

# بررسی وضعیت آلودگی منابع آب و منطقه‌بندی آلودگی حوضه آبریز ساروق (استان آذربایجان غربی)

راحله هاتفی<sup>(۱)</sup>، علی‌اکبر شهسواری<sup>(۲)</sup>، کمال خدایی<sup>(۲)</sup>، فرهاد اسدیان<sup>(۱)</sup>

۱. عضو هیات علمی، گروه زمین‌شناسی محیطی، پژوهشکده علوم پایه کاربردی جهاد دانشگاهی
۲. استادیار پژوهشی، گروه زمین‌شناسی محیطی، پژوهشکده علوم پایه کاربردی جهاد دانشگاهی

تاریخ دریافت: ۹۵/۱۲/۲۴

تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۲/۳۰

## چکیده

عنصر آرسنیک جزء فلزات سنگین و سمی با خطرات زیست‌محیطی و بهداشتی است. هدف از این مطالعه بررسی و پایش غلظت این عنصر در منابع آبی حوضه آبریز ساروق، میزان آلودگی منابع آبی و تهیه نقشه پهنه‌بندی این عنصر در منابع آبی است. در این راستا ۴۵ نمونه از چاه، چشمه و آب سطحی در دو مرحله (مرحله اول نمونه فیلتر شده و در مرحله دوم نمونه کل) برداشت شد. موقعیت نقاط نمونه‌برداری از منابع آبی براساس قضاوت کارشناسی و تصادفی تعیین شد. آنیون‌ها به روش کروماتوگرافی گازی و فلزات به روش ICP-MS آنالیز شدند. نتایج کلی مبین آلودگی آب به عنصر آرسنیک در بعضی نواحی است. بررسی غلظت، منشا و نقشه منطقه‌بندی آرسنیک در آب نشان می‌دهد که آلودگی به آرسنیک هم منشا بشرزاد و هم منشا زمین‌زاد دارد. اغلب منشا زمین‌زاد آن در شمال شرق و شرق محدوده بر روی زون‌های دگرسانی واقع است و ناشی از ولکانیک‌های کواترنری است که منشا چشمه‌های آبگرم محدوده هستند. در شمال محدوده در پایین‌دست معادن، منشا آنتروپوژنیک اهمیت بیشتری دارد ولی به‌طور کلی علت عمده آلودگی فعالیت‌های معدنکاری است. انتقال و نهشت مجدد آرسنیک در محدوده مطالعاتی توسط واکنش‌های انحلال- نهشت و جذب- دفع متأثر از شرایط pH و Eh کنترل می‌شود و حمل و انتقال آن در محدوده توسط اکسی‌هیدروکسیدهای این عنصر است. به‌طور کلی کل محدوده به‌جز نواحی شمالی و شمال شرقی از نظر اندیس‌های آلودگی، آلودگی کمی دارد که با تدابیر صحیح مشکلی وجود نخواهد داشت.

واژه‌های کلیدی: آرسنیک، منطقه‌بندی، زمین‌زاد، بشرزاد، ساروق.

## مقدمه

(Gao, 2014). چهار فرم اکسایشی آن شامل (V) As، (III) As، (۰) As و (III-) As است. سمیت آرسنیک به شکل آلی و غیرآلی و حالت اکسیداسیونی آن بستگی دارد. شکل‌های آلی سمیت بسیار کمتری از شکل‌های غیرآلی دارند به‌طوری‌که سمیت (III) As هفتاد برابر بیشتر از فرم‌های آلی

آرسنیک یک شبه فلز گروه VA جدول تناوبی و بیستمین عنصر فراوان در پوسته زمین است و به میزان ۴/۸ mg/Kg است که غالباً به‌صورت عنصر کمیاب وجود دارد ولی به‌طور گسترده در محیط زیست توزیع شده است (Rudnick and

\* نویسنده مرتبط: rahele.hatefi@gmail.com

آبخوان بستگی دارد (Ungureanu et al., 2015). تحت شرایط طبیعی بیشترین غلظت‌های آرسنیک یافت شده در آب زیرزمینی ناشی از برهم‌کنش سنگ-آب و شرایط فیزیکی و ژئوشیمیایی موثر در تحرک و تجمع As است (Smedley and Kinniburgh, 2002).

کانسار آرسنیک - طلای زرشوران، کانسار طلای آغ دره و پتانسیل آنتیموان (معدن متروکه) آغ دره بالا در حوضه آبریز ساروق (جنوب شرقی استان آذربایجان غربی) واقع می‌باشند. با توجه به شیب توپوگرافی، رواناب محدوده‌های معدنی زرشوران (طلا) و آغ دره (طلا و آنتیموان) عمدتاً از طریق آبراهه و رودخانه وارد رودخانه دونگه (زرشوران) و ساروق می‌شود. همچنین معدن سنگ آهن قینرجه در این محدوده واقع شده است. علاوه بر کانسارهای فلزی، چندین معدن روباز سنگ ساختمانی شامل مرمیت، گرانیت و تراورتن نیز از جمله طومار کندی، گنبد، حصار، آقابیگ افشار، رضاخان، بدرلو و ... در این منطقه واقع شده‌اند و از آنها بهره‌برداری می‌شود. کانی‌سازی طلا در کانسارهای زرشوران و آغ دره دلالت بر تیپ مشابه کارلین دارند (کریمی، ۱۳۷۲). این نوع کانی‌سازی‌ها همراه کانی‌سازی سولفیدی عناصر Hg, Sb, As و عناصر همراه (Zn, Pb, Cd, Tl) می‌باشند لذا به لحاظ زیست‌محیطی دارای پتانسیل بسیار بالایی در جهت آلوده ساختن محیط‌زیست اعم از محیط‌های جامد (رسوبات آبراهه‌ای و خاک) و آبی (آب و رسوبات بستر رودخانه) هستند. رودخانه ساروق یکی از شاخه‌های مهم رودخانه زربنه‌رود است که از کوه‌های خاوری و جنوبی شهر تکاب سرچشمه می‌گیرد و از شعب تامین آب سد شهید کاظمی بوکان به شمار می‌رود. رودخانه زربنه‌رود میان‌دوآب از منابع تغذیه‌ای دریاچه ارومیه است و سد شهید کاظمی بوکان از منابع تامین آب شهر تبریز محسوب می‌شود.

هدف از این مطالعه، بررسی توزیع و پایش غلظت آرسنیک در منابع آبی حوضه آبریز ساروق در راستای تعیین وضعیت آلودگی و تهیه نقشه پهنه‌بندی این عنصر در منابع آبی محدوده مطالعاتی است که با برداشت نمونه‌های آب، سنجش غلظت به روش ICP-MS و نرم‌افزار Arc GIS انجام شده است.

و ۱۰ برابر بیشتر از As (V) است (Ben Issa et al., 2011). شکل‌های غالب آن در محیط‌زیست As (V) و As(III) غیرآلی هستند. آرسنیک و ترکیبات غیرآلی آن به‌عنوان سرطان‌زا برای انسان (گروه ۱) طبقه بندی شده‌اند (IARC, 2012). مطالعات اپیدمیولوژیک نشان می‌دهند که مسمومیت مزمن آرسنیک می‌تواند به مشکلات بهداشتی جدی از جمله سرطان، ملانوسیز، هایپر کراتوسیز (سفت شدگی پوست)، مشکلات ریوی، بلک فوت، قانقاریا، دیابت، هایپرنتشن و بیماری قلبی اسکمیک منجر شود (Morales et al., 2000; Rahman, 2002).

آرسنیک می‌تواند در اثر فرایندهای طبیعی زمین‌زاد و فعالیت‌های بشرزاد به محیط خشکی و آبی وارد شود (Matschullat, 2000). منشاهاى بشرزادى آرسنیک شامل فرآوری کانی، صنعت شیشه، حفاظت چوب، تولید و کاربرد آفت‌کش، نشت از لندفیل و تولید و فرآوری زغال سنگ/ نفت باشد (Ayres and Ayres, 1999). حدود ۲۴۵ کانی آرسنیک‌دار در طبیعت وجود دارند که آرسنیک را در طی فرایندهای هوازدگی رها می‌کنند (National Research Council, 1997). بعلاوه آرسنیک مرتبط با بسیاری از کانی‌های سولفیدی مخصوصاً پیریت و کانه‌زایی طلا است (Nordstrom, 2002). به‌علاوه بسیاری از سولفیدها بخصوص پیریت دارای مقادیر قابل توجهی آرسنیک (بالغ بر ۰/۵ درصد) در محلول جامد هستند (National Research Council, 1997).

