

ارزیابی جامع فلوراید در محدوده ماکو-بازرگان-پلدشت زهرآ صدقی¹، عطاءالله نذیری^{2*}، فرانک تی سائی³، سمیه اسدی⁴

1-محقق پسا دکتری، دانشکده علوم طبیعی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران.

2-استاد گروه علوم زمین، دانشکده علوم طبیعی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران.

3-استاد گروه مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه لویزیانا.

4- استاد گروه مهندسی برق و کامپیوتر، دانشگاه پنسیلوانیا.

چکیده

هدف اصلی پژوهش مورد نظر توجه همه جانبه بر ابعاد مختلف غلظت بالای فلوراید در محدوده ماکو-بازرگان - پلدشت واقع در شمال استان آذربایجان غربی است. بدین منظور در آبان ماه سال 1400 از منابع آبی مختلف محدوده مورد پژوهش، 60 نمونه جمع‌آوری و آنالیز شده است که غلظت یون فلوراید از 9/89-0/39 میلی‌گرم بر لیتر نوسان دارد و غلظت آن در بیش از 50 درصد نمونه‌ها بالاتر از استاندارد سازمان بهداشت جهانی است. در این پژوهش ارتباط فلوراید با عناصر دیگر و تاثیرگذاری فرآیندهای مختلف بر این عنصر و اثرات آن بر انسان و نباتات ارزیابی شده و در ادامه از تکنیک‌های آماری چند متغیره برای درک فرآیندهای یاری‌رسان به این متغیرها و شناسایی عوامل موثر بر غلظت فلوراید استفاده شده است و همچنین نوسانات این عنصر در منابع آبی مختلف (چاه عمیق، نیمه عمیق، چشمه، قنات و آب سطحی) با تغییرات غلظت آن در 15 سال اخیر مورد بررسی واقع شده که اولین بار در این پژوهش به ارزیابی جامع فلوراید و تمرکز بر ابعاد مختلف مرتبط با این عنصر پرداخته شده است. با مقایسه مقادیر فلوراید برای منابع مختلف آبی مشخص شد که غلظت فلوراید در چاه‌های عمیق به دلیل ماندگاری بیشتر منابع آبی در ماتریکس آخوان بالاترین است و در این پژوهش برای اولین بار به بیماری مرتبط با گیاهان (نکروز و کلروز) که در اثر غلظت بالای فلوراید در قسمت‌هایی از محدوده مورد پژوهش نمایان شده، اشاره شده است. با استفاده از نمودارهای دو متغیره نیز معین شد که فرآیند انحلال کربنات‌ها و تعویض یونی بر افزایش غلظت فلوراید و کربنات منابع آبی منطقه تاثیرگذار است و باتوجه به مقایسه تغییرات غلظت یون فلوراید در 12 ایستگاه نمونه‌برداری نیز مشخص شد که شدت آنومالی در طی 15 سال گذشته در 12 ایستگاه مشابه به طور میانگین 10 برابر افزایش داشته است و همچنین با استفاده از آنالیز تحلیل خوشه‌ای و تحلیل عاملی 3 گروه و 3 فاکتور تعیین شد که نتایج، مویدی بر زمین‌زادبودن آنومالی فلوراید و انسان‌زاد بودن نیترات در محدوده مورد مطالعه است.

کلمات کلیدی: فلوراید، فرآیندهای هیدروژئوشیمیایی، کلروز و نکروز، فلوروزیس اسکلتی و دندان‌

مقدمه

حدود 80 درصد بیماری‌های بروز یافته در کشورهای در حال توسعه مرتبط با آلودگی آب است (WHO, 2008). در کشورهای در حال توسعه منابع آب به طور مداوم توسط فعالیت‌های مختلف انسانی مورد بهره‌برداری بیش از حد قرار می‌گیرند، بنابراین، ارزیابی کیفیت و کمیت آب یک مکانیسم حیاتی برای نظارت بر مناسب بودن آن برای اهداف شرب، صنعت و کشاورزی است. فلوراید جز گروه هالوژن جدول تناوبی عناصر است که با فراوانی بین 285 میکروگرم بر گرم و 611 میلی‌گرم بر کیلوگرم در پوسته بالایی و همچنین خاک وجود دارد. چندین سنگ مانند گرانیت (810 میکروگرم بر گرم)، بازالت (360 میکروگرم بر گرم)، ماسه سنگ (180 میکروگرم بر گرم)، سنگ آهک (220 میکروگرم بر گرم) و شیل (800 میکروگرم بر گرم) حاوی مقادیر قابل توجهی فلوراید هستند. مواد معدنی فلورایددار مانند فلوریت، مسکویت، توپاز، هورنبلند، فلوراپاتیت و بیوتیت این عنصر را به آب آشامیدنی اضافه می‌کنند (Kisku and Saha, 2019). حلالیت مواد معدنی حاوی فلوراید به دلیل تغییرات دمایی، pH، تبادل آنیون‌ها، زمان ماندگاری، شوری، تبخیر، تعرق به غنی‌سازی فلوراید در آب‌های زیرزمینی کمک کننده است (Yousefi et al., 2018). وجود فلوراید فراتر از حد مجاز استانداردهای WHO در آب آشامیدنی (1/5 میلی‌گرم بر لیتر) مضرات شدیدی را به همراه دارد (Narsimha and Sadarshan, 2017). تحقیقات متعددی درباره آنومالی فلوراید در سراسر جهان انجام شده است (Aravinthasamy et al., 2019). پژوهش‌های مرتبط با اثرات فلوراید بر انسان در سال‌های اخیر مطالعات فراوانی را در سراسر جهان به خود اختصاص داده است (Nadiri et al., 2021)، یکی از مناطقی که در جهان مقادیر بالای فلوراید در آن گزارش شده محدوده ماکو-بازرگان -پلدشت است که غلظت بیش از حد فلوراید در منابع آب محدوده مورد پژوهش از مشکلات اساسی آب شرب ساکنان آن است (Asghari Moghaddam and Fijani, 2009; Nadiri et al., 2022). مهمترین گام برای مدیریت پایدار منابع آب، درک مکانیسم فرآیندهای گردش طبیعی شامل فرآیندهای ژئوشیمیایی (ترکیب خاک و سنگ که آب زیرزمینی از طریق آن جابه‌جا می‌شود، زمان تماس و سطح تماس بین آب‌های زیرزمینی، اختلاط، تبادل یونی) و عوامل اقلیمی است. نزولات جوی، تبخیر و منابع غیرطبیعی

(آب برگشتی آبیاری و تخلیه فاضلاب صنعتی و خانگی) نیز بر کیفیت آب زیرزمینی در طول حرکت آن از محل تغذیه به مناطق
 تـخـلـیـه تـاـثـیـر تـاـثـیـر رگـذار است
 (Li et al., 2017). بسیاری از پژوهشگران از تکنیک تحلیل عاملی برای ارزیابی ژئوشیمیایی منابع آب استفاده و تحلیل عاملی را
 برای پژوهش‌های مرتبط با آلودگی آب‌های زیرزمینی به کار برده‌اند (Liu et al., 2003). در محدوده مورد پژوهش عموماً آب‌های
 زیرزمینی مصارف شرب دارد و به دلیل وجود مقادیر بالای فلوراید و ایجاد انواع بیماری‌های فلوروزیس (دندانی و اسکلتی)،
 بررسی آن از جایگاه خاصی در مطالعات هیدروژئوشیمیایی این منطقه برخوردار بوده است (Asghari Moghaddam and Fijani,
 2009). در این پژوهش نیز که با توجه به اندازه‌گیری غلظت فلوراید و وجود آنومالی بالای آن در منطقه مطالعاتی
 و مشهود بودن تأثیر سوء این یون بر سلامت اهالی منطقه (Nadiri et al., 2022)، ارزیابی جامع فلوراید از ضروریات منابع آبی
 محدوده مورد پژوهش است که برای اولین بار با رویکرد جامع در منابع آبی مختلف (چاه، چشمه، قنات و آب سطحی) مورد بحث
 واقع شده و تأثیر پارامترهای دیگر بر غلظت این یون و مقایسه تغییرات غلظت آن (سال 1400) با مقادیر اندازه‌گیری شده 15
 سال گذشته (سال 1385) و تعیین دقیق‌تر منشأ این آنومالی با بررسی ارتباط هیدروژئوشیمیایی فلوراید با عناصر دیگر و تأثیر
 مخرب آن بر گیاهان و درختان و ارزیابی تأثیر فرآیندهای هیدروژئوشیمیایی بر منابع آبی منطقه انجام شده است

