

## پهنه‌بندی و تعیین منشأ آلودگی منیزیم و فلزات سنگین آهن، روی و مس در آبخوانهای شمال و شمال غرب خوی (زورآباد) با استفاده از GIS

فریبرز خدادادی، عبدالناصر فضل‌نیا\* و حسین پیرخراطی

گروه زمین‌شناسی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

دریافت: 1392/2/1، پذیرش: 1393/2/28

### چکیده

بررسی 42 منبع آبی مختلف (شامل چشمه‌ها، قنات‌ها، چاه‌های بهره‌برداری و چاههای مشاهده‌ای) از آبهای زیرزمینی شمال و شمال غرب شهرستان خوی (زورآباد) در مجاورت مجموعه افیولیتی سرپانتینی شده، به سن کرتاسه بالایی، نشان داد که در برخی مناطق، این آبها به شدت آلوده شده‌اند. پهنه‌بندی و تعیین منشأ آلودگی منیزیم و فلزات سنگین آهن، روی و مس در آبهای زیرزمینی منطقه و ارتباط آن با افیولیت خوی، همراه با ترسیم نمودارها و نقشه‌های هم‌آلایش، مقایسه این نمونه‌ها با شاخصهای استاندارد WHO<sup>1</sup> و EPA<sup>2</sup> و استاندارد ملی نشان داد که مقادیر عنصر Mg در شمال دشت خوی از 57-1668 mg/l و در دشت زورآباد از 303-83 mg/l در تغییر است که غلظت بسیار زیادی را دارا می‌باشد. عنصر آهن صرف نظر از مقادیر بالای آن در چاههای پیزومتری که تا 183 mg/l نیز می‌رسد و ناشی از خوردگی لوله‌های جدار چاه است، دارای مقادیری بیش از حد مجاز شاخصهای استاندارد WHO و EPA و استاندارد ملی می‌باشد. مقدار میانگین عنصر آهن به ترتیب 23/96 mg/l و 4/50 mg/l برای دشت خوی و زورآباد محاسبه گردید. دامنه تغییرات عنصر مس به ترتیب 1/20 mg/l - 0/58 و 1/10 mg/l - 0/42 به ترتیب برای دشت خوی و زورآباد به دست آمد. عنصر مس در بعضی از نقاط نمونه‌برداری (یاروم قیه)، از شاخصهای استاندارد WHO و استاندارد ملی مقادیری بیشتر، ولی از شاخص EPA مقدار کمتری را داراست. عنصر روی به جز در یک مورد (روستای قرقلعه: 3/20 mg/l) مقدار کمتری از هر سه شاخص فوق دارد. با توجه به وجود کمپلکس افیولیتی خوی و سنگهای مافیک و اولترامافیک موجود در منطقه، منشأ مقادیر غیرمجاز آهن و منیزیم، مربوط به هوازدگی و آبشویی این دو فلز از کانیهای سنگ‌ساز (الیوین، پیروکسن‌ها، سرپانتین‌ها و ...) سنگهای فوق می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: فلزات سنگین، مجموعه افیولیتی خوی، آلودگی، زورآباد

### مقدمه

منگنز، روی و مس اشاره کرد. اصولاً یک توده سرپانتینی شامل کانیهای سرپانتین، آمفیبول، تالک، کلریت، مگنتیت و باقی‌مانده‌هایی از الیوین، پیروکسن و اسپینل است (Kil et al., 2010). اگر در چنین مناطقی، اقلیم سرد حاکم باشد، فعالیت کمپلکس‌های حلالی مانند کلرورها، فلوئورورها، کربنات‌ها، سولفیدها، سولفوسالت‌ها، ... می‌توانند در حین سرپانتینی شدن، کلریتی‌شدن و اپیدوتیتی‌شدن، مقادیر معتناهایی از عناصری مانند منیزیم و به‌طور فرعی آهن، مس و روی را وارد خاک و آبهای زیرزمینی نمایند. علاوه بر این خاکهای مناطق اطراف مجموعه‌های افیولیتی غنی از

فلزهای سنگین عناصری هستند که چگالی آنها بیشتر از 5 گرم بر سانتی‌متر مکعب است. فلزات سنگین از مهمترین آلاینده‌های سمی در اکوسیستم‌های آبی محسوب می‌شوند. محتوای عناصر شیمیایی موجود در آبها، بازتابی از شیمی سنگهاست که آب در درون یا روی آنها جریان دارد. این آلودگی‌ها می‌تواند نتیجه‌ای از آزادسازی عناصر فلزی سنگین در طی دگرسانی و هوازدگی سنگهای اولترامافیک و مافیک (مناطق افیولیتی) باشد. از جمله فلزات مهم و آلاینده در مناطق افیولیتی می‌توان به کروم، کبالت، نیکل، آهن، منیزیم،

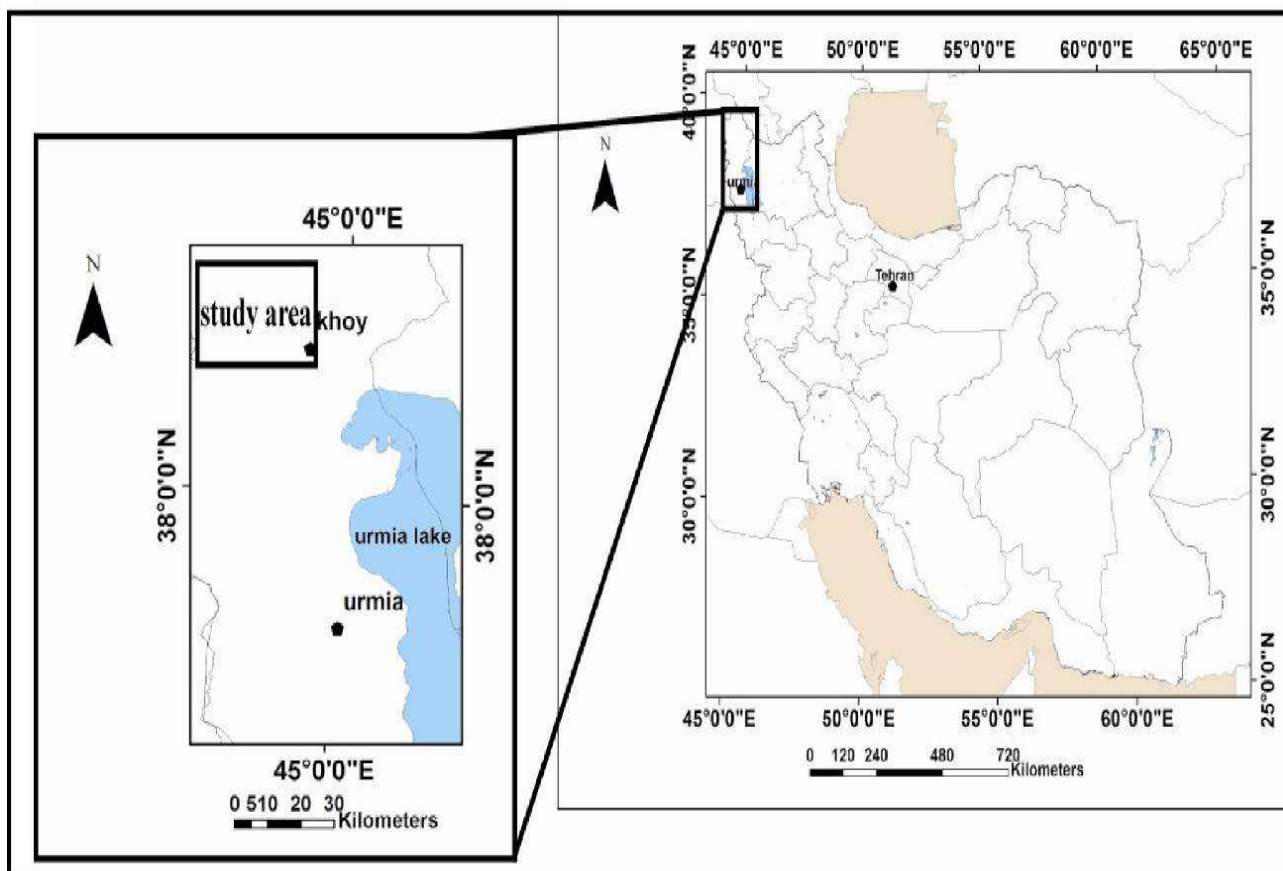
1. World Health Organization

2. Environmental Protection Agency

\*مسئول مکاتبات: a.fazlnia@urmia.ac.ir

منطقه احتمالاً می‌تواند پتانسیل بالایی از آلودگی با عناصر فلزی سنگین را نشان دهند. با توجه به سمی بودن و بیماری‌زا بودن عیارهای غیر مجاز این عناصر در آبهای زیرزمینی، در این پژوهش به بررسی بخشهای آلوده‌تر آبهای زیرزمینی منطقه اطراف خوی خواهیم پرداخت. یکی از ویژگیهای بارز خاکهای مناطق افیولیتی، داشتن MgO بالاست (Paul et al., 2008). ورود طولانی مدت فلزاتی (مانند Mg) در محیط زیست، غلظت فلزهای سمی را در جانوران افزایش داده و باعث بیماری و مرگ و میر آنها می‌شود، از طرف دیگر کمبود یک فلز سنگین ریزمغذی اصلی (مانند Zn و Cu) نیز باعث بیماری و مرگ و میر موجودات می‌شود. در مکانهای مشکوک به آلودگی فلزات سنگین، جرم، حالت، غلظت و میزان دسترس‌پذیری آنها، به‌دلیل احتمال ورود آنها به محیط آبی باید مشخص شود.