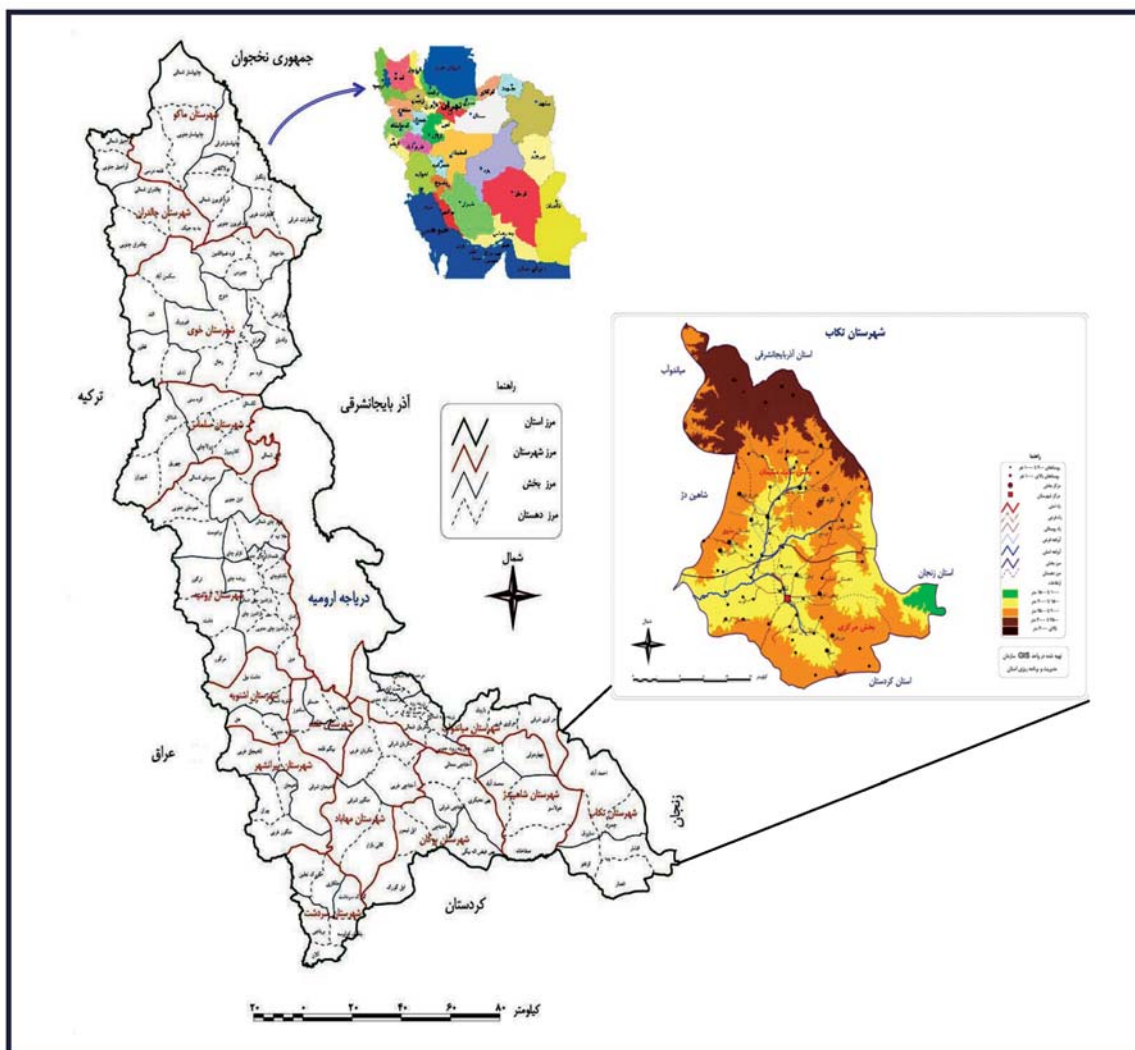
بزرگترین خطر در معرض قرارگیری آرسنیک مربوط به آب آشامیدنی است (WHO, 2011) که بسته به دسترسی و شرایط محلی، آب شرب می‌تواند از آب سطحی، آب زیرزمینی یا آب باران تهیه شود. بازه گسترده‌ای از غلظت‌های آرسنیک در آب زیرزمینی از ۵۰۰۰  $\mu\text{g}/\text{l}$  - ۰/۵ گزارش شده است (Smedley and Kinniburgh, 2002). استاندارد آرسنیک در آب شرب توسط EPA (2006) و WHO (2017)، ۱۰ ppb تعیین شده است. رخداد و منشا آرسنیک در آب زیرزمینی به فاکتورهای مختلفی مانند جذب- واجذب، رسوب- انحلال، اکسایش- کاهش، تبادل یونی، اندازه ذرات رسوبات، مقدار ماده آلی، فعالیت زیستی و خصوصیات

## مواد و روش‌ها

### محدوده مطالعاتی

هزار متر مکعب در سال در کیلومتر مربع می‌باشد. متوسط ضریب ذخیره و متوسط ضخامت اشباع در این دشت به ترتیب سه درصد و ۲۵ متر می‌باشد (مهندسین مشاور فرسپند آب، ۱۳۸۸). محدوده مطالعاتی از نظر آب و هوایی جزء مناطق کوهستانی و نیمه‌خشک محسوب می‌شود. میانگین مقدار بارندگی سالیانه منطقه مطالعاتی (طی سال‌های ۱۹۸۶ تا ۲۰۱۴) ۳۴۰ میلی‌متر است (www.irimo.ir). چندین رودخانه دائمی (از جمله زره‌شوران، آغ‌دره، دونگه، قره‌قیه و شفا) در منطقه وجود دارند که از ارتفاعات شمال و جنوب محدوده منشا می‌گیرند و پس از به هم پیوست رودخانه اصلی ساروق چای را تشکیل می‌دهند.

محدوده مطالعاتی، حوضه آبریز ساروق است که بخش عمده آن در شهرستان تکاب و بخش‌های کوچکی در شاهین‌دژ و بیجار (جنوب شرقی استان آذربایجان غربی) بین طول‌های جغرافیایی ۴۰°، ۴۶° تا ۲۵'، ۴۷° شرقی و عرض‌های جغرافیایی ۱۴°، ۳۶° تا ۴۶°، ۳۶° شمالی واقع شده است (شکل ۱). در محدوده تکاب به سبب کوهستانی بودن منطقه و عدم گسترش رسوبات آبرفتی، آبخوان آبرفتی دارای گسترش قابل توجهی نمی‌باشد. وسعت آبخوان آبرفتی در این دشت ۲۵ کیلومتر مربع می‌باشد. توان آبدهی آبخوان آبرفتی دشت تکاب ۱۵۹/۷



شکل ۱. موقعیت جغرافیایی محدوده مطالعاتی و راه‌های دسترسی (سازمان مدیریت و برنامه‌ریزی استان آذربایجان غربی، ۱۳۸۷)

## زمین شناسی

بر اساس تقسیم بندی زمین شناسی ساختمانی که توسط اشتوکلین (Stocklin, 1968) ارائه شده است، منطقه مورد مطالعه در زون سندنج- سیرجان قرار دارد. این زون جزء ناآرام ترین و فعال ترین زون های ساختمانی ایران است و تا سنوزوئیک فازهای دگرگونی و ماگماتیسم مهمی را پشت سر گذاشته است.

چهارگوش تکاب به دلیل معادن فعال آن و ویژگی های بارز زمین شناسی اعم از ماگماتیسم، دگرگونی، چینه شناسی و کانی سازی به ویژه در برهه زمانی نئوژن به عنوان یک منطقه فلز زایی مهم مطرح است. بخش میانی این چهارگوش در الیگوسن پسین تا آغاز کواترنر، دچار فعالیت ماگمایی بسیار شدیدی بوده و آثار آن به صورت سنگ های گوناگون آتشفشانی، از ریولیت تا بازالت و توف های وابسته و توده های نفوذی کوچک در تغییر است (شکل ۲). این فعالیت ماگمایی، تکاپوی گرمایی شدیدی را به دنبال داشته است که آثار آن هنوز پایان نیافته و به صورت چشمه های آبگرم تا جوشان و چشمه های تراورتن ساز دیده می شود. مطالعات انجام گرفته پیشین، دال بر آن است که تشکیل کانسارهای زرشوران (طلا، آرسنیک)، آی قلعه سی (سرب و روی)، آق دره (طلا، آنتیموان)، مغانلو (آنتیموان)، عرب شاه (آهن) و بایچه باغ (مس) به محلول های گرمایی با دمای مختلف وابسته است.

## نمونه برداری و آنالیز

نمونه برداری در دو مرحله خرداد و شهریور ماه ۱۳۹۵ به دو صورت نمونه فیلتر شده و نمونه کل انجام شده است. موقعیت نقاط نمونه برداری بر اساس قضاوت کارشناسی طوری انتخاب شده است که محدوده را به طور کامل پوشش دهد. در جهت انجام این پژوهش، بازدیدهای میدانی از مناطق تحت بررسی انجام شده است و تعداد ۴۵ نمونه از چاه و چشمه از محدوده مطالعاتی برداشت شده است. موقعیت نقاط نمونه برداری در شکل ۳ نشان داده شده است. پارامترهای pH، Eh، EC و T توسط دستگاه مولتی پارامتر قابل حمل در محل اندازه گیری شده اند. کاتیون های

اصلی و عناصر جزئی به روش ICP-MS و آنیون های اصلی به روش کروماتوگرافی در آزمایشگاه مرکز تحقیقات فرآوری مواد معدنی آنالیز شده اند. این نمونه ها پس از برداشت توسط اسید نیتریک مرک (pH=2) اسیدی شده اند. برای جمع آوری نمونه ها، از بطری های پلی اتیلن ۲۵۰cc استفاده شده است. بطری ها دو تا سه بار توسط آب چشمه، چاه یا رودخانه آبکشی (شسته) شده و سپس نمونه برداری انجام شده است. در هر محل دو بطری نمونه برداشت شده که یک نمونه جهت آنالیز کاتیون ها اسیدی شده است و نمونه دوم برای آنالیز آنیون ها، اسیدی نشده است.

## بررسی نوع و کیفیت آب

برای تشخیص انواع آب از نمودار پایپر استفاده شد. طبق این نمودار، آب ها به چهار نوع اصلی آب با سختی دائم، سختی موقت، شورابه و کربنات قلیایی تقسیم می شوند. همچنین از نمودار شولر برای تعیین کیفیت آب برای مصارف آشامیدنی استفاده شده است. برای تعیین وجود یا نبود آلودگی از استانداردهای ملی و بین المللی موجود استفاده شده است. در این مطالعه از استانداردهای WHO و EPA استفاده شده است.