مواد و روش محدوده مورد مطالعه

محدوده مورد پژوهش ماکو-بازرگان-پلدشت در شمال باختری ایران جای دارد و با توجه به تقسیم واحدهای ساختمانی –
 رسوبی ایران، این ناحیه بخشی از کمربند دگرگونی و افیولیتی زون سندانج – سیرجان معرفی شده است. سازندهای زمین‌شناسی
 این منطقه شامل تشکیلات آهکی- شیلی متعلق به دونین-کربونیفر و تریاس، آهک‌های متعلق به پرمین، تشکیلات قم و بازالت‌های
 کوآترنری است و به طور کلی می‌توان گفت دو تیپ از سازندهای زمین‌شناسی بازالتی و غیربازالتی (آهکی-آبرفتی) در منطقه قابل
 شناسایی است که با هم در ارتباط بوده و آبخوان کمپلکس منطقه را تشکیل می‌دهند، گدازه‌های بازالتی که زمین‌های پست و مسیر
 رودخانه‌های قدیمی را می‌پوشانند مربوط به فوران آتشفشانی کوه‌های آرات است و دیگری آهک‌های سازند قم و آهک‌های
 توده‌ای و دولومیت‌های سازند روته هستند که در بعضی مناطق بازالت‌ها را احاطه کرده‌اند. شایان ذکر است که سازندهای آبدار
 منطقه را بیشتر بازالت‌های کوآترنری، آهک پرمین و سازند قم تشکیل می‌دهد و در دو حلقه چاه آب شرب حفر شده در این دشت،
 ستبرای بازالت بیش از ۵۴ متر گزارش شده و در دشت پلدشت نیز بیشترین ستبرای بازالت‌ها حدود ۴۰ متر و ستبرای آبرفت
 قرار گرفته در زیر بازالت‌ها در بعضی نقاط بیش از ۱۰۰ متر گزارش شده است (Nadiri et al., 2013). در شکل (1) و (2) به
 ترتیب موقعیت جغرافیایی و نقاط نمونه‌برداری و نقشه زمین‌شناسی ماکو-بازرگان-پلدشت ارائه شده است.

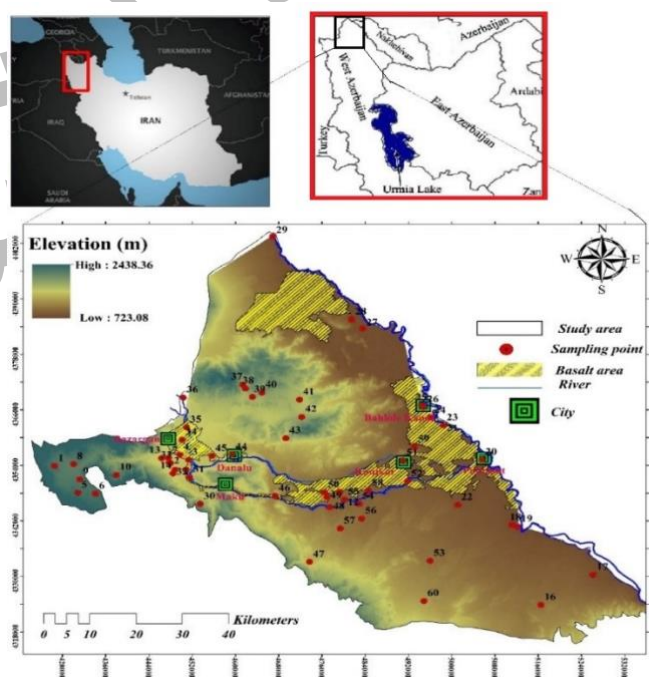


Figure 1. The basic map of the Maku-Bazargan-Poldasht and the location of the sampling points.

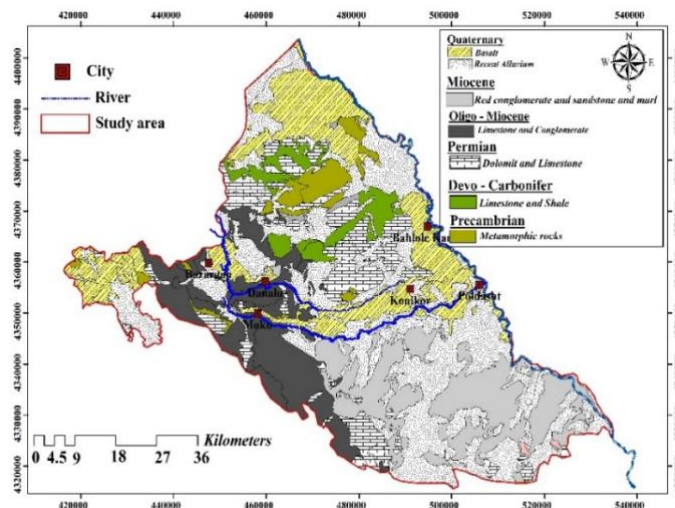


Figure 2. Geological map of Maku-Bazargan-Poldasht.

نمونه‌برداری و آنالیز داده‌ها

به منظور بررسی هیدروژئوشیمی و با برنامه‌ریزی قبلی در آبان‌ماه سال 1400، از منابع آب منطقه مورد مطالعه (چشمه، چاه عمیق - نیمه عمیق)، آب سطحی و قنات) 60 نمونه با پراکندگی مناسب برداشته شده است، که در هنگام نمونه‌برداری پارامترهای pH، EC و درجه حرارت در محل نمونه‌برداری توسط دستگاه‌های قابل حمل اندازه‌گیری شده و سایر پارامترها نیز در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه تبریز مورد آنالیز قرار گرفته است، در ادامه دوباره پارامترهای pH و EC در شرایط آزمایشگاهی (25°C) نیز اندازه‌گیری شده و صحت نتایج آنالیز برای پارامترهای دیگر با استفاده از تعادل یونی تایید گردیده است. سازمان بهداشت جهانی به عنوان بالاترین نهاد بین المللی در کنترل کیفیت آب شرب، استاندارد یونی مختلف آب آشامیدنی ارائه داده است (WHO, 2008). با توجه به نتایج آنالیزهای محدوده ماکو-بازرگان-پلدشت، غلظت فلوراید و نیترات برای نمونه‌های برداشت شده بیشتر از حد استاندارد سازمان بهداشت جهانی ثبت شده است (WHO, 2008). روش‌های استاندارد اندازه‌گیری برای پارامترهای دخیل در ارزیابی کیفیت آب محدوده مورد مطالعه در جدول (1) و موقعیت جغرافیایی و نوع منبع آب نمونه‌برداری و خصوصیات آماری پارامترهای هیدروشیمیایی نیز به ترتیب در جدول (2) و (3) ارائه شده است. جدول (3)، خلاصه آماری غلظت‌های اندازه‌گیری شده 11 پارامتر دخیل در ارزیابی منابع آبی محدوده مورد مطالعه با ارائه میزان حداقل، حداکثر، میانگین، انحراف معیار و حد استاندارد آورده شده و غلظت‌های آستانه نیز برحسب استاندارد سازمان بهداشت جهانی بیان شده است. غلظت یون‌های اصلی و فرعی بر حسب میلی‌گرم بر لیتر ارائه شده و هدایت الکتریکی بر حسب میکروموس بر سانتی‌متر است، در واقع پارامترهای کیفی منابع آب محدوده ماکو - بازرگان - پلدشت با استانداردهای WHO برای ارزیابی مناسب بودن منابع آبی برای اهداف شرب مقایسه شده است.