سرپانتین و کلریت هستند. این کانیهای ثانویه می‌توانند عیار عناصر یاد شده را در خاک افزایش دهند. جایگاه منطقه مورد مطالعه در پهنه ایران زمین نشان داده شده است (شکل 1). منطقه مورد مطالعه در شمال‌غرب ایران و در شمال و شمال-غرب (زورآباد) شهرستان خوی، در محدوده ورقه 1/100000 خوی (Radfar et al., 2005)، بین طولهای جغرافیایی 44' و 45° و عرضهای جغرافیایی 38° 30' و 38° 39' و (شکل 1) با میانگین ارتفاع 1145 متر در استان آذربایجان غربی واقع شده است. شهرستان خوی به عنوان مهم‌ترین مرکز جمعیتی منطقه محسوب می‌شود. بر اساس نقشه تکتونیکی ایران (Stöcklin and Nabavi, 1973) این منطقه بین بلوک البرز - آذربایجان در شمال‌شرق و صفحه عربی در جنوب‌غرب واقع شده است (Aghanabati, 2001). به‌دلیل مجاورت دشتهای شمال و شمال‌غرب شهرستان خوی با مجموعه سنگهای افیولیتی خوی (شکل 2)، خاکهای این



شکل 1. جایگاه منطقه شمال - شمال‌غرب خوی در پهنه ایران زمین

Fig. 1. Location of the study area (north-northwest Khoy) in Iran

## روش کار

## روش نمونه برداری و مطالعه

در این پژوهش، طی یک دوره 5 روزه از 42 منبع آبی شامل چشمه، قنات، چاه پیژومتری و چاههای در حال بهره‌برداری، نمونه‌برداری شد. برای نمونه‌برداری از ظروف پلی‌اتیلن 1/5 لیتری استفاده گردید. ابتدا ظرف توسط اسید شسته و سپس 3 مرتبه توسط نمونه آبی مورد نظر شست‌وشو داده شد، بعد از برداشت نمونه pH و دمای آب در محل، اندازه‌گیری شد، و سپس به هر کدام از نمونه‌های برداشتی بین 2 تا 5 میلی‌لیتر اسید نیتریک غلیظ اضافه شد (این عمل موجب می‌شود که فلزات توسط این ذرات جذب سطحی نشوند و رسوب‌گذاری نکنند) و با کاغذ تورنسل pH نمونه سنجیده شد تا میزان آن به 2 برسد. این عمل به منظور اطمینان از تثبیت نمونه‌های برداشت شده انجام گردید. سپس موقعیت جغرافیایی مکانهای نمونه‌برداری توسط GPS<sup>1</sup> تحت سیستم متریک ثبت گردید. نمونه‌های برداشت شده جهت تجزیه به آزمایشگاه شیمی تجزیه تحصیلات تکمیلی دانشگاه ارومیه ارسال شدند. کلیه مراحل نمونه‌برداری بر اساس دستورالعمل‌های استاندارد متد (SMEWW, 2010)<sup>2</sup> بوده است. سپس بیشینه غلظت آلاینده فلزات سنگین در آب آشامیدنی با EPA، WHO و استاندارد ملی (جدول 1)

مقایسه گردیدند. در این مطالعه، برای تجزیه شیمیایی فلزات سنگین، از دستگاه جذب اتمی کوره گرافیتی در حد ppb برای عناصر Cu، Mg، Fe و Zn استفاده شد (جدولهای 2 و 3). میزان فلزات سنگین موجود در نمونه‌های آب اسیدی شده (مقدار pH معادل 2)، با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتری جذب اتمی شعله‌ای مورد تجزیه قرار گرفتند. به منظور بالا بردن ضریب اطمینان تجزیه‌های صورت گرفته، هر نمونه آب دو مرتبه مورد تجزیه قرار گرفت و بعد از هر ده تجزیه، یک نمونه شاهد و دو نمونه استاندارد (1 mg/l و 2 mg/l) از فلزات آهن، روی، مس و منیزیم توسط جذب اتمی تجزیه شدند. بنابراین میزان میانگین هر نمونه آب، برای تفسیر مورد استفاده قرار گرفت. استانداردسازی محلول فلزات مورد بررسی توسط رقیق‌سازی و تهیه محلول استاندارد 1000mg/l فلزات مورد نظر با آب دوبار یونیزه شده<sup>3</sup> انجام گردید. همه اسیدها و معرف‌های استفاده شده دارای خلوص واکنش‌گری بودند. همچنین برای حصول اطمینان بیشتر، توسط آمونیوم پیرولیدین دی تیو کاربامات<sup>4</sup> و متیل ایزو بوتیل کتون<sup>5</sup>، در دکانتور، فاز فلز از فاز آبی استخراج و توسط دستگاه جذب اتمی مورد تجزیه قرار گرفت. تغلیظ‌سازی فلزات در سه مرحله، از 10، 25 و 50 برابر انجام شد.

جدول 1. بیشینه غلظت آلاینده فلزات سنگین در آب آشامیدنی (EPA، WHO و استاندارد ملی) (EPA، 1999؛ Esmaili Sari، 2001؛ WHO، 2006؛ Kar Amoz and Kerachiyani، 2007)

**Table 1.** Maximum concentrations of heavy metals in drinking water (EPA، WHO and national standards) (EPA، 1999؛ Esmaili Sari، 2001؛ WHO، 2006؛ Kar Amoz and Kerachiyani، 2007).

Element	national standard (mg/l)	EPA(mg/l)	WHO( mg/l)
Fe	1	0.3	0.3
Mg	150	50	50
Cu	1	1.3	1
Zn	15	5	3

## عنصر آهن

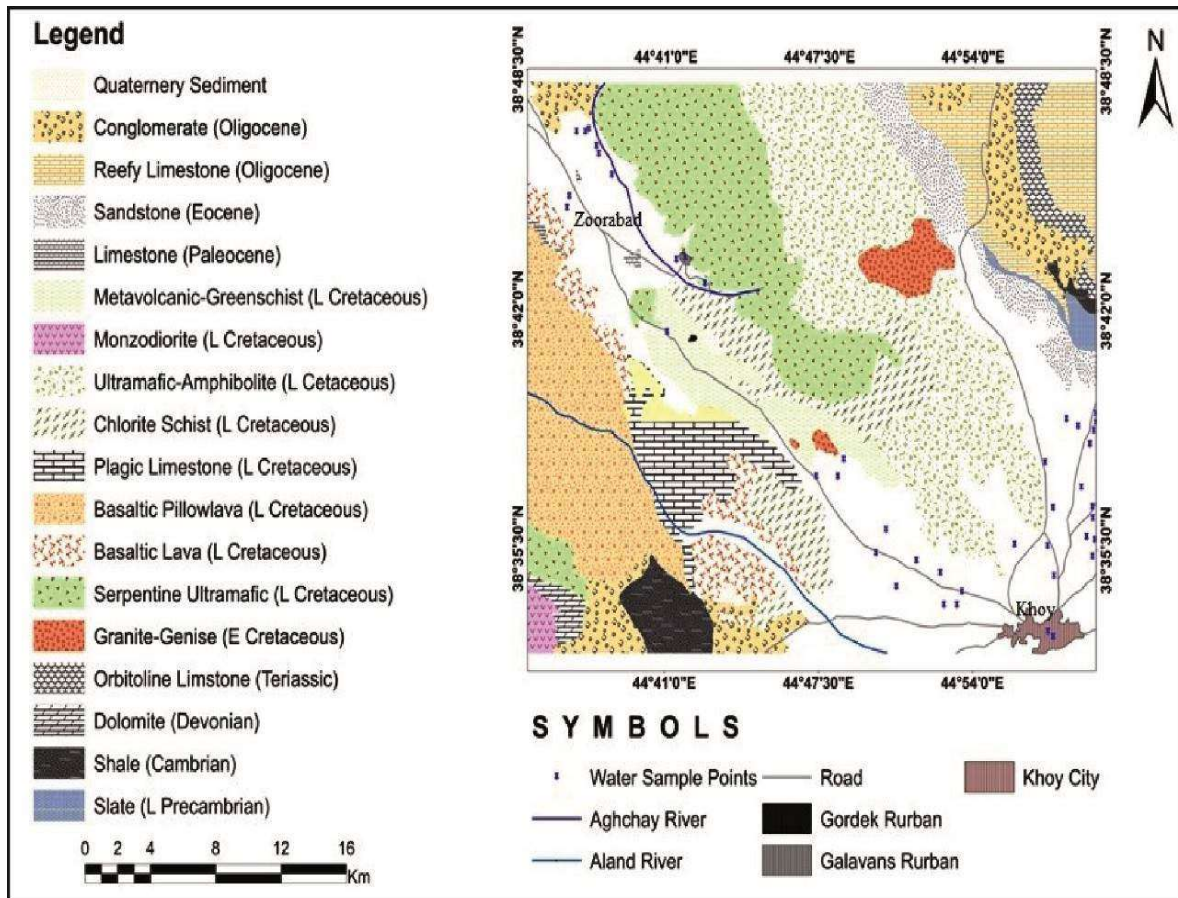
بعد از منیزیم عنصر آهن دارای بیشترین غلظت است. به‌علت این‌که جدار چاهها از لوله‌های فلزی آهنی ساخته شده است و به مرور زمان دچار خوردگی شده‌اند، نمونه‌های برداشت شده از چاههای پایش سطح آب زیرزمینی، میزان آهن تا ppm 180 آلودگی را نشان می‌دهد (شکل 5).

## بحث و بررسی

نقشه‌های هم‌غلظت (شکل‌های 3 و 4) عناصر مورد مطالعه، توسط نرم‌افزار Arc GIS ترسیم شدند. همان‌طور که در نقشه‌ها و نمودارهای شکل‌های 3 و 4 مشخص است، غلظت برخی عناصر در بعضی از نقاط بیشتر از حد مجاز آب آشامیدنی می‌باشند. از جمله این عناصر می‌توان به Fe و Mg اشاره کرد.