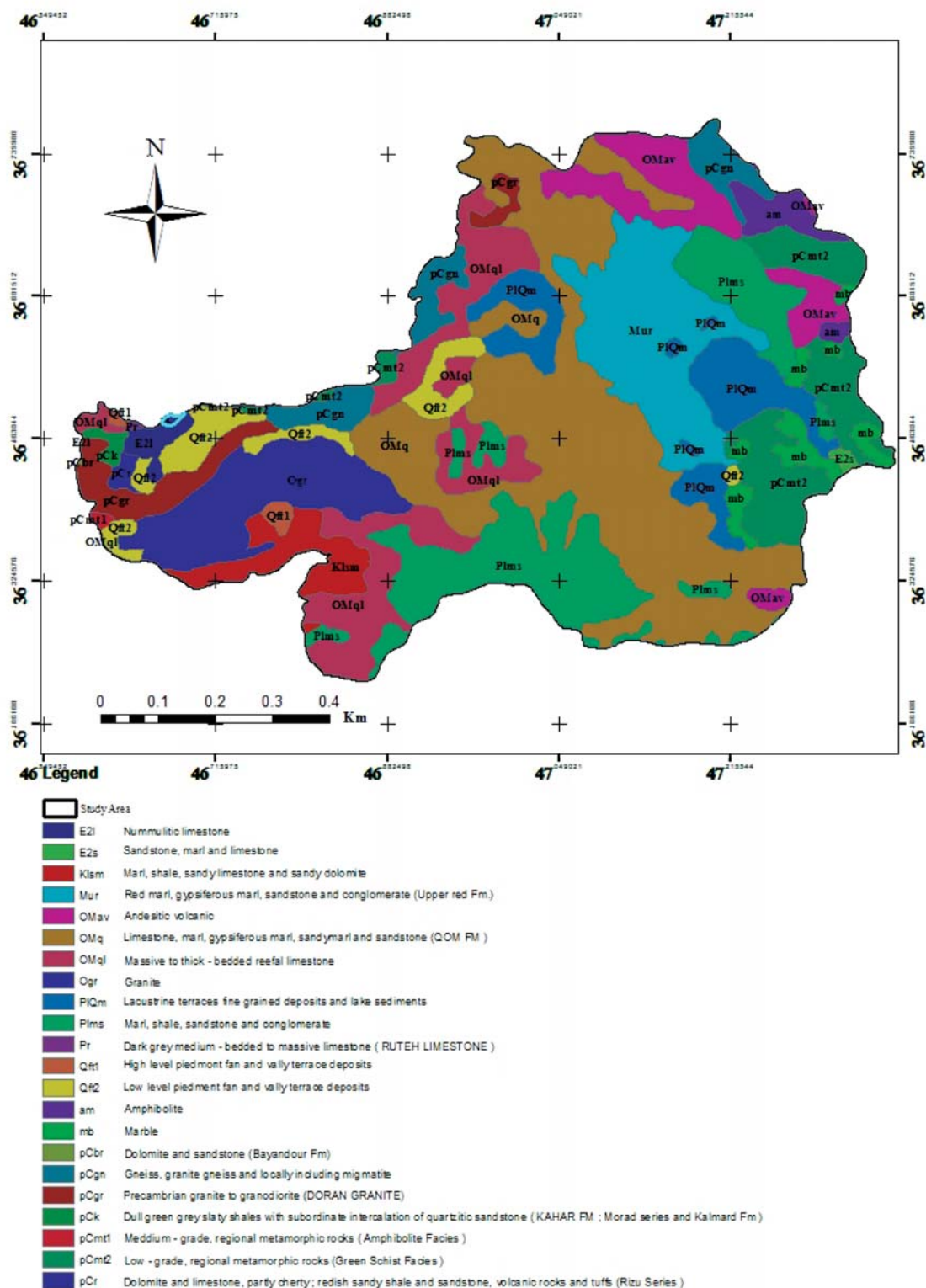
## روش های ارزیابی آلودگی

جهت ارزیابی کیفیت آب از اندیس ارزیابی فلزات سنگین<sup>۱</sup> (HEI) و شاخص آلودگی فلزات سنگین<sup>۲</sup> (HPI) و درجه آلودگی (Cd) استفاده شد. HPI کیفیت کلی هر نمونه آب را نسبت به فلزات سنگین نشان می دهد و با استفاده از رابطه زیر، برگرفته از (Edet and Offiong, 2002)، محاسبه می شود:

$$HPI = \frac{\sum WiQi}{\sum Wi}$$

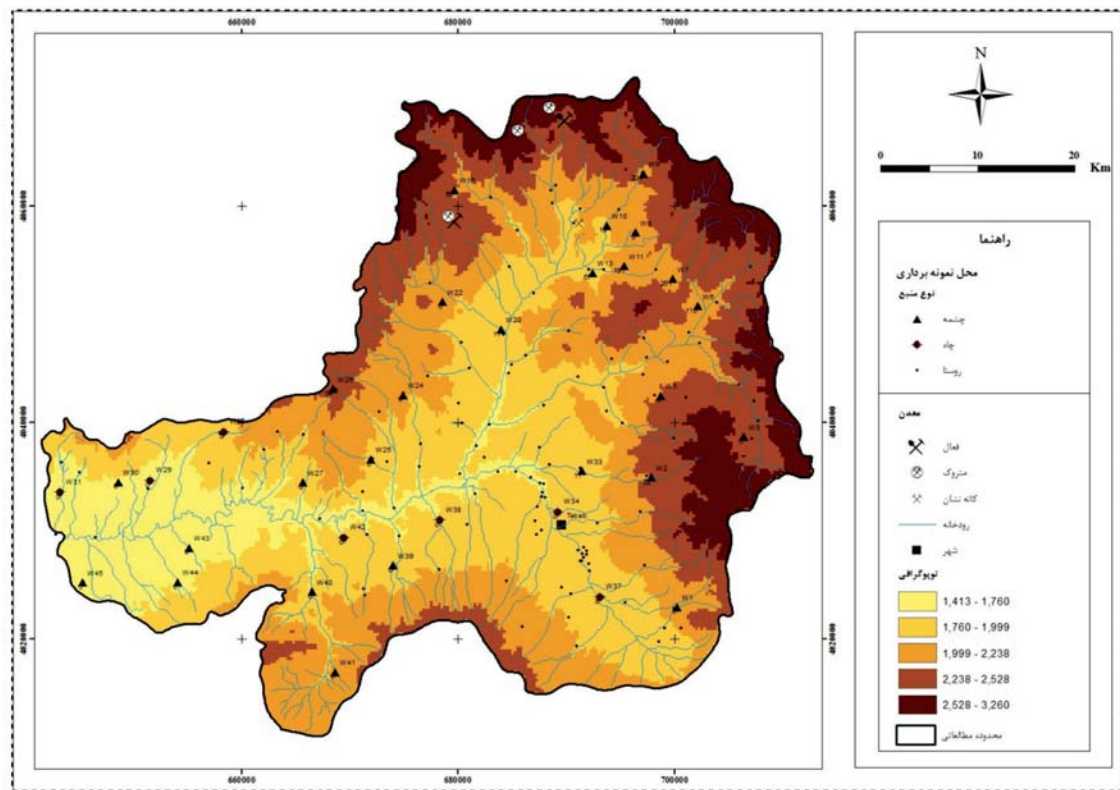
در این معادله  $Wi$  نسبت وزنی  $i$  امین مؤلفه می باشد که از طریق معکوس استاندارد محاسبه می شود ( $Wi=1/Si$ ) (Mohan et al., 1996) و  $Qi$  نرخ کیفی  $i$  امین مؤلفه است که از معادله زیر قابل محاسبه است. در این معادله  $Mi$  غلظت  $i$  امین مؤلفه،  $Si$  مقدار استاندارد  $i$  امین مؤلفه و  $Ii$  مقدار ایده آل پارامتر مورد نظر است. علامت (-)

1. Heavy Metal Evaluation Index  
2. Heavy Metal Pollution Index



شكل ٢. نقشه زمين شناسي محدوده مطالعاتي (فنوندي، ١٣٧٧؛ خلقي خسرقى، ١٣٧٣؛ باباخانى و قلمقاش، ١٣٧٤؛ خلقي خسرقى، ١٣٧٨)





شکل ۳. موقعیت نقاط نمونه برداری، مسیر رودخانه، معادن و توپوگرافی

Hmac بیشترین غلظت مجاز (MAC) برای یک عنصر فلزی در حالت استاندارد و شماره عنصر می باشد. حد بحرانی HEI عبارت است از کم (HEI < 10)، متوسط (HEI = 10-20) و بالا (HEI > 20) (Parsanna et al., 2012).

درجه آلودگی (Cd) اثرات ترکیبی چندین پارامتر کیفی مضر در آب آشامیدنی را خلاصه می کند و از رابطه زیر محاسبه می شود (Backman et al., 1997):

$$C_d = \sum_{i=1}^n C_{fi} \quad \text{که}$$

$$C_{fi} = \frac{C_{Ai}}{C_{Ni}} - 1$$

$C_{fi}$ ،  $C_{Ai}$  و  $C_{Ni}$  فاکتور آلودگی، مقادیر متغیر و حداکثر غلظت مجاز عنصر، یعنی MAC هستند. کیفیت آب براساس  $C_d$  به سه گروه شامل کم ( $C_d < 1$ )، متوسط ( $1 < C_d < 3$ ) و زیاد ( $C_d > 3$ ) تقسیم می شود (Edet and Offiong, 2002).

نشان دهنده اختلاف عددی دو مقدار است که از این علامت جبری چشم پوشی می شود (Ameh and Akpah, 2011).

$$Q_i = \sum_{i=1}^n \frac{|M_i (-) I_i|}{S_i - I_i} \times 100$$

حد بحرانی HPI، ۱۰۰ است و اگر HPI بیشتر از ۱۰۰ باشد، آب به فلزات سنگین آلوده است؛ در صورتی که اگر HPI = ۱۰۰ باشد، آب در آستانه خطر آلودگی به فلزات سنگین قرار دارد و اگر HPI کمتر از ۱۰۰ باشد، آب فاقد آلودگی به فلزات سنگین است (Prasad and Bose, 2001).

اندیس ارزیابی آلودگی فلزات سنگین (HEI) که برای درک بهتر آلودگی استفاده شده، کیفیت کلی آب را نسبت به فلزات سنگین نشان می دهد و از رابطه زیر محاسبه می شود (Edet and Offiong, 2002):

$$HEI = \sum_{i=1}^n \frac{H_c}{H_{mac}}$$

در این رابطه  $H_c$  غلظت هر یک از عناصر در محلول،

## بحث

همبستگی بالای بین کاتیون  $Ca^{2+}$  با آنیون های  $HCO_3^-$

آهکی با میان لایه های ژئوسپیس باشد. همبستگی بالای آنیون  $SO_4^{2-}$  و  $CO_3^{2-}$  می تواند در ارتباط با وجود سنگ های  $SO_4^{2-}$  با کاتیون های  $Ca^{2+}$  و  $Na^+$  و همبستگی بالای کاتیون  $K^+$  با آنیون های  $HCO_3^- + CO_3^{2-}$ ،  $Cl^-$  نیز می تواند به دلیل وجود لایه های گچ دار در بین بعضی از سنگ های موجود (عمدتاً مارن) باشد. بنابراین این مسئله با زمین شناسی محدوده که غالباً سنگ آهک و مارن است، مطابقت دارد.