Table 1. Standard methods of measuring parameters.

Parameters	Unit	Standard Methods	Reference (APHA, 2005)
pH	-	pH meter Orion Star A121 Thermoscientific	
EC	($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Portable EC meter HI8730 Hanna	
Na ⁺	mg/L	ICP-MS	Standard Methods
K ⁺	mg/L	ICP-MS	Standard Methods
Ca ⁺²	mg/L	ICP-MS	Standard Methods
Mg ⁺²	mg/L	ICP-MS	Standard Methods
HCO ₃ ⁻	mg/L	-	Standard Methods
Cl ⁻	mg/L	Argentometric titration	Standard Methods
SO ₄ ⁻²	mg/L	Turbidimetric titration	Standard Methods
NO ₃ ⁻	mg/L	Acid treatment followed by spectrophotometry	Standard Methods
F ⁻	mg/L	SPANDS methods	Standard Methods

Table 2. Location of points and type of sampling source in Maku-Bazargan-Poldasht.

NO.	Type	Sampling Point	UTMx	UTMy	NO.	Type	Sampling Point	UTMx	UTMy
1	SP	Avajig(ATlar)	426546	4353876	31	SW	Zangmar river	451548	4351421
2	D	Keshmeshtapeh	447951	4354506	32	SW	Chaldoran chay	448448	4352269
3	SP	Milan	451328	4355206	33	D	Keshmeshtapeh	447739	4354607
4	SP	Bazargan	449713	4356287	34	SP	Chesme Bazargan-Basalti	450140	4359522
5	S	Jangtapeh	430854	4348114	35	SW	Sari Su-Basalti	450942	4362224
6	D	Shadloye Sofla	434097	4347891	36	S	Yarim ghaya-olya	450327	4368643
7	S	Keshmeshtapeh-Kamarbandi	447631	4355623	37	S	Tikmekord	461367	4371471
8	S	Agbolagh	430043	4354269	38	Q	Kahriz Tikmekord	461848	4370640
9	S	Halhal Sofla	431177	4351002	39	S	Khalaj Aghasi	463128	4368779
10	SP	Avajig-Garbedizaj	437970	4351937	40	Q	Ghanat Isakhan	464905	4369776
11	S	Sangar	450825	4353088	41	SP	Hasulazgi-Mirzakhali	471852	4368226
12	S	Azimkandi1	480138	4346649	42	Q	Injaolia	472259	4364467
13	D	Gajvat	446358	4355579	43	SP	Hasonkochak	469316	4359873
14	S	Jadeh Maku	448830	4353074	44	S	Danaloyebozorg	459371	4356365
15	S	Khalaj Ajam-Mikael Nabavi	479280	4348268	45	S	Takhtadozi	455637	4356037
16	S	Azizkandi	516498	4323840	46	S	Hendovar	467362	4347400
17	S	Shahrak Aras	526190	4330381	47	SP	Cheshme Shot-karsti	473696	4333146
18	S	Gizkandi	511100	4341129	48	S	Gaday-Ahmadabad-Basalti	477450	4344941
19	S	Gargologh sofla	512203	4340752	49	SP	Khalajkord-karsti-Basalti	476905	4347097
20	S	Poldasht	505601	4355214	50	SP	Khalaj Ajam-Basalti	476460	4348168
21	S	Panahkandi	498437	4362653	51	SP	Kinkur-Basalti	490996	4355075
22	S	Orojmohammad-parvareshmahi	501127	4345456	52	D	Eshgabad-Basalti	491814	4350561
23	S	Gharakhajulu	498437	4362653	53	S	Marganlar	496020	4333368
24	SP	Cheshme pazi-Basalti	496164	4364346	54	S	Khook-karsti	482870	4345690
25	S	Bahlulkandi	494409	4367014	55	S	Azimkandi2	480138	4346649
26	S	Shot	494835	4366577	56	D	Biancholi	483340	4342518
27	S	Zalakeolia	483566	4383622	57	S	Chavgon	479375	4340370
28	S	Kolik	481477	4385546	58	S	Yolagedi	484591	4348532
29	SP	Cheshme Sorayya	466874	4403510	59	SP	Kulus	493123	4357974
30	SP	Cheshme garakhaj	453476	4345648	60	Q	Qanat Duz Aghl	494881	4324695

D (چاه عمیق) - S (چاه کم عمق) - SP (چشمه) - SW (اب سطحی) - Q (قنات)

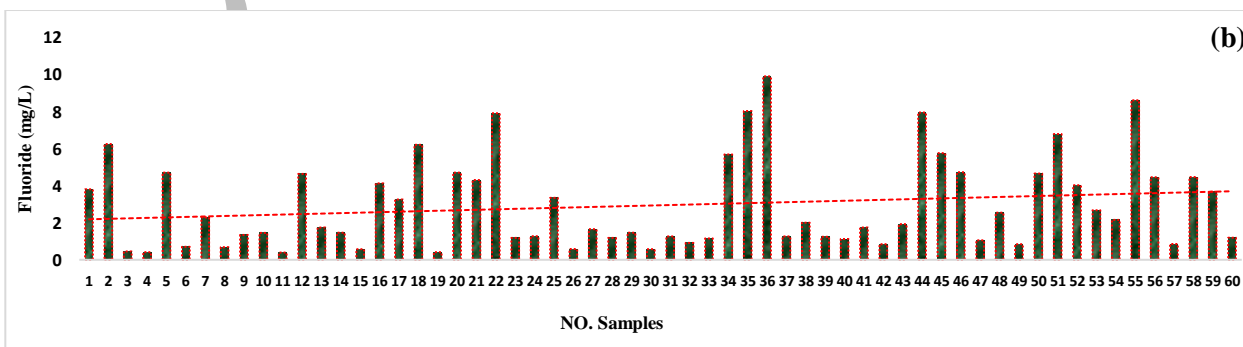
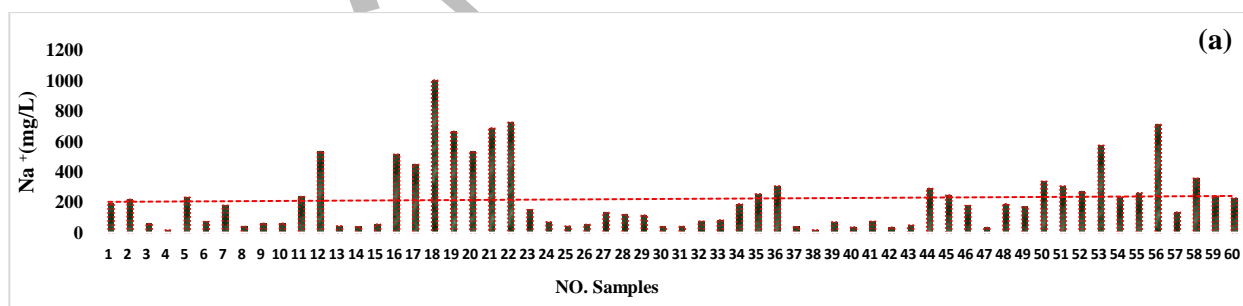
Table 3. Statistical information of groundwater quality parameters and comparison with WHO standard threshold values.