1. Global Positioning System  
2. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater  
3. Dionized

4. APDC  
5. MIBK



شکل 2. نقشه زمین‌شناسی خوی و زورآباد (بر اساس برگه زمین‌شناسی 1/100000 خوی (Radfar et al., 2005)) همراه با نقاط نمونه‌برداری آب

Fig. 2. Geological map of Khoy and Zoorabad (based on the Khoy geological sheet 1:100,000; Radfar et al., 2005) along with water sampling points

جدول 2. مقادیر غلظت فلزات مورد بررسی در نمونه‌های آب دشت زورآباد (غلظت عناصر بر حسب ppm)

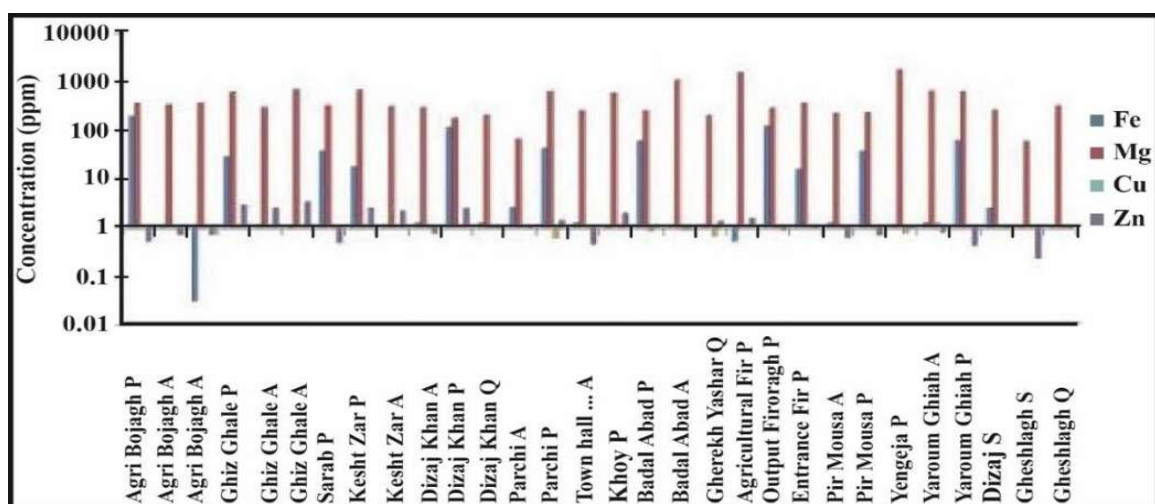
Table 2. The concentrations of heavy metals in water samples from the plain Zurabad (concentrations are in ppm)

Location	Type of sampling	Zn	Cu	Mg	Fe	Y	X
Gerdik	Water fountain	2.5	1.04	260	0.8	4282402	472561
Galavans dam	Aqueduct	1.98	0.9	283	1	4286131	473672
Galavans	Water fountain	1.5	1	303	1.1	4284280	474815
Galavans	Water fountain of dam	1.22	1.09	275	1.1	4286033	473132
Galdour	Piezometer	2.8	0.42	1.3	18	4290280	469178
Ghinar Bala	Aqueduct	1.51	1.06	83	1.1	4291742	468244
Ghinar Bala	Piezometer	0.92	0.98	215	1.2	4291278	467554
Ghinar Bala	Well in operation	0.87	0.55	130	1	4291348	468389
Ghinar Pain	Piezometer	1.6	1	301	24	4293299	380155
Ghinar Pain	Aqueduct	0.92	1	155	0.92	4292571	467772
Mamash Khan	Water fountain	1.6	1.1	196	0.67	4289568	380807
Mamash Khan	Piezometer	1.3	0.7	121	3.2	4289915	379895

جدول 3. مقادیر غلظت فلزات مورد بررسی در نمونه‌های آب دشت شمالی خوی (غلظت عناصر بر حسب ppm)

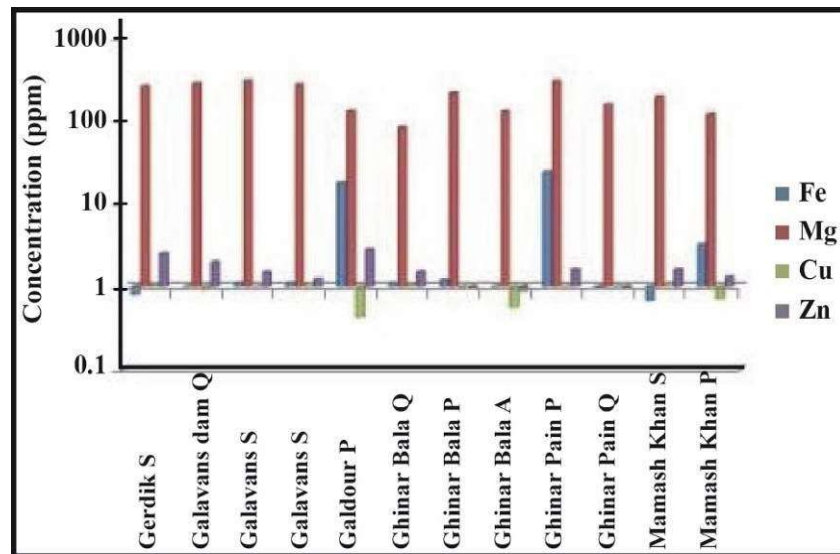
Table 3. Concentration of some metals in water samples investigated in northern plain of Khoy (concentrations are in ppm)

Location	Type of sampling	Zn	Cu	Mg	Fe	Y	X
Agri Bojagh	Piezometer	0.5	1.1	336	183	4276762	498467
Agri Bojagh	Well in operation	0.7	1	320	1.1	4277668	497748
Agri Bojagh	Well in operation	0.7	1	341	0.03	4278016	497038
Ghiz Ghale	Piezometer	2.8	0.9	587	27	4277441	499301
Ghiz Ghale	Well in operation	2.4	1.02	283	1.1	4277855	488904
Ghiz Ghale	Well in operation	3.2	10.2	658	0.9	4278280	499048
Sarab	Piezometer	0.47	0.9	309	36	4273043	498652
Kesht Zar	Piezometer	2.4	1.1	633	17	4271955	499764
Kesht Zar	Well in operation	1.2	1.06	298	1.1	4271117	500433
Dizaj Khan	Well in operation	0.74	0.96	280	1.2	4273559	496220
Dizaj Khan	Piezometer	2.38	1.1	169	109	4274599	497955
Dizaj Khan	Aqueduct	0.9	0.94	193	1.2	4275842	495722
Parchi	Well in operation	0.96	1.05	63	2.5	4273613	498627
Parchi	Piezometer	1.36	0.58	605	41	4272112	498271
Town hall of Khoy	Well in operation	0.44	1	245	1.2	4267112	478808
Khoy	Piezometer	1.9	1.03	563	0.9	4267357	495892
Badal Abad	Piezometer	1.08	0.81	242	58	4270146	496273
Badal Abad	Well in operation	0.87	0.86	1030	1.1	4271650	495877
Gherekh Yashar	Aqueduct	1.3	0.64	190	1.1	4271674	493385
Agricultural land of Firoragh	Piezometer	1.5	1.05	1463	0.5	4270920	487837
Output in Firoragh	Piezometer	0.86	0.9	277	116	4271290	485365
Entrance of Firoragh	Piezometer	0.98	0.98	342	15	4269609	486613
Pir Mousa	Well in operation	0.6	0.9	213	1.2	4270289	489313
Pir Mousa	Piezometer	0.68	0.96	221	36	4269351	490625
Yengeja	Piezometer	0.92	0.74	1668	1.1	4272475	485974
Yaroum Ghiah	Well in operation	0.78	1.2	616	1.2	4268692	490330
Yaroum Ghiah	Piezometer	0.42	1	603	59	4268693	489524
Dizaj	Water fountain	0.95	1.03	248	2.4	4275141	481702
Gheshlagh	Water fountain	0.23	1.04	57	1	4276008	483392
Gheshlagh	Aqueduct	0.95	1	305	1	4275133	483028



شکل 3. نمودار لگاریتمی میزان عناصر آهن، منیزیم، مس و روی در شمال خوی (بر حسب ppm) (p: چاه پیزومتری، A: چاه کشاورزی، Q: قنات و S: چشمه)

Fig. 3. Logarithmic plot of iron, magnesium, zinc, and copper in the north Khoy (in ppm) (p: piezometric well, A: agriculture well, Q: Aqueduct, and S: water fountain)



شکل 4. نمودار لگاریتمی میزان عناصر آهن، منیزیم، مس و روی در شمال غرب خوی (زورآباد) (بر حسب ppm)

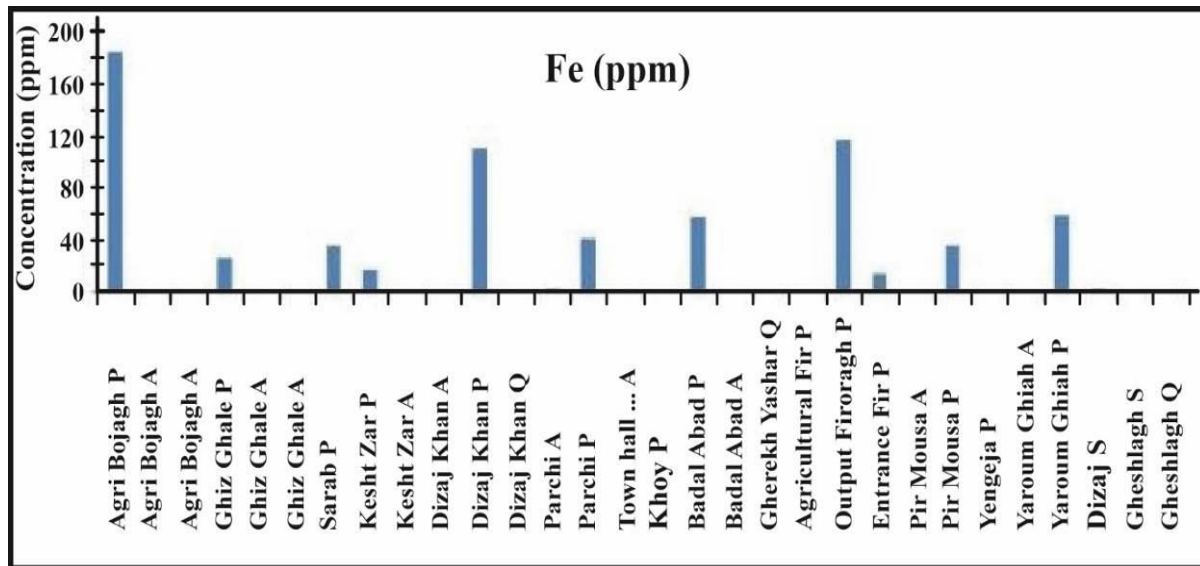
**Fig. 4.** Logarithmic plot of the concentrations of iron, magnesium, copper, and zinc in the northwest Khoy (Zourabad area) (in ppm)

زیرسطحی، مانند آب برخی چاهها، دارای آهن فروری محلول است. بشر در روند تکاملی خود از فراوانی آهن در پوسته بهره‌مند شده و آهن جزء اصلی هموگلوبین خون شده است. آهن یکی از اجزای آنزیم‌های درگیر در متابولیسم انرژی است و کمبود این عنصر در بدن، مقاومت در مقابل عفونت را کاهش داده، منجر به کم‌خونی می‌شود. علی‌رغم فواید این عنصر، وجود آهن اضافی باعث ایجاد رسوباتی می‌شود که رگهای خون را مسدود کرده و خطر بیماریهای قلبی را افزایش می‌دهد (Altman, 1992).