خلاصه آماری نتایج آنالیز آنیون ها و کاتیون های اصلی و فلزات سنگین در جداول ۱ و ۲ ارائه شده است. در این نمونه ها  $Ca$  کاتیون غالب و  $HCO_3^- + CO_3^{2-}$  آنیون عمده را تشکیل می دهند. بررسی ضریب همبستگی (جدول ۳) نشان می دهد که همبستگی مثبت بالای ۰/۵ بین  $Ca-Mg$ ،  $Ca-Alkalinity$ ،  $Na-K$ ،  $K-Cl$ ،  $Mg-SO_4$ ،  $Mg-Alkalinity$ ،  $Na-Cl$ ،  $Na-SO_4$ ،  $Na-HCO_3$ ،  $Cl-Alkalinity$  وجود دارد.

جدول ۱. خلاصه آماری نتایج آنالیز آنیون ها و کاتیون های اصلی (mg/l)

	Ca	K	Mg	Na	Cl	SO4	Alkanity
Min	23.00	0.30	3.20	1.00	0.00	0.00	25.00
Mean	110.08	8.40	31.52	28.53	60.56	84.72	291.10
Max	601.00	99.80	110.40	401.20	840.00	485.00	1715.00
Std. Deviation	87.82	19.63	25.47	60.27	128.75	100.42	279.33

جدول ۲. خلاصه آماری نتایج آنالیز فلزات سنگین در نمونه های محدوده مطالعاتی (ppb)

	Al	As	Fe	Mn	Pb	Sb	Si	Zn
Min	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.00	0.00
Mean	350.22	72.16	97.73	89.27	18.60	1.22	9.38	54.80
Max	3719.00	1484.00	806.00	1255.00	67.00	55.00	19.00	2284.00
Std. Deviation	757.15	228.54	178.96	270.88	22.08	8.20	3.11	339.91

جدول ۳. ماتریس همبستگی یون های اصلی در منابع آبی محدوده مطالعاتی

	Ca	K	Mg	Na	Cl	SO4	Alkalinity
Ca	1						
K	0.398	1					
Mg	0.649	0.436	1				
Na	0.462	0.518	0.76	1			
Cl	0.493	0.517	0.654	0.94	1		
SO <sub>4</sub>	0.495	0.208	0.794	0.503	0.397	1	
Alkalinity	0.806	0.464	0.749	0.801	0.759	0.447	1

سختی کل و آلکالینیتی، از نوع سختی موقت است (جدول ۴) چون غنی از  $Ca$ ،  $Mg$  و  $HCO_3^- + CO_3^{2-}$  است.

بر اساس نتایج تجزیه شیمیایی کاتیون ها و آنیون های اصلی نمونه های آب محدوده مورد مطالعاتی مشخص شده است که آب در منطقه از نوع سخت است و براساس رابطه

جدول ۴. رابطه سختی کل و آلکالینیتی جهت تعیین نوع سختی

ID	Total Alkalinity	TH	ID	Total Alkalinity	TH	ID	Total Alkalinity	TH
W1	۲۳۵	۷۴۷/۷۹۲	W16	۳۵۰	۵۰۲/۵۵	W31	۲۸۰	۳۱۶/۷۴۸
W2	۲۹۰	۴۵۳/۲۹۲	W17	۳۵۰	۵۷۱/۱۶	W32	۲۸۵	۳۷۹/۲۲۸
W3	۳۷۵	۲۹۸/۲۷۲	W18	۱۳۹۰	۱۹۲/۱۵	W33	۳۵۰	۵۷۶/۹۴۴
W4	۴۰۰	۳۷۶/۰۰۸	W19	۳۷۰	۴۴۲/۶۷	W34	۳۱۵	۴۶۸/۷۶
W5	۸۵	۱۳۸/۴۷۶	W20	۴۲۰	۶۴۵/۸۸	W35	۱۷۵	۲۰۲/۹۸۸
W6	۲۶۵	۲۵۸/۱۱۲	W21	۱۹۰	۳۶۴/۴۸	W36	۱۷۵	۲۴۴/۴۸۸
W7	۲۰۰	۲۹۰/۷۴۴	W22	۲۵	۱۷۰/۷۶	W37	۲۳۵	۶۴۸/۴۹۶
W8	۱۵۵	۲۹۰/۶۱۲	W23	۱۷۵	۱۵۶/۳	W38	۱۴۵	۲۸۰/۴۶
W9	۱۳۰	۱۹۹/۷۸۸	W24	۲۴۵	۳۸۹/۴	W39	۲۲۵	۳۲۶/۷۶۴
W10	۱۴۰	۲۸۲/۰۱۶	W25	۱۷۱۵	۱۲۰/۶/۱	W40	۲۵۰	۳۴۸/۰۸۴
W11	۹۰	۱۵۴/۶۳۶	W26	۲۳۰	۳۱۱/۳۹	W41	۲۳۵	۲۸۸/۲۳۶
W12	۱۵۰	۱۷۹/۰۰۸	W27	۱۲۰	۱۳۵/۶۸	W42	۴۸۰	۷۳۲/۳۴۸
W13	۶۵	۷۴/۸۰۴	W28	۳۷۰	۴۳۵/۷۲	W43	۳۰۰	۶۵۰/۹۷۶
W14	۱۵۰	۱۶۷/۱۹۲	W29	۱۹۵	۲۳۲/۱۴	W44	۲۷۰	۶۶۷/۱۴۴
W15	۲۶۵	۴۲۲/۶۹۲	W30	۳۲۵	۴۱۸/۱	W45	۳۲۵	۳۷۷/۶۷۶

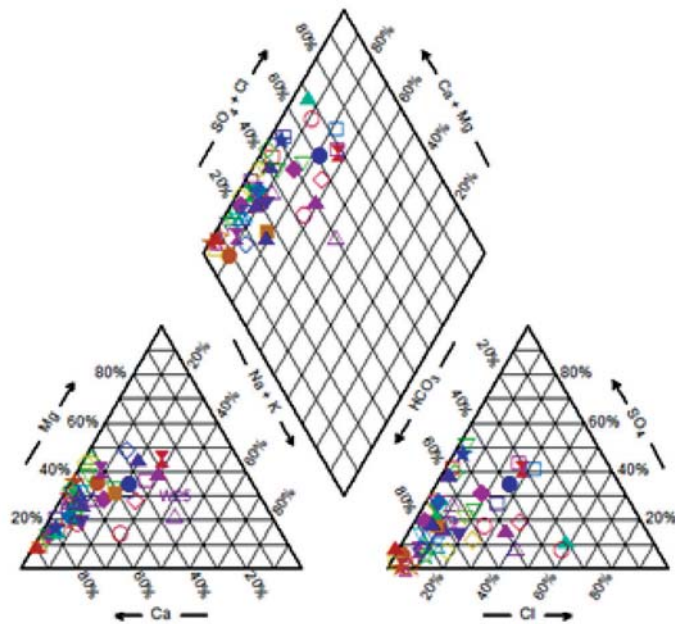
محدوده، نمونه‌های آب از نظر شرب براساس کاتیون‌ها و آنیون‌های اصلی در نمودار شولر، در محدوده خوب و قابل قبولی هستند. در شمال تنها در پایین دست معدنکاری، کیفیت آب از نظر شرب کاهش می‌یابد و حتی به حد غیرقابل شرب می‌رسد. در جنوب شرقی و جنوب محدوده به دلیل وجود تراورتن‌ها و سازندهای مارنی و شیلی، یون‌های اصلی افزایش نشان می‌دهند و کیفیت آب را تا میزان نامناسب کاهش می‌دهند.

EC و TDS در نمونه‌های آب، مبین میزان یون‌ها و مواد محلول هستند و با یکدیگر رابطه مستقیمی نشان می‌دهند. به عبارت دیگر بخشی از مواد جامد محلول (TDS) در آب را کاتیون‌های فلزی و شبه فلزات با قابلیت هدایت الکتریکی (EC) بالا تشکیل می‌دهند. در محدوده مطالعاتی نیز با دور شدن از ارتفاعات و به سمت مرکز محدوده، میزان این دو پارامتر افزایش می‌یابد. یعنی نمونه‌های آب مناطق شمالی و شرقی (مناطق تغذیه) دارای مقادیر TDS و EC پایین‌تری در مقایسه با نمونه‌های آب مناطق جنوبی (عمدتاً تراورتن و سنگ آهک) و خروجی حوضه (غرب و جنوب غرب) هستند.

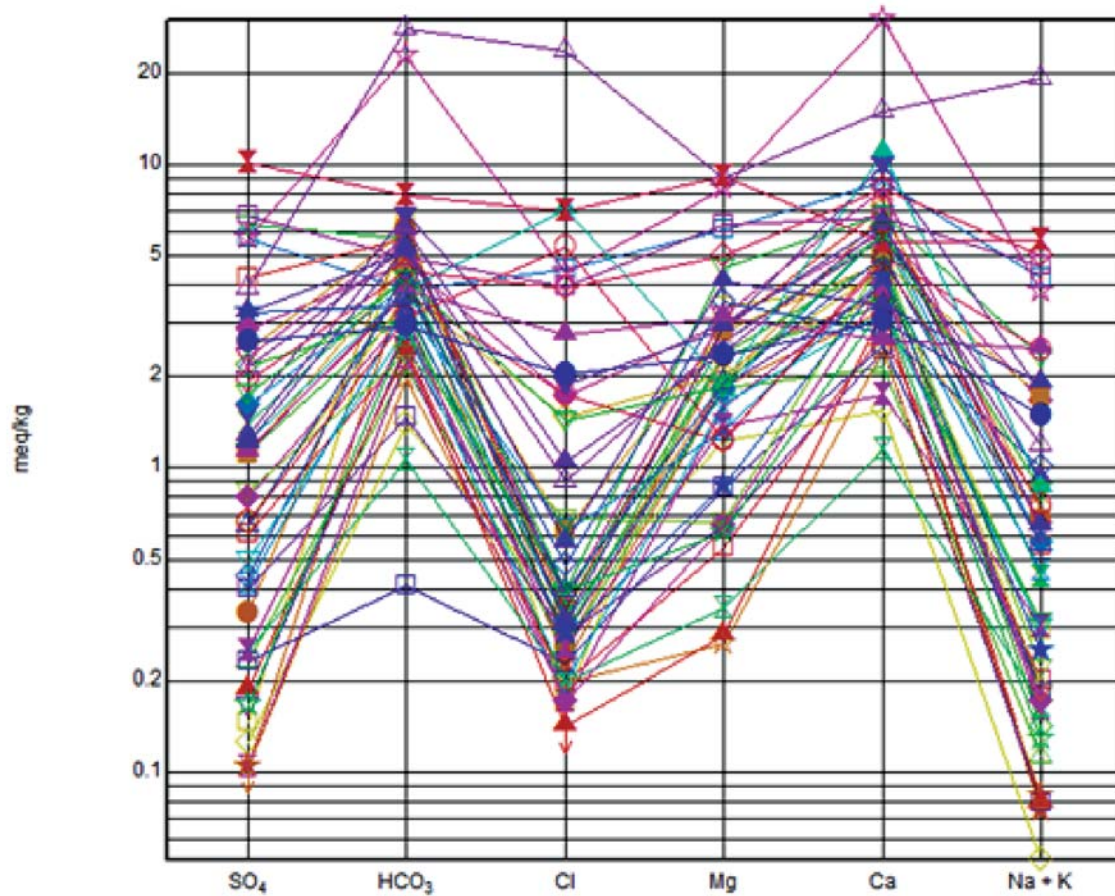
نتایج تجزیه شیمیایی کاتیون‌ها و آنیون‌های اصلی نمونه‌های مختلف آب محدوده مورد مطالعه در نمودار پایپر پیاده شد (شکل ۳). رخساره (نوع) اغلب نمونه‌های محدوده در نمودار پایپر از نوع کلسیم-کربناتی و به مقدار کمتری از نوع منیزیم-کربناتی است و تعدادی نیز در محدوده آمیخته قرار می‌گیرند که رخساره آمیخته کاتیون- آنیونی دارند. Modabberi (2004) معتقد است که دلیل آن، تشابه شیمیایی آب‌های پایین دست و آب‌های مناطق بالادست می‌باشد.