Parameters	Unit	Minimum	Maximum	Mean	Std. Deviation	WHO(2008)
EC	μs/cm	525	5530	1503.9	1099.27	1000
pH	-	6.7	8.37	7.36	0.37	7.5
Na ⁺	mg/L	15.71	1001.48	221.39	217.63	200
K ⁺	mg/L	2.83	69.87	12.43	10.15	12
Ca ⁺²	mg/L	32.49	517.73	102.69	82.68	200
Mg ⁺²	mg/L	10.54	244.62	65.68	51.56	30
HCO ₃ ⁻	mg/L	107.36	536.8	265.59	109.48	300
SO ₄ ⁻²	mg/L	5.51	9079	479.20	1263.94	250
Cl ⁻	mg/L	4.36	769.55	132.01	162.25	250
F ⁻	mg/L	0.39	9.89	2.93	2.43	1.5
NO ₃ ⁻	mg/L	0.23	168.76	32.23	39.05	10

نگاه اجمالی به تغییرات کاتون‌ها-آنیون‌ها و عناصر فرعی اندازه‌گیری شده در محدوده ماکو-بازرگان-پلدشت

یون‌های کلسیم و منیزیم با طبقه‌بندی قابلیت‌های آب همراه با بی‌کربنات‌ها و با درجه پایین‌تر با سولفات و کلراید مرتبط هستند. با توجه به نتایج آنالیزها، غلظت کلسیم از 32/5 - 517 میلی‌گرم بر لیتر و مقدار منیزیم نیز از 10/5 - 244 میلی‌گرم در لیتر و مقادیر اندازه‌گیری شده برای سدیم و پتاسیم به ترتیب برابر با 1001-15/7 و 69/8-2/8 میلی‌گرم بر لیتر متغیر است. هوازدگی مواد معدنی پتاسیم‌دار مانند میکروکلین، ارتوکلاز و بیوتیت در سنگ‌ها نیز از منابع مهم پتاسیم در منابع آبی محدوده مورد مطالعه هستند. غلظت بی‌کربنات 107-536 میلی‌گرم بر لیتر و تغییرات غلظت کلراید و سولفات نیز به ترتیب 4/36-769/5 و 5/5-9079 میلی‌گرم بر لیتر است. کلراید می‌تواند از لایه بالایی خاک در مناطق خشک و غنی از تبخیر آزاد شود و همچنین می‌تواند در اثر افعالیت‌های خانگی نیز جمع یابد (Srinivasamoorthy et al., 2008). غلظت سولفات در آب‌های زیرزمینی ممکن است شوری خاک را افزایش دهد.

(Rui and Ricardo, 2017). بالاترین مقادیر سولفات در محدوده ماکو - بازرگان - پلدشت بالای 9000 میلی‌گرم بر لیتر ثبت شده و ممکن است در آینده با افزایش غلظت، موجب آسیب‌هایی به گیاهان و خاک شود. براساس مطالعات انجام گرفته غلظت بالای فلوراید عموماً همبستگی بالایی با یون‌های سدیم، و بی‌کربنات و همبستگی معکوس با غلظت یون کلسیم دارد که شواهد موجود تاثیر سازنده‌های زمین‌شناسی بر افزایش مقادیر فلوراید منابع آب را تقویت می‌کند. مقادیر یون‌های سدیم، بی‌کربنات و فلوراید در برابر موقعیت نمونه‌های برداشت‌شده در شکل (3) نشان داده شده است. به‌طور کلی همانگونه که از نمودارها پیداست مقادیر یون‌های فلوراید، سدیم و بی‌کربنات در ایستگاه‌های نمونه‌برداری روند تقریباً مشابهی را دنبال می‌کنند که بیانگر اینست که منابع آبی محدوده مورد پژوهش تحت تاثیر ترکیبات سازنده‌های آهکی یا بازالتی منطقه قرار دارند. درواقع منابع آب با فلوراید بالا با محتوای F^- بیشتر از 1.5 میلی‌گرم در لیتر، در مقایسه با آب‌های زیرزمینی کم فلوراید با محتوای F^- کمتر از 1.5 میلی‌گرم در لیتر، با مقادیر حاوی HCO_3^- و Na^+ مشخص می‌شوند. همچنین تجزیه و تحلیل روند مشابه این 3 عنصر نشان می‌دهد که محتوای فلوراید در آب‌های زیرزمینی با محتوای HCO_3^- و Na^+ همبستگی مثبت دارد، که بیانگر مطلوب بودن شرایط فراهم شده برای جایگزینی F^- قابل تعویض در مواد معدنی غنی از فلوراید توسط OH^- در آب‌های زیرزمینی است. علاوه بر این، آب‌های زیرزمینی با مقادیر بالای HCO_3^- و Na^+ پتانسیل بیشتری برای انحلال مواد معدنی غنی از فلوراید، مانند فلوریت، تحت کنترل حالیت CaF_2 دارد (Appelo and Postma 1993). مقادیر غلظت عناصر فرعی اندازه‌گیری شده در این پژوهش یعنی فلوراید و نیترات به ترتیب در بازه 9/89-0/39 و 168-26/7 نوسان دارد.



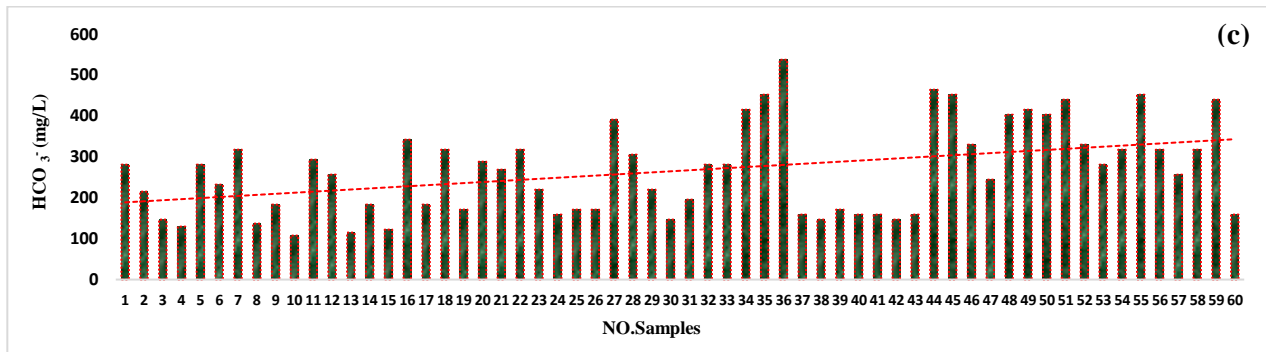


Figure 3. Graphs of trends of Sodium (a), Fluoride (b) and Bicarbonate (c) ions in the sampling stations of Maku-Bazargan-Poldasht.