#### عنصر منیزیم

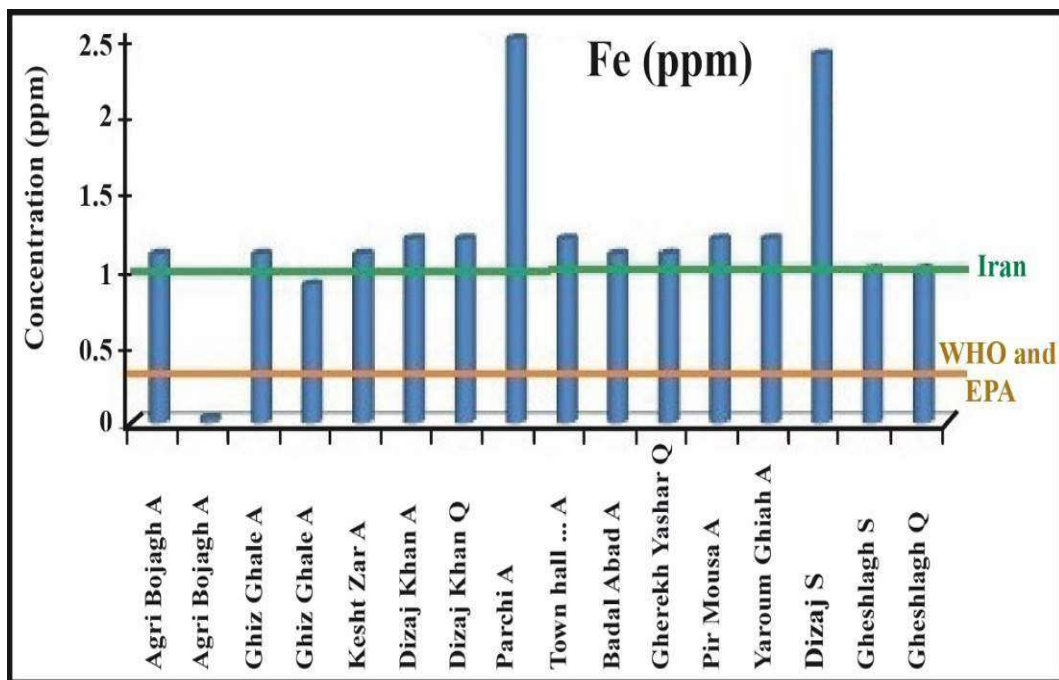
در منطقه مورد مطالعه عنصر منیزیم دارای مقادیر بسیار بالایی بوده که از شاخصهای استاندارد ملی، WHO و EPA بیشتر است. بیشترین مقدار منیزیم مربوط به چاههای پیژومتری روستای ینگجه و اراضی فیرورق در شمال دشت خوی می‌باشد (شکل 8). این عنصر تا 1700 ppm آلودگی را نشان می‌دهند. میزان منیزیم در نمونه‌های برداشت شده از منابع آبی مختلف از روند خاصی تبعیت نمی‌کند. در دشت زورآباد بیشترین مقدار منیزیم مربوط به روستای گلوانس، روستای قینر و پایین دست روستای گردیک می‌باشد. این میزان در این روستاها تا 300 ppm آلودگی را نشان می‌دهند (شکل 9).

در نمونه‌های برداشت شده از سایر منابع آبی در شمال دشت خوی، تمامی نمونه‌های، به جز یک حلقه چاه کشاورزی در حاشیه روستای اگری بوجاق، میزان آلودگی تا 2/5 ppm را بر اساس شاخصهای WHO (WHO, 2006) و EPA (EPA, 2006) نشان می‌دهند (شکل 6). این مقدار بیشترین میزان آهن در این منطقه است که مربوط به روستای پارچی و دیزج هستند. میزان عنصر آهن در دشت زورآباد، صرف نظر از چاههای پیژومتری موجود (برای مثال در روستای گلدور تا 18000 ppb آلودگی را نشان می‌دهند)، واقع در شمال غرب شهرستان خوی بالا بوده و مقدار آن تا 1050 ppb نیز می‌رسد (شکل 7). میزان بالای آهن در منطقه زورآباد نشان‌دهنده فرسایش و هوازدگی وسیع سنگهای اولترامافیک در قسمت شرقی دشت زورآباد و گدازه‌های بازالتی و لاوهای بالشی در قسمت غربی این دشت می‌باشند. به‌طور کلی هنگامی که کانیهای آهن‌دار دچار هوازدگی شوند، در صورتی که آهن موجود در آن فرو باشد به‌صورت محلول منتقل می‌شود، اگر در حالت فریک باشد به‌صورت کانی گوئیت رسوب می‌کند (Kalin, 2007). بنابراین در محیطهای غنی از اکسیژن سطح زمین، در اثر هوازدگی کانیهای آهن‌دار، تشکیل رخنمونهای زرد رنگ غنی از اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن فریک را می‌دهند. این مواد در منطقه مورد مطالعه از فراوانی بالایی برخوردارند. در مقابل محلولهای احیاء کننده



شکل 5. نمودار میزان عنصر آهن در شمال خوی (بر حسب ppm)

Fig. 5. Concentration diagram of iron in the north Khoy (in ppm)



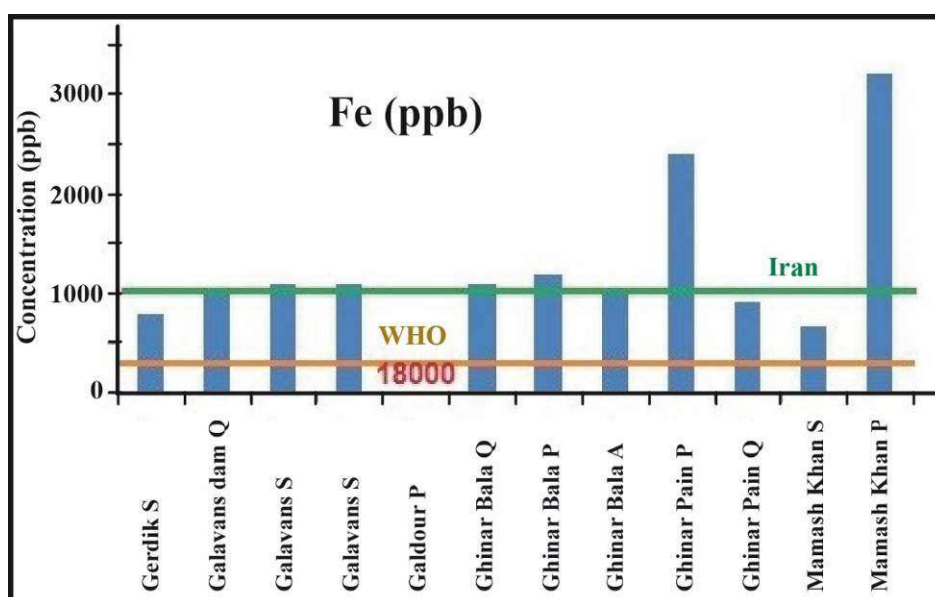
شکل 6. نمودار میزان عنصر آهن در شمال خوی (بر حسب ppm) (با حذف چاههای پیزومتری (P))

Fig. 6. Concentration diagram of iron in the north Khoy (in ppm) (by removing the piezometric wells P)

برای فعال کردن آنزیم‌ها و تسهیل واکنشهای سنتز پروتئین توسط انسان مصرف می‌شود (Itokavva and Durlach, 1988). کمبود این عنصر در بدن منجر به کاهش رشد و مشکلات رفتاری می‌شود. همچنین منیزیم به عنوان جزء

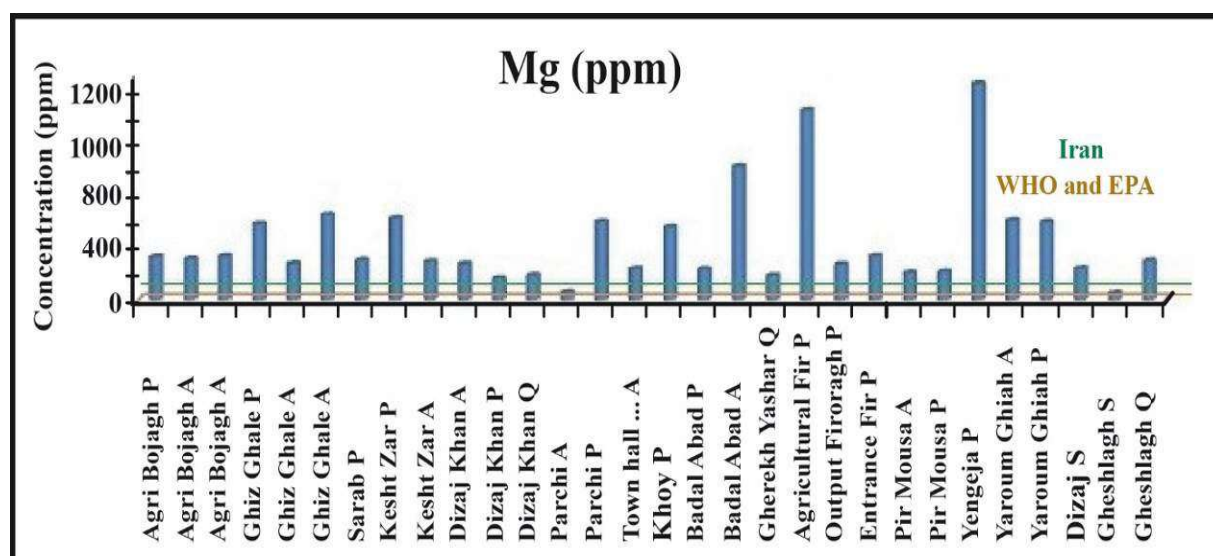
الیومین یک کانی رایج در سنگهای اولترامافیک است. منیزیم می‌تواند از کانیهای آزبستی که در سنگهای اولترامافیک دگرسان شده یافت می‌شوند تولید گردد، همچنین منیزیم می‌تواند در اثر هوازدگی بازالت‌ها شسته شده و وارد خاک و آب شود. منیزیم برای حیات عنصری ضروری است و عمدتاً

اساسی تشکیل‌دهنده کلروفیل برای رشد گیاهان حایز اهمیت است.