براساس نمودار شولر، آب‌های منطقه از نظر آشامیدن در محدوده خوب تا غیرقابل شرب (W18 و W25) قرار می‌گیرند ولی اغلب قابل شرب هستند و کیفیت خوبی از این حیث دارند (شکل ۴) که البته با توجه به بالا بودن غلظت عناصر سمناک As و Sb در بعضی نواحی، نباید جهت آشامیدن و آبیاری استفاده شوند. بر اساس مقادیر مجاز اشاره شده در استانداردهای بین‌المللی، غلظت کاتیون‌ها و آنیون‌های اصلی و مقادیر پارامترهای فیزیکوشیمیایی (به غیر از سختی کل) نمونه‌های آب چشمه‌ها و آب‌های آشامیدنی روستاهای محدوده مورد مطالعه در دامنه مقادیر مجاز تعیین شده قرار دارند (جدول ۵). به عبارت دیگر در شرق





شکل ۳. موقعیت نمونه‌های محدوده مطالعاتی بر روی نمودار پایپر



شکل ۴. موقعیت نمونه‌های محدوده مطالعاتی بر روی نمودار شولر

جدول ۵. حدود مجاز پارامترهای فیزیکوشیمیایی در نمونه های آب (WHO, 2008) و مقایسه با نمونه های محدود مطالعاتی

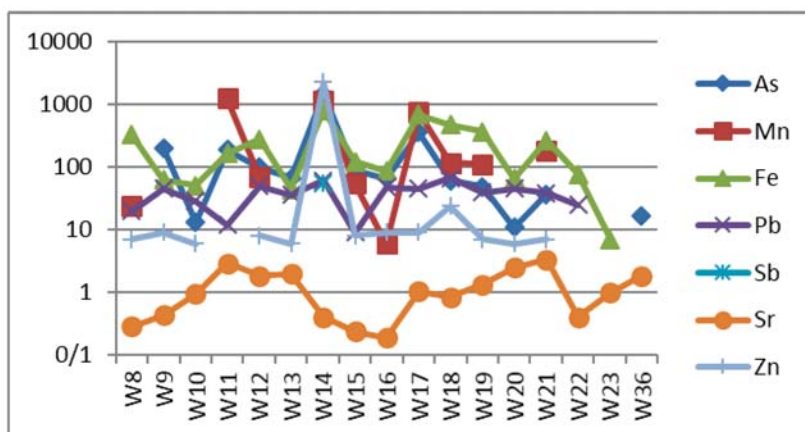
Chemical Parameters	WHO(1993)		Numbers of samples exceeding allowable limits	Percentage of samples exceeding allowable limits	Appropriate-Inappropriate effects
	Appropriate limits	Maximum allowable limits			
pH	6.5-8.5	9.2	-	-	-
TDS	500	1500	-	-	Gastrointestinal irritation
Ca <sup>2+</sup>	75	200	4	8	-
Mg <sup>2+</sup>	50	150	-	-	-
K <sup>+</sup>	-	12	6	12	Bitter taste
Na <sup>+</sup>	-	200	1	2	-
Cl <sup>-</sup>	200	600	1	2	Salty taste
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	200	400	1	2	Laxative effective

آزاد می شود و به آب وارد می شود ولی در شرایط کاهشی، آزاد شدن As به داخل محلول، بیش از Sb خواهد بود (Casiot et al., 2007). با توجه به این که آب رودخانه ساروق (بخصوص شاخه های شمالی یعنی زره شوران و آغ دره) اندکی کاهیده است، غلظت As در مقایسه با غلظت Sb بیشتر می باشد. سایر عناصر کمتر از استاندارد هستند و نگرانی در خصوص آلاینده های آنها در محدوده مطالعاتی وجود ندارد. تغییرات غلظت عناصر As, Sb, Fe, Mn, Sr, Zn و Pb در نمونه های آب در محدوده مورد مطالعه (شکل ۵)، برای نمونه هایی که غلظت عنصری بالاتر از حد تشخیص دستگاه داشته اند، آورده شده است.

برای تعیین وجود یا نبود آلودگی نسبت به فلزات (ارائه شده در جدول ۲) نیز از استانداردهای ملی و بین المللی موجود استفاده می شود. در این مطالعه استانداردهای WHO و EPA استفاده شده و وضعیت موجود در محدوده با این استانداردها مقایسه شده است (جدول ۶). نتایج نشان می دهند که در برخی بخش های محدوده، تنها عنصر سمی آرسنیک بالاتر از حد استانداردهای WHO و EPA است. همچنین آنتیموان، تنها در دو نمونه آب رودخانه به میزان شش و ۵۵ ppb تشخیص داده شده است و در سایر نمونه ها کمتر از حد تشخیص دستگاه است. در شرایط اکسیدان، Sb در مقایسه با As در مقادیر بیشتری

جدول ۶. غلظت عناصر شیمیایی در آب و استانداردهای WHO (2008) و EPA (2006). غلظت های WHO و EPA برحسب ppm است

Element	WHO		EPA Standards		Study Area (ppb)
	Maximum values of typical concentration	Maximum acceptable levels	MCLG	MCL	
Ag	0.005	0.005	SDWR:0.1		<1
Al	0.6	0.2	SDWR:0.05-0.20		<5-3719
AS	0.002	0.01	0	0.01	<5-1484
Ba	0.2	0.7	2	2	0.01-0.94
Be	0.012	0.004	0.004	0.004	<1
B	1	0.5	-	-	<0.1-4.26
Cd	0.1	0.003	0.005	0.005	<1
Cr	0.084	0.05	0.1	0.1	<5
Cu	10	2	1.3	-	<5
Fe	10	0.3	SDWR:0.3		<5-806
Hg	0.055	0.001	0.002	0.002	<1
Mn	9.6	0.5	SDWR:0.05		<5-1255
Mo	0.27	0.07	-	-	<5
Ni	1	0.02	-	-	<5-42
Pb	0.05	0.01	0	15	<5-61
Sb	0.045	0.005	0.006	0.006	<10-55
Se	0.16	0.01	0.05	0.05	<5
Zn	1.1	3	SDWR:5		<5-2282

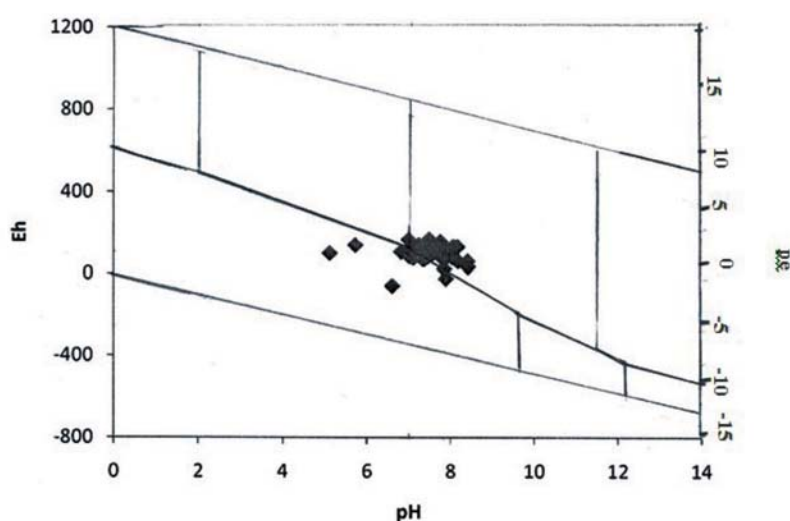


شکل ۵. تغییرات غلظت عناصر As، Mn، Fe، Pb و Zn، Sr در نمونه‌های آب کل نمونه‌برداری در محدوده مورد مطالعه

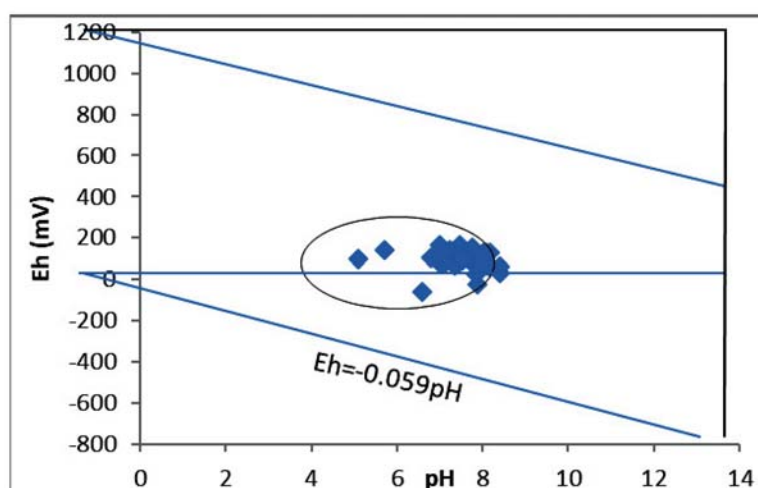
عموماً به شکل آرسنات ( $As^{5+}$ ) وجود دارد. آرسنات در محیط‌های اکسیدان با pH کمتر از ۹/۲ اغلب به صورت گونه  $HAsO_4^{2-}$  حضور دارد و در محیط کاهش‌دهنده با pH کمتر از ۹/۲ اغلب به صورت گونه  $H_3AsO_3^0$  وجود دارد (Yan et al., 2000). در آب رودخانه‌های محدوده مورد مطالعه، گونه غالب  $H_3AsO_3$  تعیین شده است. دلیل غالب بودن آرسنات در آب زیرزمینی، وجود سازند سخت و عمق کم آب است که سبب ایجاد شرایط اکسیدان می‌شود و حتی در صورتی که آرسنیت وجود داشته باشد اکسایش یافته و به آرسنات تبدیل می‌شود.