فرآیندهای تنظیم‌کننده شیمی منابع آب محدوده ماکو-بازرگان-پلدشت و تاثیر آن‌ها بر غلظت فلوراید

فاکتورهای مختلفی مانند عوامل زمین‌زاد، تبادل یونی، عوامل انسان‌زاد و شرایط آب و هوایی مسئول تغییرات هیدروژئوشیمی در منابع آب زیرزمینی هستند. وجود فرآیندهای تبادل یونی در آبخوان با استفاده از نمودارهای ترکیبی دومتغیره قابل ارزیابی بوده که مهم‌ترین آن‌ها برای آبخوان ماکو-بازرگان-پلدشت با محوریت فلوراید ترسیم شده است. نسبت مولی مقادیر کلسیم بر منیزیم برابر با یک، نشان‌دهنده انحلال دولومیت و بیش از یک بیانگر سهم بیشتر کلسیت و آزادسازی کلسیم و انتشار یون‌های کلسیم به آب‌های زیرزمینی در طول تغذیه مجدد سفره و در واقع نسبت مولی بیشتر از یک نشان‌دهنده غلبه انحلال کلسیت بر انحلال دولومیت در آب‌های زیرزمینی است. باتوجه به نمودار (a) در شکل (4)، با پراکندگی نقاط نمونه‌برداری در بالا و پایین خط 1:1، موید وجود انحلال کلسیت و دولومیت در آب‌های زیرزمینی منطقه ماکو-بازرگان-پلدشت که متشکل از سازندهای کربناته بوده و بخشی از آبخوان کمپلکس منطقه نیز آبخوان کارستی بوده، است (Wu et al., 2019a). سهم کربنات‌ها (کلسیت و دولومیت) در هیدروژئوشیمی منطقه مورد مطالعه توسط نمودار دومتغیره (b) در شکل (4) نشان داده شده و بیانگر فرآیندهای انحلال کلسیت، دولومیت و ژپیس است که نمونه‌های موجود اکثراً در بالای خط 1:1 قرار گرفته‌اند و برتری ترکیبات کربناته را مشخص ساخته و پراکندگی نقاط نمونه‌برداری از خط 1:1 نشان‌دهنده سهم تعویض یونی و یا انحلال سیلیکات در منابع آبی منطقه است که موید وجود فرآیندهای غالب مانند هوازگی سیلیکات و تبادل یونی بوده و احتمالاً دلیلی بر غلظت بالاتر یون‌های فلوراید و بی‌کربنات در منابع آب منطقه است. در نمودار (c) شکل (4)، اکثر نمونه‌ها در پایین خط 1:1 قرار گرفته‌اند و بیانگر انحلال بیشتر کربنات‌ها بوده که منجر به افزایش غلظت فلوراید در منابع آب محدوده مورد مطالعه شده است (Wu and Sun, 2016). در این مطالعه کلسیم همبستگی با غلظت فلوراید نشان نداده و در واقع بیانگر این است که هنگامی که آب زیرزمینی با کلسیم اشباع می‌شود انحلال فلوریت توسط اثر یون مشترک سرکوب شده که منجر به کاهش غلظت فلوراید خواهد شد (Handa, 1975)، از سوی دیگر، غلظت فلوراید در بسیاری از نمونه‌ها از حد مجاز برای آشامیدن فراتر بوده و این نشان می‌دهد که احتمالاً مقدار قابل توجهی کلسیم به دلیل برخی فرآیندهای دیگر از قبیل تبادل یونی، از منابع آبی منطقه حذف شده است شکل (4-نمودار d). در نمودار (e) یک شیب مثبت بین فلوراید و بی‌کربنات مشاهده می‌شود که بیانگر رخداد تدریجی هوازگی مواد معدنی سیلیکات‌دار بوده که علاوه بر آزاد شدن یون‌های بی‌کربنات، انحلال مواد معدنی کربنات موجود در سنگ بستر نیز موجب افزایش غلظت فلوراید شده که این همبستگی مثبت با استفاده از رابطه (1) قابل توضیح است (Handa, 1975).



واکنش فوق‌الذکر در رابطه (1) هنگام واکنش آب - سنگ رخ می‌دهد که در آن آب‌های زیرزمینی غنی از بی‌کربنات سدیم انحلال CaF_2 را افزایش داده و در نتیجه فلوراید بیشتری به سیستم آب زیرزمینی آزاد می‌شود و علاوه بر این، به کلسیت اجازه شکل‌گرفتن را از کلسیم و کربنات داده و در واقع هر افزایش یا کاهش غلظت HCO_3^- با تغییرات مربوطه در غلظت فلوراید همراه است. نمودار (f) نیز به وجود همبستگی معنی‌دار ($Na^+ + K^+$) با فلوراید اشاره داشته که بیانگر وجود فرآیند تبادل یونی بوده و باعث افزایش غلظت فلوراید در منابع آب ماکو-بازرگان-پلدشت شده است.