شکل 7. نمودار میزان عنصر آهن در شمال غرب خوی (زورآباد) (بر حسب ppb)

Fig. 7. Concentration diagram of iron in the northwest Khoy (Zourabad area) (in ppb)



شکل 8. نمودار میزان عنصر منیزیم در شمال خوی (بر حسب ppm)

Fig. 8. Concentration diagram of magnesium in the north Khoy (in ppm)

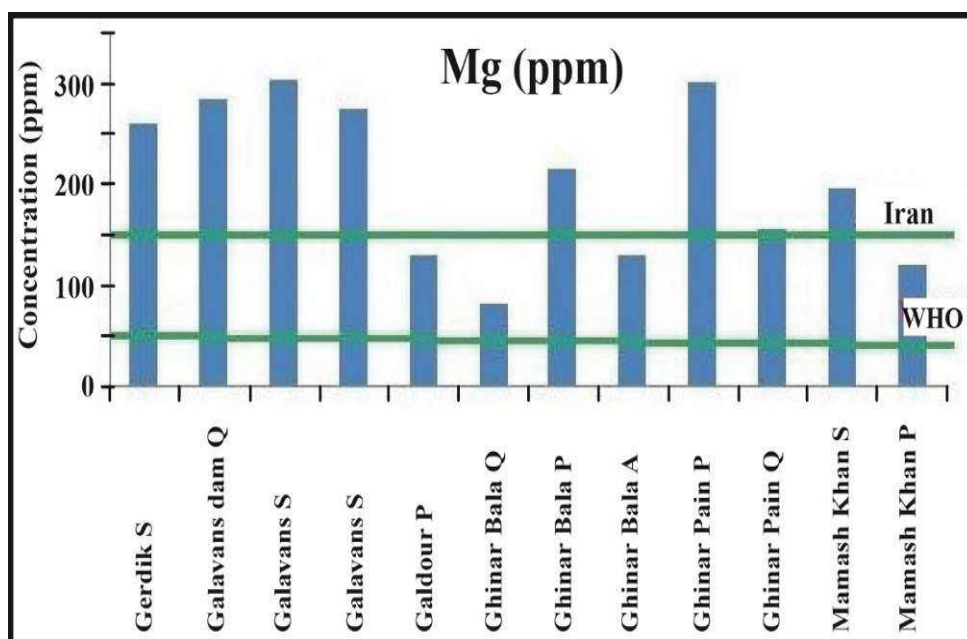
#### عنصر مس

مقدار آن برای مصارف شرب تقریباً عادی بوده و به میزان شاخص EPA که برابر 1/3 ppm می‌باشد، نمی‌رسد. همچنین این عنصر برای گیاهان و حیوانات ضروری به نظر می‌رسد (Perk, 2007). کمترین میزان مس (0/4 ppm) مربوط به

میزان عنصر مس از نظر EPA هیچ‌گونه آلودگی را نشان نمی‌دهد، ولی بر اساس شاخص استاندارد ملی و WHO، کمی آلودگی نشان می‌دهد (شکل‌های 10 و 11). با توجه به این که مس یک عنصر ضروری برای سوخت و ساز و رشد و نمو است،

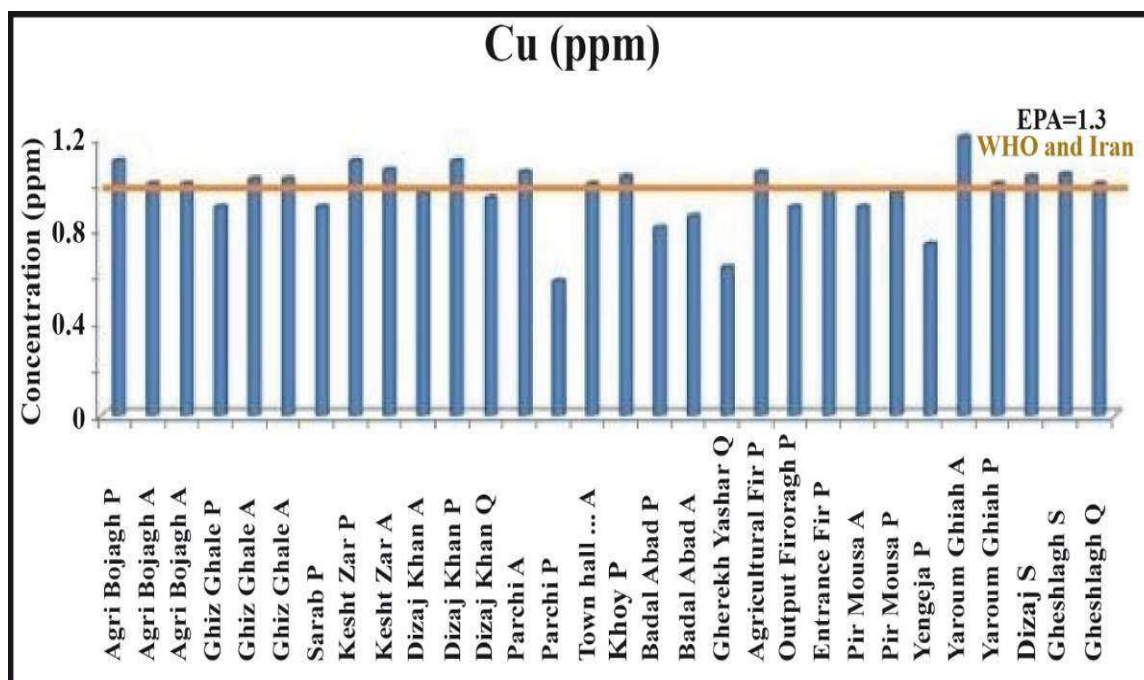


روستای گلدور و بیشترین مقدار آن (1/2 ppm) مربوط به روستای یاریم قیه می‌باشد (شکل 10).



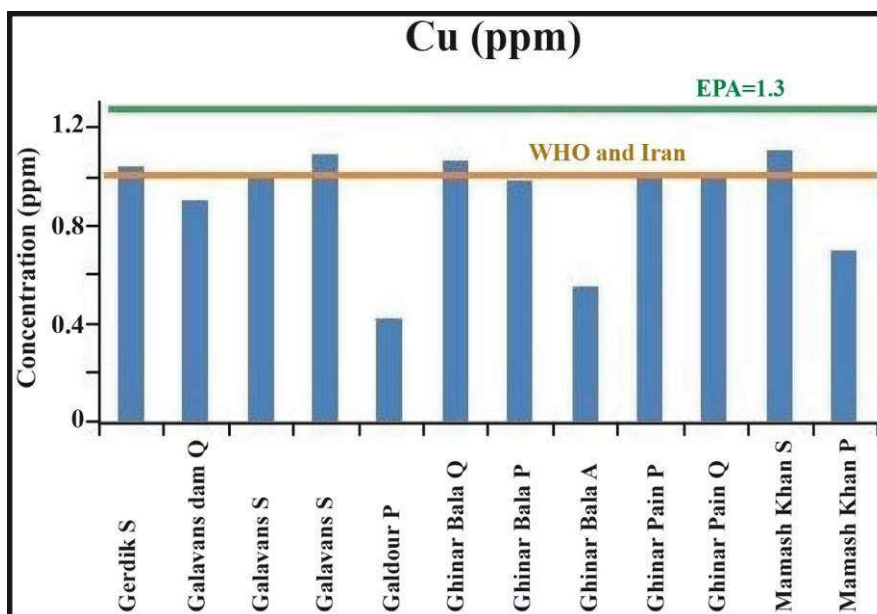
شکل 9. نمودار میزان عنصر منیزیم در شمال غرب خوی (زورآباد) (بر حسب ppm)

Fig. 9. Concentration diagram of magnesium in the northwest Khoy (Zourabad area) (in ppm)



شکل 10. نمودار میزان عنصر مس در شمال خوی (بر حسب ppm)

Fig. 10. Concentration diagram of copper in the north Khoy (in ppm)