نتایج نشان می‌دهند که مقادیر Eh از ۶۰- (ایستگاه W11 تا ۴۷۲ (ایستگاه W29) میلی‌ولت متغیر است که به نظر می‌رسد ماکزیمم مقدار، جزء داده‌های پرت است به این علت که فاصله زیادی از سایر نمونه‌ها دارد. به همین دلیل این مقدار حذف شد و نمونه بعدی با مقدار Eh ۱۶۸ (ایستگاه W3) به عنوان ماکزیمم مورد توجه قرار گرفت. بازه مقادیر Eh به‌طور طبیعی بین ۸۰۰- تا ۱۲۰۰ میلی‌ولت است که مقادیر Eh منطقه مطالعاتی در محدوده اطراف Eh صفر قرار می‌گیرد (شکل ۶).

در شکل ۷، نمودار Eh-pH نمونه‌های آب فیلتر نشده نشان می‌دهد که آرسنیک در منابع محدوده مورد مطالعه،



شکل ۶. ارتباط گونه آرسنیک با pH و Eh نمونه‌های آب محدوده مطالعاتی



شکل ۷. موقعیت نمونه‌های آب محدوده مطالعاتی بر روی نمودار Eh-pH (برگرفته از Krauskopf and Bird, 1995)

فیلتر نشده (غلظت کل) با نمونه‌های فیلتر شده (غلظت در فاز حل شده) مشخص می‌شود که در بخش‌های بالادست رودخانه ساروق یعنی شاخه‌های زره‌شوران و آغ دره، فاز حل شده کمتر است و بیشتر As به صورت فاز کلوئید یا ذره‌ای حمل می‌شود، ولی در بخش‌های شرقی و همچنین به سمت غرب و خروجی، درصد As حمل شده در فاز محلول افزایش می‌یابد.

با توجه به نقشه منطقه‌بندی As رسم شده برای نمونه‌های آب فیلتر نشده (شکل ۱۰) مشخص می‌شود که: بالاترین غلظت عنصر As در نمونه‌های آب فیلتر نشده به مقدار ۲۶۸ ppb مربوط به نمونه WY یعنی تخت سلیمان است. این چشمه در منطقه ژئوترمال و چشمه‌های آبگرم قرار گرفته است. البته لازم به ذکر است که تمامی چشمه‌های نمونه‌برداری شده در شرق تا شمال محدوده، آلوده به آرسنیک هستند و با توجه به اینکه تعدادی مصارف آشامیدنی دارند و یا چشمه‌های آبگرم هستند که جهت استحمام استفاده می‌شوند، می‌توانند مشکل‌زا باشند. از طرف دیگر آرسنیک در نمونه‌های جنوب و غرب که غالباً در آهک‌ها، گرانیت دوران و شیل واقع شده‌اند، کمتر از حد تشخیص دستگاه است.

بنابراین این نقشه مبین آلودگی آب زیرزمینی در مناطق ولکانوژنیک کواترنری است و به نظر می‌رسد که آلودگی به آرسنیک در آب زیرزمینی بیشتر وابسته به زمین‌شناسی است

در این تحقیق، با توجه به کمتر بودن Sb و Hg از حد تشخیص دستگاه، تعیین گونه برای این عناصر امکان‌پذیر نیست، ولی گونه آنتیموان در نمونه‌های پایین دست معادن توسط Modabberly (2004) و رحیم سوری (۱۳۹۰)،  $Sb(OH)_3$  تعیین شده است که دارای  $Sb^{3+}$  است و گونه سمی‌تر آن است.

نتایج محاسبات اندیس آلودگی آب به فلزات سنگین در جدول ۷ و شکل ۸ ارائه شده است. اندیس آلودگی فلزات سنگین (HPI) از  $0/2-72/6$  با میانگین  $29/29$  تغییر می‌کند که نشان می‌دهد به‌طور کلی آب زیرزمینی در محدوده مطالعاتی، به فلزات سنگین آلوده نمی‌باشد.

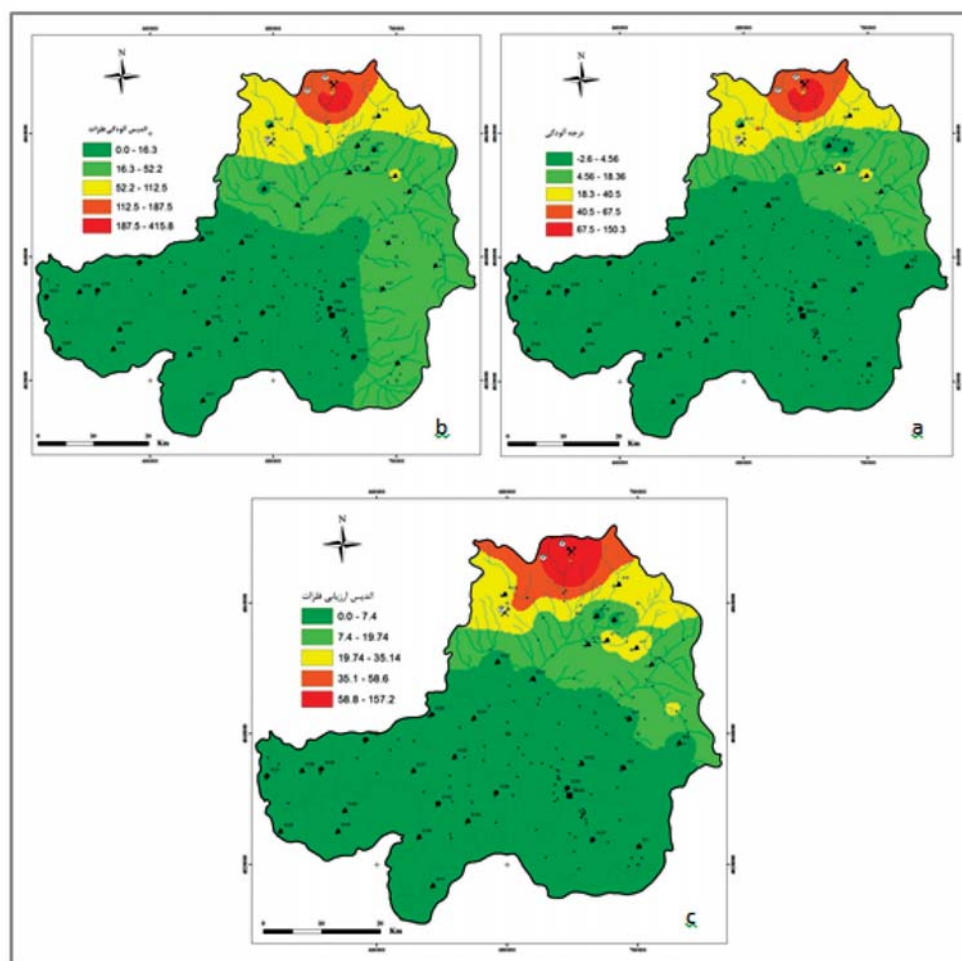
در محدوده مطالعاتی مقدار HEI از  $0/01-169$  با میانگین ۱۱ متغیر است. از این مقدار،  $75/5$  دارای HEI کمتر از ۱۰،  $6/7$  دارای HEI ۲۰-۱۰ و  $17/8$  دارای HEI بیشتر از ۲۰ است. بنابراین اغلب نمونه‌ها در محدوده آلودگی کم واقع هستند.

درجه آلودگی نمونه‌ها نشان می‌دهد که  $62/2$  نمونه‌ها Cd کمتر از یک دارند که در گروه با آلودگی کم واقع می‌شوند.  $6/7$  از این نظر آلودگی متوسط دارند و  $26/7$  بسیار آلوده هستند.

تغییرات غلظت کل (t) و غلظت فاز حل شده (f) عنصر As نمونه‌های آب از رودخانه محدوده مورد مطالعه در شکل ۹ ارائه شده است. با مقایسه غلظت عنصر As در نمونه‌های

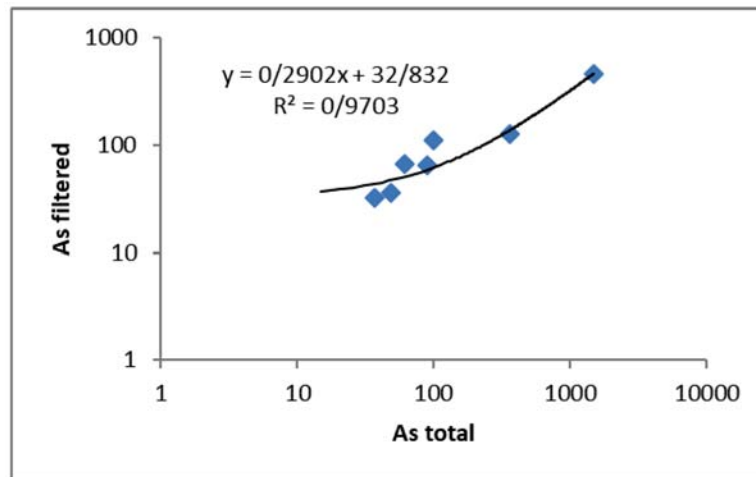
جدول ۷. اندیس‌های آلودگی آب در محدوده مطالعاتی