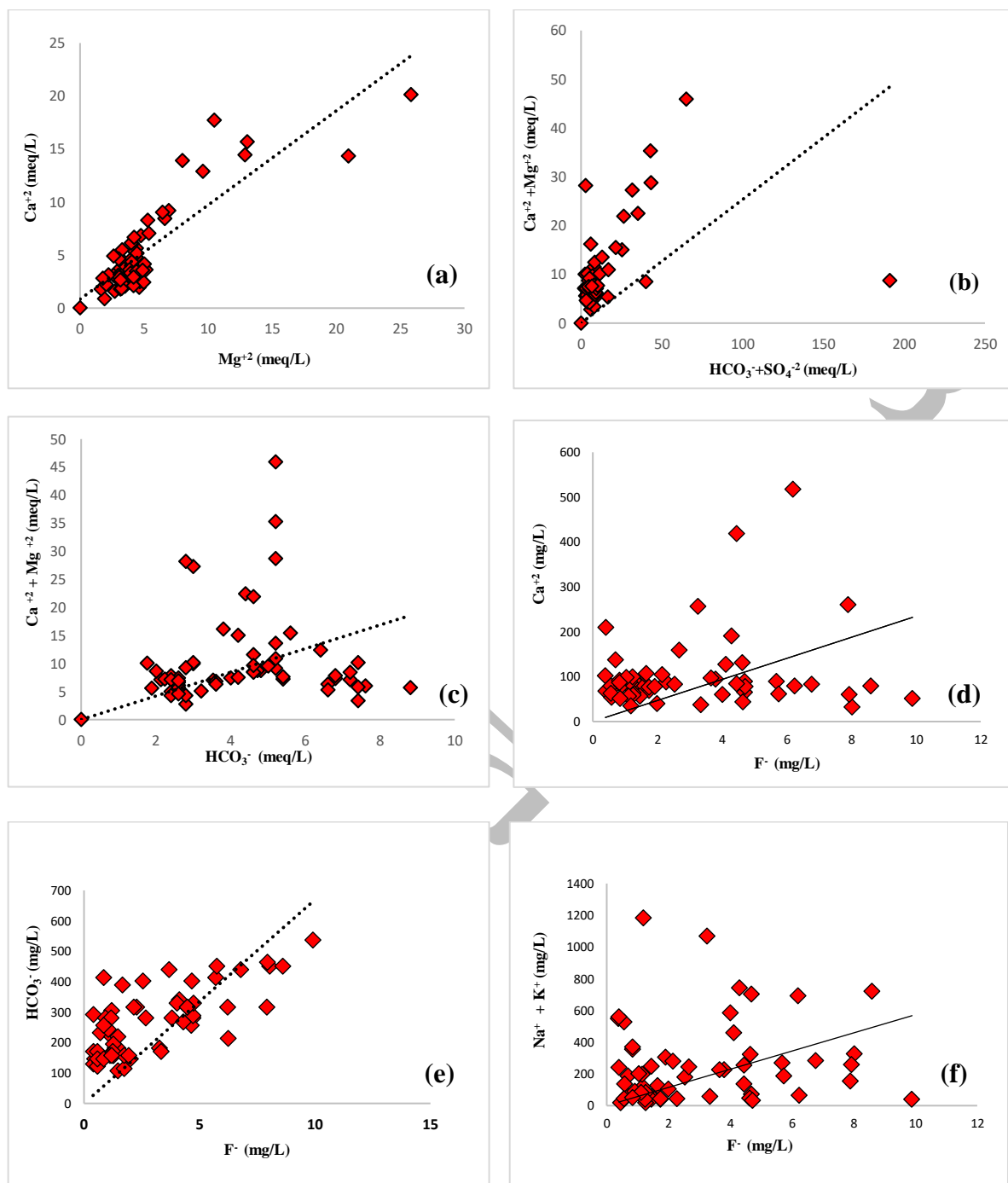


Figure 4. Bivariate Plots (a): Ca^{+2} and Mg^{+2} , (b): $(\text{Ca}^{+2} + \text{Mg}^{+2})$ and $(\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{-2})$, (c): $(\text{Ca}^{+2} + \text{Mg}^{+2})$ and HCO_3^- , (d): F^- and Ca^{+2} , (e): F^- and HCO_3^- , (f): F^- and $(\text{Na}^+ + \text{K}^+)$.

مقایسه غلظت فلوراید در منابع آبی مختلف و تاثیر این آنومالی بر انسان و گیاه

در محدوده ماکو-بازرگان-پلدشت، بازه تغییر غلظت فلوراید همانگونه که قبلا نیز اشاره شد 9/89-0/39 است و طبق نتایج آنالیزها حدود 50 درصد نمونه‌های برداشتی غلظت بالاتر از استاندارد سازمان بهداشت جهانی داشته است و باتوجه به شکل (5) مشخص است که غلظت بالاتر این عنصر از سمت غرب یعنی محل وارد شدن رودخانه ساری سو از مرز ترکیه به ایران و در امتداد رودخانه زنگمار به سمت پلدشت و رود ارس بوده که این محدوده با بازالتهای خروجی از فوران آتشفشان کوه آرارات نیز پوشانده شده است و نمونه برداشته شده از رودخانه ساری سو در مرز ایران - ترکیه نیز غلظت فلوراید بالایی معادل با 8/02 دارد که درواقع فلوراید وارد شده از کشور ترکیه نیز از دلایل بالا بودن غلظت فلوراید در محدوده مورد پژوهش است. فلوراید بیش از

1/5 میلی‌گرم در لیتر در منابع آبی منطقه مورد مطالعه که احتمالاً مستقیماً از آب وارد بدن انسان شده موجب بروز ریسک غیرسرطانزایی (فلوئوروزیس دندانی و اسکلتی) شده است (Nadiri et al., 2022). بنابراین، درک وقوع و اثرات آن در مدیریت مسائل اپیدمیولوژیک مرتبط با فلوراید مهم است و نوع سنگ‌های موجود در محدوده مورد مطالعه نیز منبع مهمی برای فلوراید در منابع آبی منطقه مورد پژوهش بوده که غلظت بیشتر از استاندارد این عنصر در منابع آبی محدوده مورد مطالعه ناشی از هوازگی و شست‌وشدن سنگ‌هایی مانند بازالت‌هاست. (Asghari Moghaddam et al., 2007). کمبود فلوراید در آب آشامیدنی ($> 0/6$ میلی‌گرم بر لیتر) باعث پوسیدگی دندان می‌شود و غلظت آن بین 0/5 میلی‌گرم در لیتر تا 1/5 میلی‌گرم در لیتر برای سلامت دندان‌ها کافی است، با توجه به غلظت‌های بالای این عنصر در محدوده ماکو-بازرگان-پلدشت، و بررسی شواهد میدانی و مرور پژوهش‌های قبلی مصرف منابع آبی منطقه برای اهداف شرب باعث افزایش فلوئوروزیس دندانی شده است (Yousefi et al., 2018). فلوراید به طور طبیعی در غلظت‌های مختلف در سنگ‌ها، خاک، آب، هوا، گیاهان و جانوران وجود دارد و گیاهان از طریق هوا، آب و خاک در معرض فلوراید قرار می‌گیرند. گیاهان می‌توانند چندین برابر بیشتر از آنچه در محیط وجود دارد فلوراید انباشته سازند (Tylenda, 2011)، و در واقع انباشت آن به عوامل مختلفی از جمله ماهیت خاک، غلظت و انواع گونه‌های گیاهی وابسته است (Hong et al., 2016). در میان تمام اجزای محیطی، ارزیابی‌های انجام‌گرفته درباره غلظت فلوراید در گیاهان مختلف نادر است. سمیت فلوراید بر فعالیت متابولیک گیاه، جذب کم مواد مغذی، جوانه زنی بذر، رشد و بهره‌وری و فتوسنتز تأثیر منفی داشته است و فلوراید به شدت فتوسنتز و سایر فرآیندهای فیزیولوژیکی را مهار می‌کند. برخی از شواهد موجود درباره اثرات سمی فلوراید بر گیاهان نکرور و کلروز است که نکرور و کلروز هر دو در نهایت منجر به مرگ گیاه می‌شوند (Miller, 1993). بنابراین، فلوراید یک سم تجمعی در شاخ و برگ گیاهان و درختان است که ممکن است در طول زمان تدریجی انباشته شود و موجب مهار فتوسنتز و سایر فرآیندها شود. حرکت فلوراید در گیاهان با جریان تعرق از ریشه یا از طریق روزنه اتفاق می‌افتد و در حاشیه برگ نیز تجمع می‌یابد. بالاترین مقدار فلوراید ثبت‌شده در نمونه‌برداری مربوط به این پژوهش برای چاه روستای یارم‌قیه واقع در مجاورت رودخانه ساری‌سو با غلظت 9/89 میلی‌گرم بر لیتر است که با توجه به مشاهدات فیلدی از این روستا و به گفته اهالی آن، بیشتر درخت‌های میوه کاشته‌شده در طی زمان کمی پس از کاشت خشک می‌شوند که احتمالاً برای درختان روستای یاریم‌قیه نیز این علت صادق باشد که فلوراید موجب خشک شدن این گیاهان و درخت‌هاست و درواقع احتمال اینکه ساکنین منطقه یاریم‌قیه در مجاورت رودخانه ساری‌سو با بیشترین مقدار فلوراید ثبت شده با مشکل خشک‌شدن درختان مواجه هستند به دلیل سمیت عنصر فلوراید باشد که البته نیاز به بررسی‌های مبسوط وجود دارد.

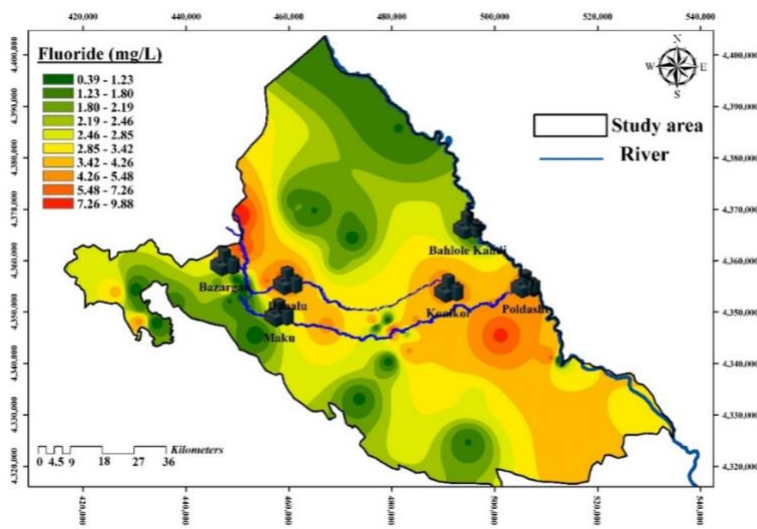


Figure 5. Spatial distribution of fluoride concentration - Maku Bazargan-Poldasht.