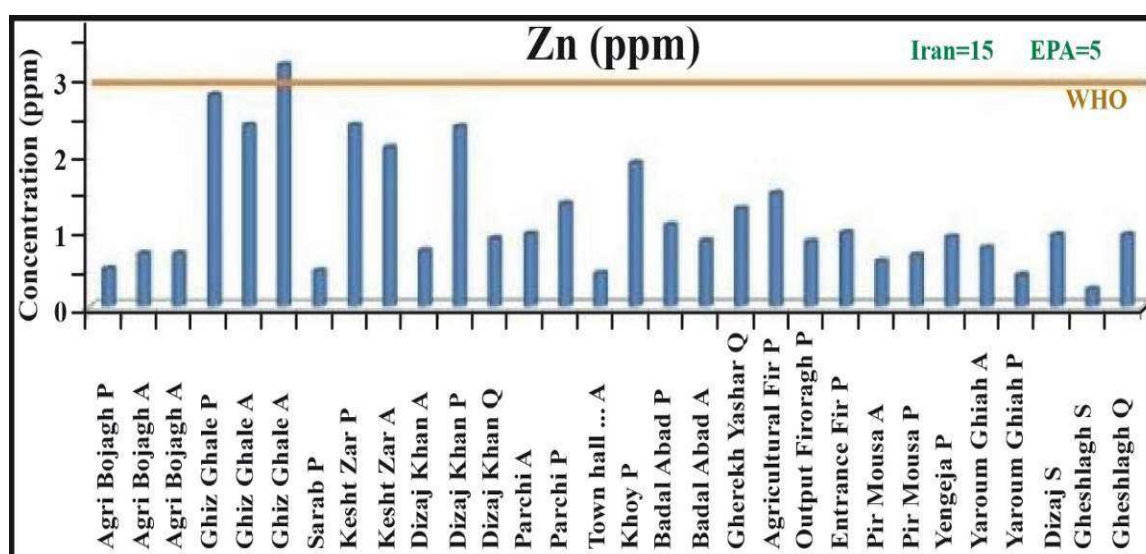
شکل 11. نمودار میزان عنصر مس در شمال غرب خوی (زورآباد) (بر حسب ppm)

Fig. 11. Concentration diagram of copper in the northwest Khoi (Zourabad area) (in ppm)

#### عنصر روی

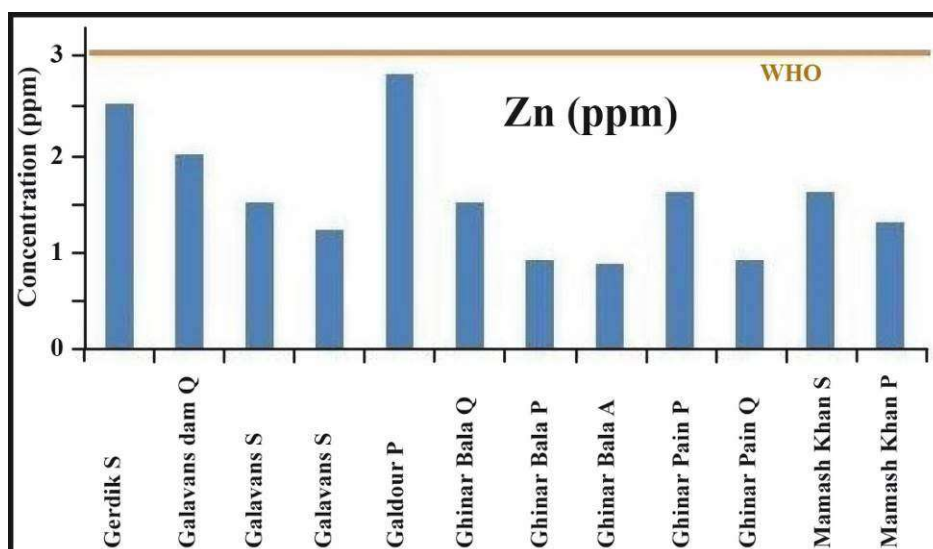
غلظت عنصر روی تنها در روستای قرقلعه بیشتر از شاخص WHO بوده و در دیگر نقاط هیچ‌گونه غلظت غیر مجازی مشاهده نمی‌شود (شکل‌های 12 و 13). در مجموع بر اساس سه شاخص موجود، تمام نقاط نمونه‌برداری شده هیچ‌گونه آلودگی را نشان نمی‌دهند. روی در بدن انسان، در غلظت بالا، در پروستات، استخوان، عضله و کبد پیدا شده است

(Koplan, 1999 ;Nordberg et al., 1985). نیم‌عمر روی باقی‌مانده در بدن انسان، یک سال است (Bryan et al., 1999). روی عنصری حیاتی برای تمامی ارگانیسم‌های زنده است و برای سنتز DNA<sup>1</sup> ضروری می‌باشد (Koplan, 1999). بعضی از عوارض نامطلوب آن عبارتند از مسمومیت، تب، تهوع، استفراغ.



شکل 12. نمودار میزان عنصر روی در شمال خوی (بر حسب ppm)

Fig. 12. Concentration diagram of zinc in the north Khoi (in ppm)



شکل 13. نمودار میزان عنصر روی در شمال غرب خوی (زورآباد) (بر حسب ppm)

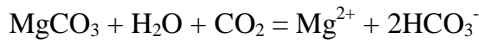
Fig. 13. Concentration diagram of zinc in the northwest Khoy (Zourabad area) (in ppm)

#### فلزات سنگین و منشأ آنها

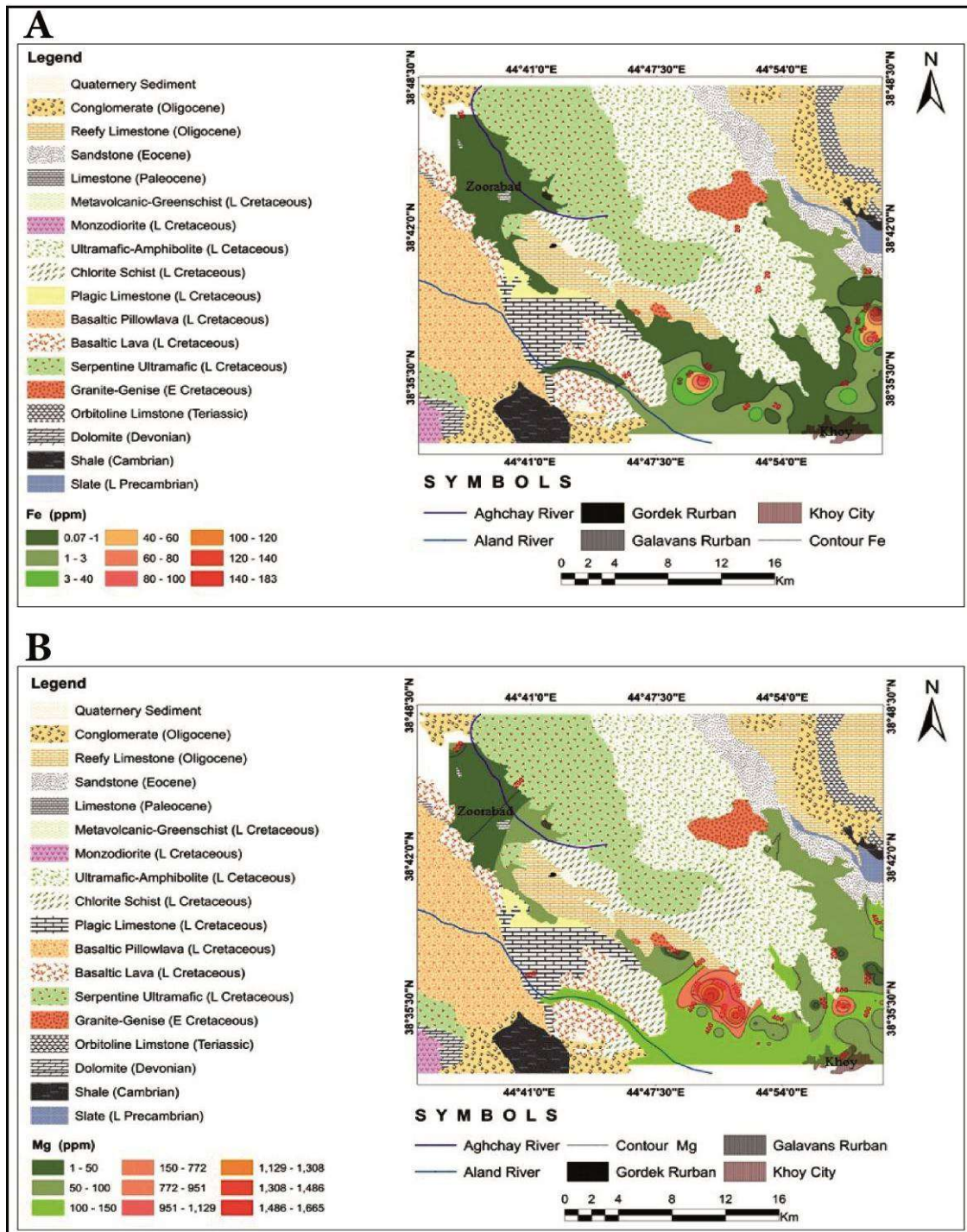
در شمال و شمال غرب دشت خوی مقادیر بسیار زیادی از عناصر آهن (شکل 14-A) و منیزیم (شکل 14-B) در آبهای زیرزمینی وجود دارد و مقادیر عناصر مس (شکل 15-A) و روی (شکل 15-B) در حد طبیعی می‌باشد. منشأ آهن و منیزیم در آبهای زیرزمینی منطقه مورد مطالعه سنگهای مافیک و اولترامافیک موجود در کمپلکس افیولیتی خوی است. در اثر هوازدگی سنگهای آذرین مافیک و اولترامافیک مانند پریدوتیت، الیوین بازالت، گابرو و پیلولاوا و تشکیل خاک، غلظتهای بالایی از عناصر Mg و Fe به خاک منتقل شده است. این فلزها در کانیهای تشکیل دهنده سنگهای آذرین فوق و معادلهای دگرگونی آنها (به‌طور عمده سرپانتینیت: دما و فشار پایین دگرگونی) حضور دارند. خاکهای سرپانتینی در نتیجه هوازدگی پریدوتیت‌ها و سرپانتینیت‌ها ایجاد می‌شوند. الیوین و پیروکسن و کانی ثانویه سرپانتین، کانیهای معمول در سنگهای اولترامافیک هستند. این کانیها در خاکهای با زه‌کشی خوب بسیار ناپایدارند، زیرا با عبور آب از میان این خاکها هوازده و شسته می‌شوند (Kierczak et al., 2007). الیوین فرومنیزین از سیلیکون تتراهدرال و یونهای  $Mg^{2+}$  و  $Fe^{2+}$  تشکیل شده است. الیوین در محیط اسیدی حل شده و جابه‌جایی یونی  $Mg^{2+}$  و  $Fe^{2+}$  و حمل این یونها (منیزیم به مقدار کمتر) باعث هوازدگی آن می‌شود. الیوین با از دست دادن کاتیونهای مافیک، دارای