ID	HPI	HEI	Cd	ID	HPI	HEI	Cd	ID	HPI	HEI	Cd
W1	۴۰/۷۵	۵/۳۱	-۰/۶۹	W9	۷۲/۶۳	۳۱/۷۵	۲۵/۷۵	W17	۱۱۲/۹	۴۸/۳۷	۴۱/۳۷
W2	۳۳/۳۵	۶/۵۳	۰/۵۳	W10	۲۵/۲۶	۳/۵	-۲/۵	W18	۴۹/۳۷	۱۴/۳۶	۸/۳۶
W3	۴۲/۵۳	۵/۰۸	-۰/۹۲	W11	۴۲/۲۶	۲۹/۰۵	۲۳/۰۵	W19	۲۵/۸۷	۹/۵	۳/۵
W4	۳۳/۳۱	۲۱/۴۴	۱۴/۴۴	W12	۴۵/۴۷	۱۴/۴۱	۸/۴۱	W20	۳۷/۵۸	۵	۰
W5	۳۹/۸۸	۶/۲۸	۱/۲۸	W13	۲۵/۴۷	۹/۳۵	۳/۳۵	W21	۲۷/۴۲	۷/۸۸	۱/۸۸
W6	۱۹/۲	۱۲/۱	۶/۱	W14	۴۵/۰/۶	۱۶۹/۴	۱۶۲/۴	W22	۱۴/۱۲	۵/۲۸	۲/۲۸
W7	۵۸/۴۶	۲۸/۰/۸	۲۱/۰/۸	W15	۲۲/۹۴	۲۰/۶۳	۱۴/۶۳	W23	۱/۸۴	۰/۳۶	-۲/۶۴
W8	۹/۶۸	۳/۷۹	-۲/۲۱	W16	۴۶/۶۶	۲۲/۴۵	۱۶/۴۵	W24	۱/۱۷	۰/۰۳	-۱/۹۷
ID	HPI	HEI	Cd	ID	HPI	HEI	Cd	ID	HPI	HEI	Cd
W25	۰/۸	۰/۲	-۰/۸	W33	۹/۹۷	۱/۱۱	-۰/۸۹	W41	۰/۲	۰/۰۱	-۱
W26	۲/۶۹	۶/۰۶	۳/۰۶	W34	۰	۰	۰	W42	۱/۱	۰/۱۱	-۱/۸۹
W27	۰/۹۷	۰/۰۲	-۰/۹۸	W35	۰/۲	۰/۰۱	-۰/۹۹	W43	۰/۲۸	۰/۷۲	-۰/۲۸
W28	۰	۰	۰	W36	۹/۳۱	۱/۸۷	-۱/۱۳	W44	۰/۲	۰/۰۱	-۰/۹۹
W29	۱/۱۶	۰/۰۳	-۱/۹۷	W37	۱۱/۷۶	۲/۸۸	-۰/۱۲	W45	۰	۰	۰
W30	۰/۹۴	۰/۸۵	-۲/۱۵	W38	۰/۲	۰/۰۱	-۰/۹۹				
W31	۰	۰	۰	W39	۰	۰	۰				
W32	۰	۰	۰	W40	۰/۲	۰/۰۱	-۰/۹۹				



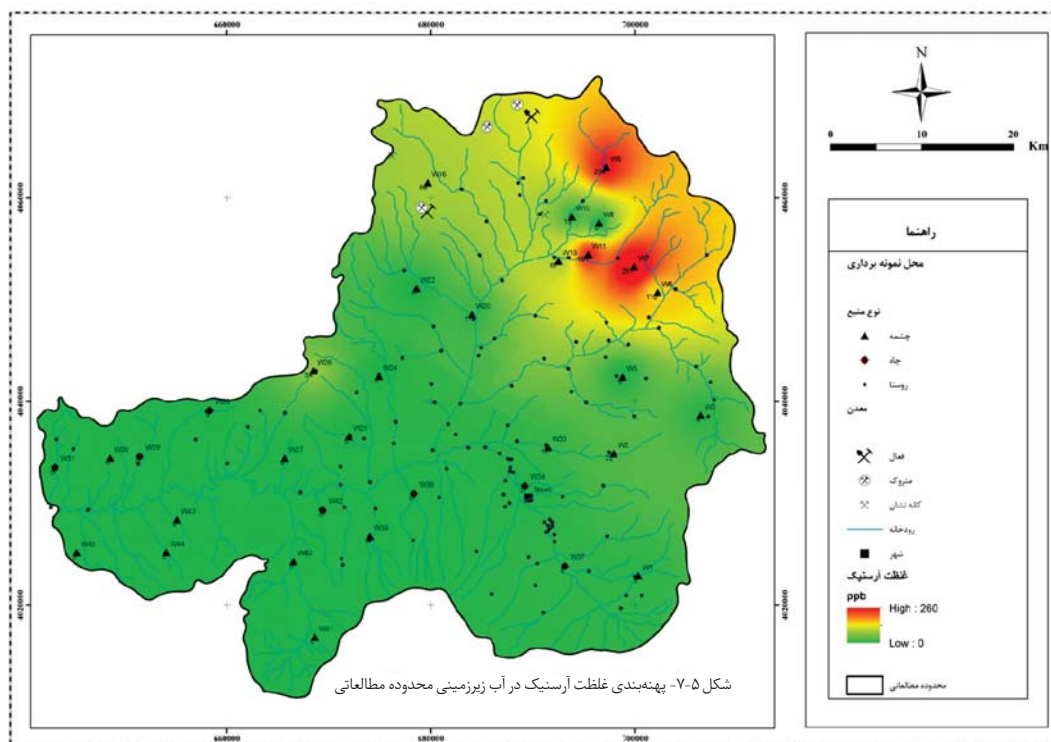
شکل ۸. نقشه منطقه‌بندی شاخص‌های آلودگی فلزات در محدوده مطالعاتی. (a) درجه آلودگی (C<sub>d</sub>), (b) اندیس آلودگی فلزات (HPI), (c) اندیس ارزیابی فلزات (HEI)



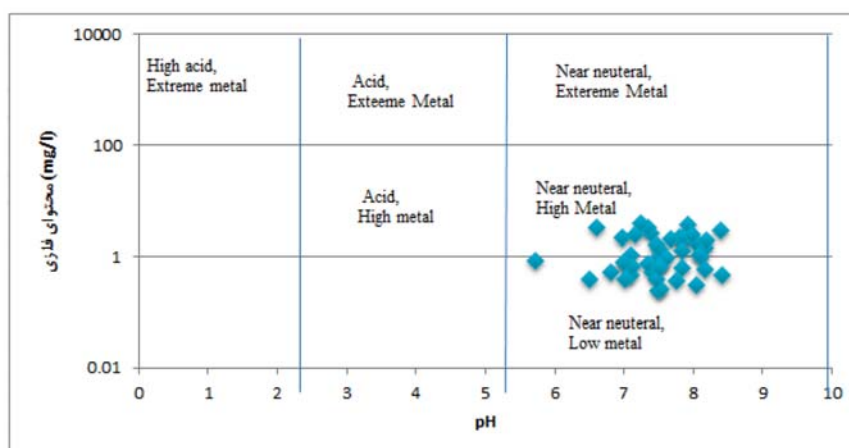


شکل ۹. رابطه بین غلظت کل و غلظت فاز حل شده As در نمونه‌های آب رودخانه ساروق

و عامل زمین زاد تعیین کننده تر است. البته رحیم سوری (۱۳۹۰) بیان کرده است در چشمه‌هایی که در مجاورت کپه‌های باطله هستند، عامل بشرزاد می‌تواند موثرتر باشد. با استفاده از نمودار (Ficklin et al., 1992) که بر اساس میزان pH و محتوای فلزی آب طراحی شده است، مشخص شد که نمونه‌های آب برداشت شده در محدوده‌های تقریباً خنثی با محتوای فلزی بالا و پایین قرار دارند (شکل ۱۱). این شکل نشان می‌دهد که نمونه‌های آب متاثر از مناطق معدنی و کانی سازی شده و نیز مناطق دگرسانی و دارای آب گرم (غرب، شمال غرب و شمال محدوده) به دلیل داشتن محتوای فلزی بالاتر، دارای کیفیت پایین تری در مقایسه با نمونه‌های آب خارج از این مناطق هستند که بخش وسیعی از حوضه آبریز را شامل می‌شود.



شکل ۱۰. نقشه پهنه بندی آرسنیک در آب زیرزمینی محدوده مطالعاتی



شکل ۱۱. نمودار pH و محتوای فلزی آب (Ficklin et al., 1992)

با توجه به نتایج محاسبه ضرایب همبستگی بین تعدادی از عناصر موجود در نمونه‌های آب (جدول ۸) می‌توان متوجه همبستگی مثبت بالایی بین As-Pb، As-Mn، As-Fe، Mn-Zn، Mn-Pb، Fe-Zn، Fe-Pb، Fe-Mn، As-Zn و Pb-Zn شد. همبستگی بالای As با عناصر Fe و Mn می‌تواند بدان معنا باشد که فازهای اکسی هیدروکسیدهای آهن و اکسیدهای منگنز به‌عنوان فازهای حامل در انتقال این عناصر به محیط پایین دست نقش دارند.