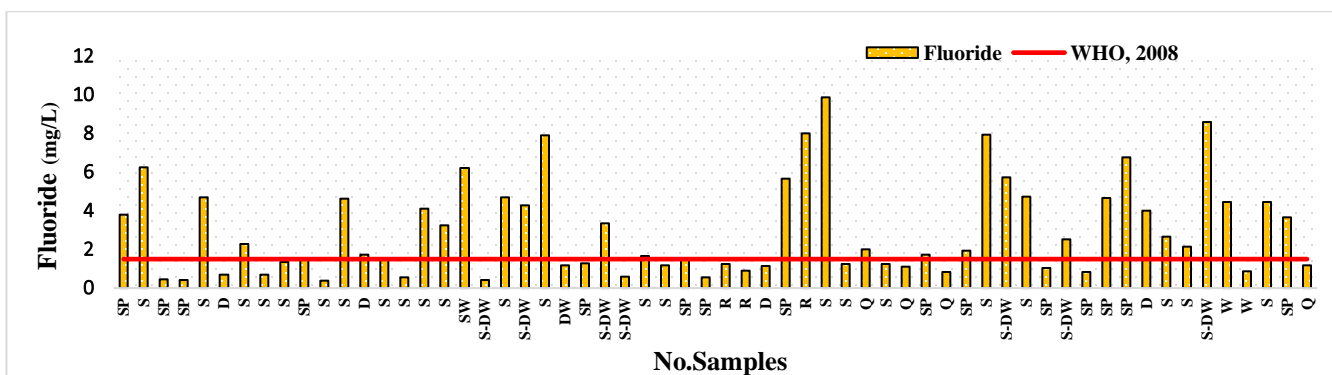


Figure 6. Fluoride concentration according to the depth of the groundwater level in Maku-Bazargan-Poldasht (D, S, SP, SW, R, Q is Deep well, Shallow well, Spring, Surface Water, River and Qanat respectively).

نوسان غلظت فلوراید در چاه‌های عمیق و نیمه‌عمیق

در منطقه مورد مطالعه از چندین چاه عمیق و نیمه عمیق نمونه‌برداری انجام شده که فلوراید ثبت شده در چاه‌های عمیق بیشتر از چاه‌های نیمه‌عمیق است. تغییرات غلظت فلوراید و عمق چاه‌ها در شکل (6) ارائه شده و همانگونه که از شکل نمودار پیداست اکثراً غلظت فلوراید در چاه‌های با عمق کمتر (S) از 20 متر نسبتاً پایین است و نمونه‌های آبی جمع‌آوری شده از چاه‌های عمیق (D) با عمق 20 تا 30 متر مقادیر فلوراید بالاتری ثبت کرده‌اند. در واقع باتوجه به شکل (6)، غلظت فلوراید با افزایش عمق افزایش یافته و احتمالاً دلیل آن زمان ماندگاری (Residence time) و برخورد با سنگ‌های فلورایددار در ماتریکس آبخوان است. در حالت کلی نمونه‌های برداشت شده از چاه‌های کم‌عمق نسبت به چاه‌های عمیق میزان فلوراید کمتری را نشان داده‌اند ولی در چندین مورد غلظت بالاتری هم مشاهده شده که این ایستگاه‌های نمونه‌برداری در مناطقی که رودخانه ساری‌سو بر بستر بازالت‌ها جریان دارد واقع شده‌اند و با توجه به توضیحات ارائه شده این غلظت بالا نتایج غیر منتظره‌ای برای چاه‌های کم عمق نیست.

نوسان غلظت فلوراید در چشمه‌ها

با توجه به نمونه‌های برداشت شده از چشمه‌های محدوده ماکو-بازرگان-پلدشت، میزان فلوراید در آب چشمه‌ها متغیر است به طوری که کمترین مقدار فلوراید در چشمه‌ها 0/41 میلی‌گرم بر لیتر و بیشترین مقدار فلوراید 6/78 میلی‌گرم بر لیتر است (شکل 6). با توجه به نقشه توزیع مکانی عنصر فلوراید (شکل 5) و با تایید نتایج پژوهش‌های قبلی از چندین چشمه محدوده مورد مطالعه، چشمه بازرگان واقع در مجاورت رودخانه ساری‌سو با 5/7 میلی‌گرم بر لیتر و چشمه کنیکور که در منطقه بازالتی و در انتهای رودخانه ساری‌سو در خروجی دشت قرار دارد غلظت فلوراید برابر با 6/7 را نشان داده است که می‌توان گفت علاوه بر اضافه شدن غلظت فلوراید از رودخانه ساری‌سو به منابع آبی واقع در امتداد این رودخانه، از برهمکنش با بازالت‌های کوه آتشفشانی آرات نیز بر میزان فلوراید افزوده شده و در واقع غنی‌شدگی رخ داده است.

نوسان غلظت فلوراید در قنات

در این پژوهش از چند رشته قنات منطقه ماکو - بازرگان-پلدشت نیز نمونه‌برداری صورت گرفته که مقادیر فلوراید در این نمونه‌ها به ندرت تا حدود 2 میلی‌گرم بر لیتر می‌رسد و درباره غلظت پایین‌تر از استاندارد عنصر فلوراید در قنات‌ها این استدلال منطقی است که موقعیت این قنات‌ها با فاصله از مناطق بازالتی و مسیرهای جریان رودخانه ساری‌سو قرار گرفته است و به احتمال زیاد برخوردی با منشاهای ژئوتونیک فلوراید در منطقه مورد مطالعه نداشته‌اند.

آنالیز همبستگی

تحلیل همبستگی برای تعیین کمیت و تنظیم ارتباط بین دو عامل استفاده می‌شود. ضریب همبستگی کمتر از 0/5 نشان‌دهنده همبستگی کم، معادل 0/5 نشان‌دهنده همبستگی بالا و بیش از 0/5 بیانگر همبستگی فوق‌العاده بوده و بر اساس ضریب همبستگی رابطه بین دو پارامتر قابل تشخیص است (Kazakis et al., 2017). ضریب همبستگی پیرسون ارتباط اساسی بین عوامل متغیر منحصر به فرد را که به شکل ناپارامتریک به دست می‌آیند نشان می‌دهد (Vasanthavigar et al., 2012). وجود پیوند محکم بین دو عامل توسط ضریب همبستگی بالا (نزدیک به +1 یا -1)، و برعکس القای آن در حدود صفر نشان می‌دهد که ارتباطی بین دو پارامتر وجود ندارد.

جدول (4)، ماتریس همبستگی بین فلوراید و سایر پارامترهای کیفی منابع آب محدوده مورد مطالعه را نشان می‌دهد. منیزیم همبستگی مثبت بالایی با سدیم، کلراید، کلسیم و پتاسیم، سدیم نیز همبستگی بالایی با پتاسیم، منیزیم، کلسیم، کلر و فلوراید نیز بیشترین همبستگی را با بی‌کربنات و سدیم دارد. نبود همبستگی فلوراید با نیترات ($r = -0.06$) نیز بیانگر تاثیر فعالیت‌های انسانی به‌ویژه استفاده از کود در مزارع کشاورزی و اردکننده نیترات به منابع آبی محدوده مورد پژوهش است و وجود آنومالی فلوراید در منابع آبی منطقه ماکو-بازرگان-پلدشت ارتباطی به فعالیت‌های انسان‌زاد نداشته و منشأ آن متأثر از رودخانه ساری‌سو و جنس سنگ‌ها و سازندهای محدوده مورد پژوهش به ویژه بازالت‌ها است.