ساختمان ضعیف‌تر شده و سیلیکون بیشتری را از دست می‌دهد. اگر مقدار کافی از یونهای  $Mg^{2+}$  و  $Fe^{3+}$  با سیلیکون و اکسیژن ترکیب شوند، سیلیکون وارد به خاک، اسید سیلیسیک ( $H_4SiO_4$ )، یا فرمهای اسمکتیت منیزیم یا آهن (کانی رسی) را می‌سازد (Alexander et al., 2007). شست‌وشوی سریع خاکهای سرپانتینی ممکن است باعث تهی‌سازی یونهای  $Fe^{3+}$  و  $Mg^{2+}$  در خاک و آزادسازی سیلیکون و در نتیجه مصرف آن، تولید کانیهای اسمکتیت شود. پیروکسن‌ها که چندین نوع هستند، بیشتر از الیوین پایدار می‌مانند (Alexander et al., 2007). ارتوپروکسن‌ها  $(Mg,Fe)SiO_3$ ، در سیستم ارتورومبیک متبلور هستند. ارتوپروکسن‌ها در طول هوازدگی به ترکیبات تالک و اسمکتیت تجزیه می‌شوند. پیروکسن‌ها شامل یون  $Ca^{2+}$  (که نسبت به یونهای  $Fe^{3+}$  و  $Mg^{2+}$  بزرگ‌تر است) بین زنجیره بلورین در سیستم مونوکلینیک هستند. بنابراین آنها کلینوپروکسن  $(Ca,Mg,Fe)SiO_3$  نامیده می‌شوند. کلینوپروکسن‌ها معمولاً فراوانی کمتری نسبت به ارتوپروکسن‌ها در سنگهای اولترامافیک دارند. کانیهای سرپانتین  $(Mg_3Si_2O_5(OH)_4)$  از صفحات متناوب تتراهدرال سیلیکون و اکتاهدرال منیزیم تشکیل شده‌اند. کرومیت  $(FeCr_2O_4)$ ، یک کانی فرعی اما مهم در پریدوتیت‌هاست. همچنین مگنتیت  $(FeFe_2O_4)$  که خود نوعی از کانیهای اسپینلی است، در طی سرپانتینی شدن پریدوتیت تشکیل

منیزیت ( $MgCO_3$ ) در مواد مادر بعضی از خاکهای سرپانتینی وجود دارد. اما در خاکهای اسیدی بسیار مستعد هوازدگی است (طبق رابطه زیر).

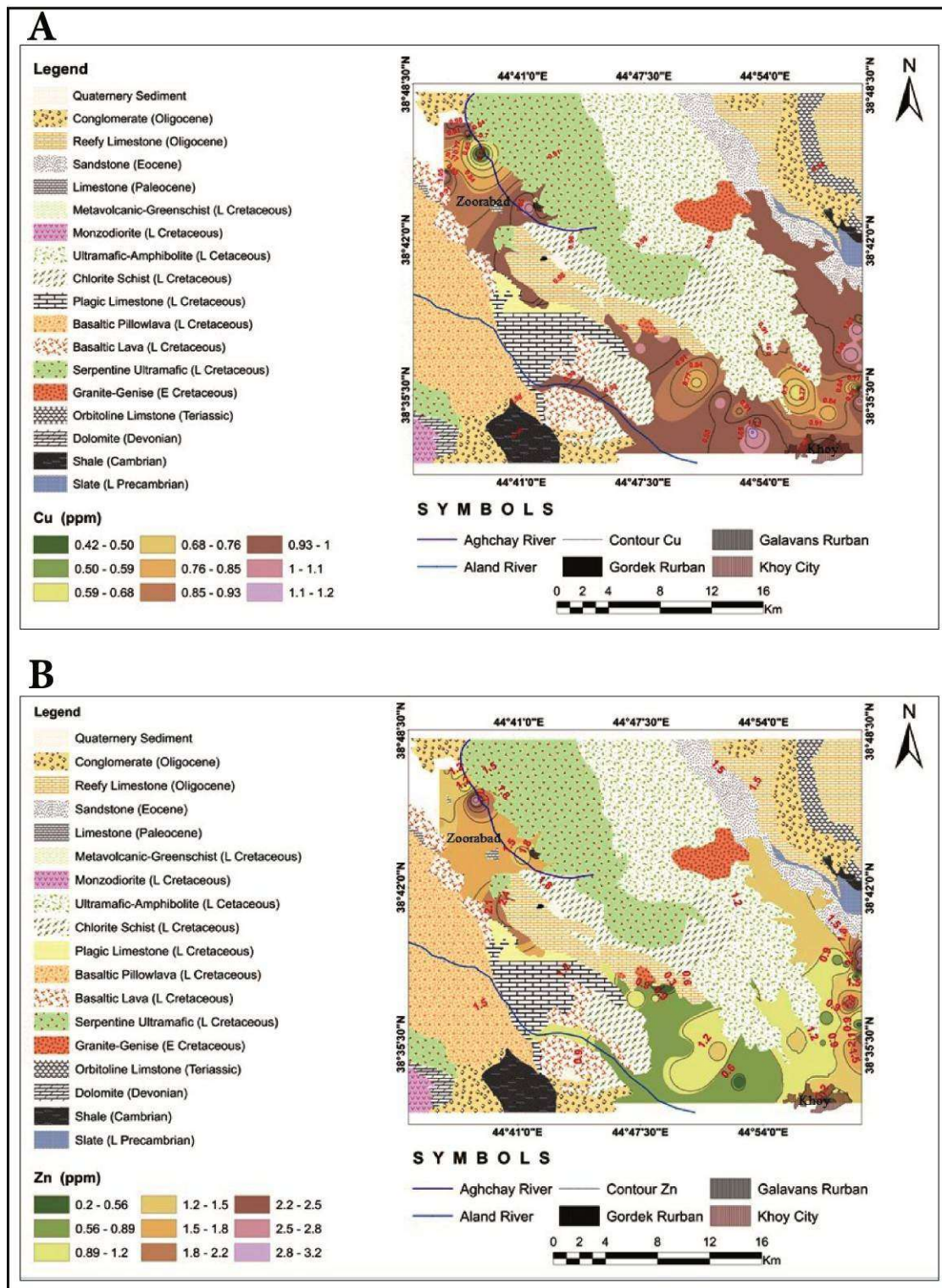


می‌شود. هر دو کانی در مقایسه با الیوین و پیروکسن‌ها پایدارترند. با این‌که این دو کانی دارای ترکیبات آهن هستند، اما در محیط‌های اکسیداسیون چندان مستعد هوازدگی نیستند و در محیط‌های احیا نیز پایداری بیشتری دارند.



شکل 14. نقشه‌های هم‌میزان تمرکز عناصر (بر حسب ppm). A: آهن، B: منیزیم

Fig. 14. Co-amount maps of element concentrations (in ppm). A: Iron, B: Magnesium



شکل 15. نقشه‌های هم‌میزان عناصر (بر حسب ppm). A: مس، B: روی

Fig. 15. Co-amount maps of element concentrations (in ppm). A: Copper, B: Zinc

به غیر از روستای قزقلعه، بر اساس هر سه شاخص EPA، WHO و استاندارد ملی کمتر از حد مجاز است. کربناته بودن غالب سنگ مخزن و وجود مقادیر بالایی از اکسیدهای آهن و منگنز به دلیل نقش جذب‌کنندگی آنها در خاک منطقه می‌تواند دلیلی بر تمرکز کمتر این فلزات در آب باشد. با توجه به نقشه زمین‌شناسی، وجود کمپلکس افیولیتی خوی که شامل سنگهای مافیک (گدازه‌های بازالتی و پیلولاواها) تا اولترامافیک (شامل پریدوتیت به طور عمده هارزورژیت و دونیت و سرپانتینیت) می‌باشد، منشأ عناصر آهن و منیزیم در آبهای زیرزمینی هستند. این سنگها در منطقه مورد بررسی، هوازگی و آب‌شویی را تحمل کرده و باعث آزادسازی دو عنصر فوق از سازندهای موردنظر می‌شود.

#### قدردانی

بدین‌وسیله از پروفسور خلیل فرهادی که شرایط لازم برای انجام آزمایشهای مختلف را در گروه شیمی دانشگاه ارومیه برای نویسندگان فراهم نمودند تشکر می‌شود. از سردبیر محترم مجله زمین‌شناسی اقتصادی جناب آقای پروفسور محمدحسن کریم‌پور و داوران محترم این مقاله به‌واسطه کمکهای بی‌دریغ‌شان تشکر می‌شود. از معاونت محترم پژوهشی دانشگاه ارومیه که مساعدتهای لازم را برای این تحقیق مبذول داشتند، تشکر می‌گردد.

طبق رابطه تجربی (تقسیم‌بندی بر اساس Kierczak et al., 2007)، بر اساس دما و مقدار بارش، منطقه مورد مطالعه با متوسط ضریب خشکی 12/48، در رده اقلیم نیمه خشک - سرد با ضریب خشکی بین 10 تا 19/9 قرار دارد (داده‌های اداره هواشناسی خوی). در این شرایط آب و هوایی، تغییرات دمایی، باعث هوازگی و شست‌وشو در خاکهای سرپانتینی می‌شود و متعاقباً می‌تواند مقدار زیادی منیزیم را بزدايد (Kierczak et al., 2007). هوازگی و شست‌وشوی خاکهای سرپانتینی منیزیم را سریعاً آزاد و تمرکز منیزیم در خاک را کاهش و آن را در آب افزایش می‌دهد (Lee et al., 2004). دیگر فلزات به‌طور بسیار وسیع می‌توانند توسط گیاهان انباشته شوند (مانند نیکل). عناصری مانند آلومینیم، کروم و آهن نیز به مقدار بسیار کمتری نسبت به منیزیم شسته می‌شوند.

