- 26- Todd, D. K., and Mays, L. W.,(2005), "Groundwater Hydrology", John Wiley & Sons, Inc., pp 636.
- 27- Wang, S. & Mulligan, C. N., (2006), "Effect of natural organic matter on arsenic release from soils and sediments in to groundwater", Environ, Geochem. Health, 28, pp 197–214.
- 28- Wang, S. W., Liu, C. W. & Jang, C. S., (2007), " Factors responsible for high arsenic concentrations
- 29- Welch, A.H., Lico, M.S. Hughes, J.L., (1988), "Arsenic in ground water of the western United States" GroundWater, 26, pp 333–347.
- 30-Yidana, S. M., B. Banoeng-Yakubo and T. M. Akabzaa (2010), "Analysis of groundwater quality using multivariate and spatial analyses in the Keta basin, Ghana." Journal of African Earth Sciences 58(2): 220-234.
- 31- Nickson, R.T., Mcarthur, J.M., Ravencroft, P., Burgess, W.G., Ahmed, K.M (2000), "Mechanism of arsenic release to groundwater, Bangladesh and West Bengal", Applied Geochemistry 15, pp 403-413.