جدول ۸. ماتریس همبستگی عناصر منتخب در نمونه‌های آب محدوده مطالعاتی

	As	Fe	Mn	Pb	Sb	Sr	Zn
As	۱						
Fe	۰/۶۶۴	۱					
Mn	۰/۶۴۹	۰/۷۹۲	۱				
Pb	۰/۶۵۲	۰/۸۳۲	۰/۵۱۸	۱			
Sb	۰/۲۷۲	۰/۲۶۴	۰/۳۱۳	۰/۲۵۱	۱		
Sr	۰/۰۳۷-	۰/۲۳۵-	۰/۰۰۹-	۰/۲۱۱-	۰/۱۳۴-	۱	
Zn	۰/۶۳۴	۰/۷۷۱	۰/۵۲۴	۰/۹۱۱	۰/۲۸۱	۰/۳۰۹-	۱

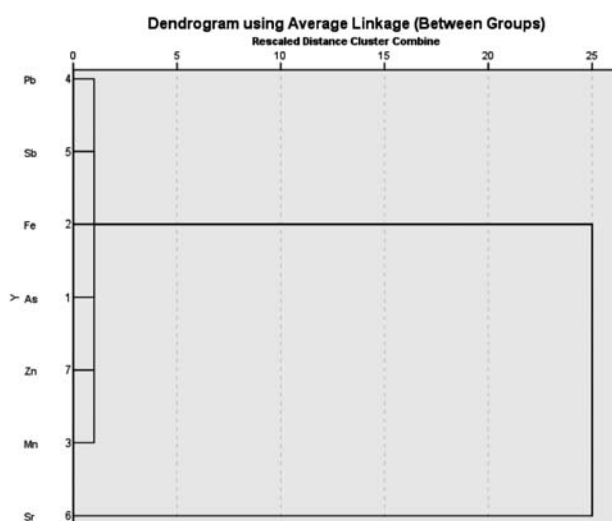
بررسی منشأ، حاکی از دو منشأ بشرزادی و زمین‌زادی است که منشأ زمین‌زادی در شمال شرق و شرق محدوده برونزد یافته است و ناشی از زون‌های دگرسانی و ولکانیک‌های کواترنری است. در شمال محدوده، منشأ آنتروپوژنیک به علت وجود معادن طلای زره شوران و آغ دره اهمیت بالاتری دارد. به‌طور کلی علت عمده آلودگی به آرسنیک در محدوده مطالعاتی، فعالیت‌های معدنکاری است. واکنش‌های انحلال-نهشت و جذب-دفع، انتقال و نهشت مجدد آرسنیک را در محدوده مطالعاتی کنترل می‌کنند و عامل اصلی انتقال این عنصر، فازهای اکسی هیدروکسیدهای آن است.

به‌طور کلی نقشه‌های پهنه‌بندی عناصر آرسنیک و

تحلیل خوشه‌ای نمونه‌های آب منطقه در شکل ۱۲، مورد بررسی قرار گرفت. خوشه‌بندی در نمودار درختی R-mode (بررسی پارامترهای مختلف موجود در نمونه) می‌تواند مبین شباهت در منشأ، فعالیت شیمیایی و رفتار مشابه پارامترها باشد. نمودار درختی تحلیل خوشه‌ای داده‌های آب محدوده مطالعاتی نشان داد که عناصر As، Sb، Fe و Mn در یک خوشه قرار گرفته‌اند که خود می‌تواند شاهدهی بر انتقال As توسط اکسی هیدروکسیدهای آهن و اکسیدهای منگنز باشد.

## نتیجه‌گیری

با توجه به مطالعه صورت گرفته می‌توان بیان کرد که آب در بعضی از بخش‌های منطقه به عنصر آرسنیک آلوده است.



شکل ۱۲. دندروگرام تحلیل خوشه‌ای عناصر منتخب در نمونه‌های آب محدوده مطالعاتی

کانی‌شناسی و نحوه تشکیل کانسار طلا و آرسنیک زرشوران تکاب. پایان‌نامه کارشناسی ارشد زمین‌شناسی اقتصادی، دانشگاه تربیت‌معلم تهران.

- مهندسین مشاور فرسپندآب، ۱۳۸۸. به‌هنگام‌سازی بیلان محدوده‌های مطالعاتی حوضه آبریز دریاچه ارومیه.

- Ameh, E. G. and Akpah, F. A., 2011. Heavy metal pollution indexing and multivariate statistical evaluation of hydrogeochemistry of River PovPov in Itakpe Iron-Ore mining area, Kogi State, Nigeria. *Advances in Applied Science Research*. 2(1), 33-46.

- Ayres, R.U. and Ayres, L.W., 1998. *Accounting for Resources 2: The Life Cycles of Materials*. Edward Elgar Publishing Inc., Cheltenham, UK, 380.

- Backman, B., Bodis, D., Lahermo, P., Rapant, S. and Tarvainen, T., 1997. Application of a groundwater contamination index in Finland and Slovakia. *Environmental Geology*, 36, 55-64.

- Ben Issa, N., Rajakovic-Ognjanovic, V.N., Marinkovic, A.D., Rajakovic, L.V., 2011. Separation and determination of arsenic species in water by selective exchange and hybrid resins. 706 (1), 191-198.

- Casiot, C., Ujevic, M., Munoz, M., Sei-

آنتیموان، مبین آلودگی کم کل محدوده به‌جز نواحی شمالی و شمال شرقی هستند که بایستی تدابیر لازم در خصوص عدم مصرف منابع آلوده، اجرای روش‌های تصفیه و پاکسازی بخصوص در پساب معادن و بهینه‌سازی معادن متروکه در راستای حفظ سلامت جامعه و دستیابی به توسعه پایدار در نظر گرفته شود.

## منابع

- باباخانی، ع. و قلمقاش، ج.، ۱۳۷۴. نقشه زمین‌شناسی ۱:۱۰۰۰۰۰ تخت سلیمان، سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور.

- خلقی خسرقی، م. ح.، ۱۳۷۳. نقشه زمین‌شناسی ۱:۱۰۰۰۰۰ شاهین دژ، سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور.

- خلقی خسرقی، م. ح.، ۱۳۷۸. نقشه زمین‌شناسی ۱:۱۰۰۰۰۰ ایران خواه، سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور.

- رحیم‌سوری، ی.، ۱۳۹۰. اثرات زیست‌محیطی معدن طلای آغ‌دره. پایان‌نامه دکتری، دانشگاه خوارزمی.

- سازمان مدیریت و برنامه‌ریزی استان آذربایجان غربی، واحد GIS، ۱۳۸۷. تهیه نقشه‌های رقومی و توصیفی به منظور ایجاد پایگاه داده‌های مکانی.

- فنودی، م.، ۱۳۷۷. نقشه زمین‌شناسی ۱:۱۰۰۰۰۰ تکاب، سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور.

- کریمی، م.، ۱۳۷۲. مطالعه سنگ‌شناسی،

- del, J. L. and Elbaz-Poulichet, F., 2007. Antimony and arsenic mobility in a creek draining an antimony mine abandoned 85 years ago (upper Orb basin, France). *Applied Geochemistry*, 22, 788-798.
- Edet, A.E. and Offiong, O.E., 2002. Evaluation of water quality pollution indices for heavy metal contamination monitoring. A study case from Akpabuyo-Odukpani area, Lower Cross River Basin (southeastern Nigeria). *Geomicrobiology Journal*, 57, 295-304.
  - Ficklin, W. H., Plumee, G. S., Smith, K. S. and McHugh, J. B., 1992. Geochemical classification of mine drainages and natural drainages in mineralized areas. In: Kharaka YK, Maest AS, (eds.), *Water-rock interaction*. Balkema, Rotterdam, 7, 381-384.
  - Krauskopf, K. and Bird, D., 1995. *Introduction to Geochemistry*. 3rd ed. McGraw Hill, 647
  - Larios, R., Fernandez-Martinez, R., Le-Hecho, I. and Rucandio, I., 2012. A methodological approach to evaluate arsenic speciation and bioaccumulation in different plant species from two highly polluted mining areas. *Science of the Total Environment*, 414, 600-607.
  - Matschullat, J., 2000. Arsenic in the geosphere—a review. *Science of the Total Environment*, 249(1-3), 297-312.
  - Modabberi, S., 2004. Environmental geochemistry and trace element anomaly in the Takab area, and their impact on the Zarrineh roud reservoir dam, with special reference to Zarshuran deposit. Ph.D thesis (Unpublished), Shiraz University-Iran, 200 p.
  - Mohan, S. V., Nithila, P. and Reddy, S. J., 1996. Estimation of heavy metal in drinking water and development of heavy metal pollution index. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 31, 283-289.
  - Morales, K.H., Ryan, L., Kuo, T.L., Wu, M.M. and Chen, C.J., 2000. Risk of internal cancers from arsenic in drinking water. *Environmental Health Perspectives*, 108, 655-661.
  - National Research Council, 1977. *Arsenic: Medical and Biological Effects of Environmental Pollutants*, National Academy of Sciences, Washington, DC.
  - Nordstrom, D.K., 2002. Worldwide occurrences of arsenic in ground water. *Science*, 296, 2143-2145.
  - Prasad, B. and Bose, J. M., 2001. Evaluation of the heavy metal pollution index for surface and spring water near a limestone mining area of the lower Himalayas. *Environmental Geology*, 41, 183-188.
  - Prasanna, M. V., Praveena, S. M., Chidambaram, S., Nagarajan, R. and Elayaraja, A., 2012. Evaluation of water quality pollution indices for heavy metal contamination monitoring: a case study from Curtin Lake, Miri City, East Malaysia. *Environmental Earth Sciences*, 67, 1987-2001.
  - Rahman, M., 2002. Arsenic and contamination of drinking-water in Bangladesh: a public-health perspective. *Journal of Health Population Nutrition*, 20, 193-197.
  - Rudnick, R.L. and Gao, S., 2014. Composition of the continental crust. In: Rudnick, R.L. (Ed.), *the Crust*, v. 4. Elsevier, Amsterdam, pp. 1-51. *Treatise of Geochemistry*, H.D. Holland and K.K. Turekian (eds.).
  - Smedley, P. L. and Kinniburgh, D. G., 2002. A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17, 517-568.
  - Stocklin J., 1968. Structural history and tectonics of Iran: a review. *American Association of Petroleum Geologists*, 52, 1229-125.

- U.S. Environmental Protection Agency, 2006. Drinking Water Standards and Health Advisories. EPA 822-R-06-013, Washington, DC, 18.
- Ungureanu, G., Santos, S., Boaventura, R. and Botelho, C., 2015. Arsenic and antimony in water and wastewater: Overview of removal techniques with special reference to latest advances in adsorption. *Journal of Environmental Management*, 151, 326-342.
- WHO, 2008. Guidelines for Drinking-water Quality. Third edition, Addenda.
- WHO, 2011. Guidelines for Drinking-water Quality, fourth edition, Geneva.
- [www.irimo.ir](http://www.irimo.ir)
- Yaghubpur, A. and Karimi, M., 1998. Gold and Arsenic mineralization associated with sedimentary rocks of Zarshuran mine, north of Takab, Iran. Paper presented at the International Congress of the Geological Society of Greece, 87-94.
- Yan, X-P., Kerrich, R., and Hendry, M.J., 2000. Distribution of arsenic (III), arsenic (V) and total inorganic arsenic in pore waters from a thick till and clay-rich aquitard sequential, Saskatchewan, Canada. *Geochimical Cosmochimical Acta*, 62(15), 2637-2648.