#### نتیجه‌گیری

بر اساس نمودارها و نقشه‌های هم‌آلایش عناصر آهن، منیزیم، روی و مس مشخص شد که غلظت عناصر Fe و Mg در شمال و شمال‌غرب دشت خوی زیادتر از حد مجاز آب آشامیدنی می‌باشند. در بعضی از نقاط نمونه‌برداری شده، غلظتهای Cu و Zn بیشتر از حد مجاز WHO می‌باشند. اما میزان عنصر مس بر اساس شاخص EPA کمتر از حد مجاز بوده و عنصر روی،

#### References

- Aghanabati, A., 2001. Geology of Iran. Geological Survey of Iran, Tehran, 708 pp.
- Alexander, E.B., Coleman, R.G., Keeler-Wolf, T. and Harrison, S., 2007. Serpentine Geocology of Western North America, Geology, Soils, and Vegetation. Oxford University Press, London, United Kingdom, 512 pp.
- Altman, L.K., 1992. High levels of iron are tied increased risk of heart disease. The New York Times, sept.8.
- <http://www.nytimes.com/1992/09/08/us/high-level-of-iron-tied-to-heart-risk.html>.
- Bryan, B., Timothy, C. and Marrs, T.S., 1999. General and Applied Toxicology. John-Wiley, Boston, USA, 3940 pp.
- EPA, 1999. U.S. Environmental Protection Agency, Standard Method (EPA). American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, USA, 2671 pp.
- Esmaili Sari, A., 2001. Health and environmental emissions standards. Tarbiat Modares University, Tehran, 798 pp.
- Itokavva, Y. and Durlach, J., 1988. Magnesium in health and disease. John Libby & Company, London, 432 pp.
- Kalin, B. (translated by Abedini, M.), 2007. Environmental Chemistry. University Publication Center, Tehran, 464 pp.
- Kar Amoz, M. and Kerachian, R. 2007. Planning and quality management of water resources. Amir Kabir Technology University, Tehran, 44 pp.
- Kierczak, J., Neel, C., Bril, H. and Puziewicz, J., 2007. Effect of mineralogy and pedoclimatic variations on Ni and Cr distribution in

- serpentine soils under temperate climate. *Geoderma*, 142(2): 165–177.
- Kil, Y., Lee, S.H., Park, M.H. and Wendlandt, R.F., 2010. Nature of serpentinization of ultramafic rocks from Hero Fracture Zone, Antarctic: Constraints from stable isotopes. *Marine Geology*, 274(1): 43–49.
- Koplan, J.P. 1999. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), Toxicological Profile for Mercury. GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Atlanta-Georgia, USA, 676 pp
- Lee, B.D., Graham R.C., Laurent T.E. and Amrhein C., 2004. Pedogenesis in a wetland meadow and surrounding serpentinitic landslide terrain, northern California, USA. *Geoderma*, 118(2): 303–320.
- Nordberg, G.F., Fowler, B.A., Nordberg, M. and Friberg, L., 1985. Handbook on the Toxicology of Metals. Elsevier, Friberg, 992 pp.
- Paul, D.N., Paul, B.D.B. and Dia, A., 2008. Mobilization and redistribution of major and trace elements in two weathering profiles developed on serpentinites in the Lomie´ ultramafic complex, South-East Cameroon. *Journal of African Earth Sciences*, 50(2): 305–328.
- Perk, V.D.M., 2007. Soil and Water Contamination from molecular to catchment scale. Taylor and Francis, Leiden, 404 pp.
- Radfar, J., Amini, B., Bahroudi, A., Khalatbari, M., Emami, M.H. and Bahremand, M., 2005. Geological map of Khoy, scale 1:100000. Geological Survey of Iran.
- SMEWW, 2010. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (SMEWW). American Public Health Association (20<sup>th</sup> Edition), New York, 2671 pp.
- Stöcklin, J. and Nabavi, M.H., 1973. Tectonic map of Iran, scale 1:2,500,000. Geological Survey of Iran.
- WHO, 2006. Guidelines for drinking water quality (3<sup>rd</sup> Edition), Geneva, Switzerland, 2856 pp.



## Zoning and contamination rate of magnesium and heavy metals of iron, zinc and copper in the north and northwest aquifer of Khoy (Zourabad) based on GIS and determining the contaminated source

Fariborz Khodadadi, Abdolnaser Fazlnia\* and Hossein Pirkharrati

Department of Geology, University of Urmia, Urmia, Iran

Submitted: Apr. 21, 2013

Accepted: May 18, 2014

**Keywords:** Heavy metals, Khoy ophiolite complex, contamination, Zourabad

### Introduction

Heavy metals are the most toxic pollutants in aquatic ecosystems. This contamination can result from the release of heavy metal elements during alteration and weathering of ultramafic and mafic rocks (ophiolite zones). Among the important metals and pollutants in the ophiolite; chromium, cobalt, nickel, iron, magnesium, manganese, zinc and copper could be noted. Basically, a mass of serpentine consists of serpentine, amphibole, talc, chlorite, magnetite, and the remainder of olivine, pyroxene and spinel (Kil et al., 2010). In such areas, the prevailing cold climate, during the serpentinization, chloritization and epidotization, the activity of the solvent, such as chloride, fluoride, carbonates, sulfide, sulfosalt would be able to import the elements such as magnesium and iron, copper and zinc into the soil and groundwater. The study area is located in northwestern Iran. This area is located in the northwest of the city of Khoy.

Because of the proximity to the north and northwest Khoy plains with ophiolite rocks, the soil of this region could possibly show the potential of contamination with heavy metals. Due to the toxicity and disease of unauthorized grades of these elements in groundwater in the study area, this study is focused on the more contaminated groundwater of the areas.

### Materials and methods

In this study, over a period of 5 days, sampling from 42 water sources, including fountains, aqueducts, wells, piezometers and wells in operation, was performed. The container was washed with acid and then rinsed 3 times with the water sample. The pH and temperature of the

water in the samples was measured in the field. Then to each of the samples was taken from 2 to 5 ml of concentrated nitric acid (This causes that the metal elements would not adsorbed or precipitated by these particles) and pH of the samples was measured with litmus paper to reach level 2. This was done to ensure the consolidation of the water samples. Analysis of samples carried out in the chemistry laboratory of the University of Urmia. All water sampling procedures were performed based on standard protocols (SMEWW, 2010). The maximum concentration of heavy metal contamination of drinking water with EPA, WHO and national standards were compared. In this study, the chemical analysis of heavy metals, were used by graphite furnace atomic absorption spectrometry (at ppb) for the elements Cu, Mg, Fe and Zn. Concentration of the heavy metals in acidified water samples (pH value of 2), using a flame atomic absorption spectrophotometer were analyzed.

### Discussion

There are enormous amounts of Fe and magnesium in groundwater from the north and northwest Khoy plain, and the amount of Cu and zinc are in the normal range in water resources. The source of iron and magnesium in the groundwater of the study area is ultramafic and mafic rocks of the Khoy ophiolite complex. Weathering of ultramafic and mafic igneous rocks such as peridotite, olivine basalt, gabbro and pillow lava and then soil formation, high concentrations of the elements Mg and Fe were transferred to soil. Ferromagnesian olivine is formed  $Mg^{2+}$  and  $Fe^{2+}$  ions and tetrahedral silicon. If sufficient amount of  $Mg^{2+}$  and  $Fe^{3+}$  ions

\*Corresponding authors Email: a.fazlnia@urmia.ac.ir



combine with silicon and oxygen, silicon into the soil, forms silicic acid ( $H_4SiO_4$ ), or magnesium or iron smectite (clay minerals) (Alexander et al., 2007). Several types of pyroxene are more stable than olivine. Orthopyroxene during weathering decompose into talc and smectite. Magnesite ( $MgCO_3$ ) is present in some serpentine soils.

With respect to the empirical relationship (Kierczak et al., 2007) and based on temperature and rainfall, the study area with a drought index of 12.48 places in the category of semi-arid-cold climate between 10 and 19.9. Temperature changes in the condition cause weathering and leaching of serpentine soils, and subsequently can remove large amounts of magnesium. Weathering and leaching serpentine soils, releases immediately magnesium and its concentration in soil decreases. As a result, the concentration of the element in the water increases.

### Results

Based on the charts and maps of iron, magnesium, zinc and copper contaminations, it is found that the concentrations of Fe and Mg in the north and northwest Khoy plain are higher than the permissible limit for drinking water. In some parts of the sample, the concentrations of Cu and Zn are exceeded WHO. However, based on EPA standard, the amount of copper is less than the limit. On the basis of three criteria: EPA, WHO and national standards, except for the village Ghez Ghaleh, zinc concentration is below the standard. According to the geological map of

Khoy, the Khoy ophiolite complex containing mafic rocks and ultramafic is a source of iron and magnesium in groundwater.

### Acknowledgements

Editor of the Journal of Economic Geology, Professor Mohammad Hassan Karimpour and reviewers of this article are acknowledged for their unwavering assistance. Also, the authors thank Deputy of Research of the University of Urmia for the support required for this study.

### References

- Alexander, E.B., Coleman, R.G., Keeler-Wolf, T. and Harrison, S., 2007. Serpentine Geoecology of Western North America, Geology, Soils, and Vegetation. Oxford University Press, London, United Kingdom, 512 pp.
- Kierczak, J., Neel, C., Bril, H. and Puziewicz, J., 2007. Effect of mineralogy and pedoclimatic variations on Ni and Cr distribution in serpentine soils under temperate climate. *Geoderma*, 142(2): 165–177.
- Kil, Y., Lee, S.H., Park, M.H. and Wendlandt, R.F., 2010. Nature of serpentinization of ultramafic rocks from Hero Fracture Zone, Antarctic: Constraints from stable isotopes. *Marine Geology*, 274(1): 43–49.
- SMEWW, 2010. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (SMEWW). American Public Health Association (20<sup>th</sup> Edition), New York, 2671 pp.