Table 4. Matrix of Pearson correlation coefficients of physical and chemical parameters of collected water resources (Maku-Bazargan-Poldasht).

	EC	pH	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻
EC	1										
pH	-0.27	1									
Na ⁺	0.95 **	-0.29 *	1								
K ⁺	0.66 **	-0.29 *	0.73 **	1							
Ca ²⁺	0.87 **	-0.31 *	0.76 **	0.63 **	1						
Mg ²⁺	0.91 **	-0.25	0.82 **	0.56 **	0.85 **	1					
F ⁻	0.38 *	-0.16	0.52 **	0.46 **	0.18	0.16	1				
Cl ⁻	0.75 **	-0.44 **	0.72 **	0.44 **	0.71 *	0.65 **	0.40 **	1			
NO ₃ ⁻	0.26 *	-0.30 *	0.17	0.22	0.26 *	0.35 **	-0.06	0.34 *	1		
SO ₄ ²⁻	0.30 *	-0.009	0.25 *	0.19	0.34 *	0.31 *	0.04	0.31 *	0.05	1	
HCO ₃ ⁻	0.25 *	-0.35 *	0.37 *	0.36 **	0.05	0.04	0.71 **	0.35 *	-0.05	-0.07	1

**Correlation= significant at the level 0.01(2-tailed).

*Correlation= significant at the level 0.05 (2-tailed).

تکنیک‌های آماری چند متغیره

در این پژوهش از تجزیه و تحلیل چند متغیره برای درک رابطه متقابل بین تمام پارامترهای فیزیکی‌وشیمیایی استفاده شده است که عموماً برای تخمین و یافتن ارتباط بین دو عامل کاربردی است. تجزیه و تحلیل آماری چند متغیره برای شفاف‌سازی هیدروشمیایی آب‌های زیرزمینی به‌طور کلی با چند روش امکان‌پذیر است (Kazakis et al., 2017). ارزیابی منطقه ماکو-بازرگان-پلدشت با دو رویکرد مهم تکنیک‌های چند متغیره برای اولین بار در این پژوهش انجام شده که اولی تحلیل خوشه‌ای و دومی تحلیل عاملی است، تکنیک‌های آماری می‌تواند یکی از ابزارهای برجسته برای تصمیم‌گیری در مورد اینکه آیا نمونه‌های منابع آبی منطقه می‌توانند با شباهت‌های هیدروشمیایی که دارند در کنار هم قرار گیرند یا نه، باشد (Hussin et al., 2016). دندروگرام یک نمودار درختی سازمان یافته است که برای بررسی و تخمین خوشه‌بندی سلسله مراتبی استفاده می‌شود (Isa et al., 2017). دندروگرام سازگاری بیش از حد و ناهمگنی بالا را در بین خوشه‌ها مشخص می‌سازد (Surbu and Pop, 2005). در واقع آنالیز خوشه‌ای سلسله مراتبی نسبت به روش‌های رایج (روش‌های گرافیکی) در ارزیابی هیدروژئوشیمی منابع آبی توانایی نشان‌دادن تاثیر غلظت نیترات را در طبقه‌بندی نمونه‌ها دارد. در ارزیابی منابع آبی محدوده ماکو-بازرگان-پلدشت فاصله اقلیدسی به عنوان معیار جداسازی برای تخمین قابلیت مقایسه بین نقاط نمونه‌برداری انتخاب شده است. نتایج آنالیز خوشه‌ای سلسله مراتبی برای 60 نمونه برداشت‌شده از محدوده ماکو-بازرگان-پلدشت در آبان ماه سال 1400 در شکل (7) نشان داده شده است. با توجه به دندروگرام بیشترین تعداد نمونه‌ها در گروه اول دسته‌بندی شده که غلظت پایین‌تر از استاندارد فلوراید نیز برای نمونه‌های این گروه ثبت شده است. نمونه‌های واقع در گروه دوم در امتداد رودخانه ساری‌سو و زنگمار با بیشترین غلظت ثبت شده برای فلوراید در این خوشه جای گرفته‌اند. نمونه‌های دسته‌بندی شده در گروه سوم نیز دارای بیشترین آنومالی نیترات بوده و در منطقه تخلیه و در محدوده آبخوان ابرفتی ماکو-بازرگان-پلدشت قرار دارند و گستردگی فعالیت‌های کشاورزی نیز در آنجا مشهود بوده که موقعیت این نمونه‌ها نیز در مجاورت رود ارس واقع شده است.

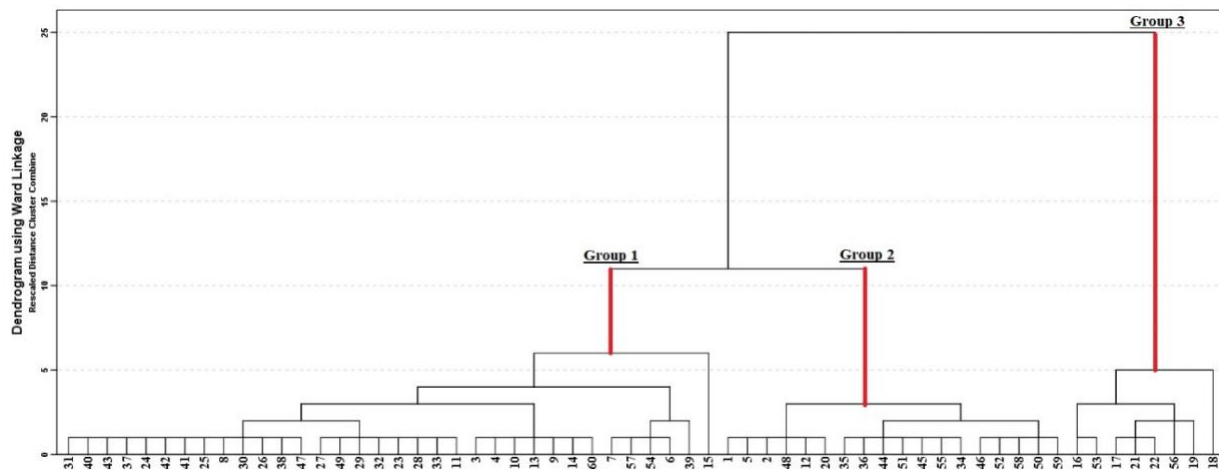


Figure 7. Dendrogram of water resources samples in Mako-Bazargan-Poldasht.

تحلیل عاملی، ترکیبی از پارامترهای مختلف را برای درک کیفیت آب مورد ارزیابی قرار می دهد (Yidana et al., 2008). در این پژوهش با توج به نتایج تکنیک مورد نظر، فاکتور 1 و 2 نسبت به فاکتور 3 با اختصاص بیش از 60 درصد واریانس اهمیت بیشتری داشته و فاکتور 1 بیشترین تاثیر را بر فرایندهای هیدروژئوشیمیایی داشته که بیش از 40 درصد واریانس کل را به خود اختصاص داده است. فاکتور 2 حدود 20 درصد از واریانس کل را دارد و بی کربنات، کلر و فلوراید در این فاکتور بیشترین همبستگی مثبت را دارند و فاکتور سوم با داشتن حدود 14 درصد از واریانس کل، نیترات را در خود جای داده که احتمالاً به فعالیت های کشاورزی (کودها) و خانگی (فاضلاب) مرتبط است (جدول 5). در بین ضرایب هر عامل، مقادیر پررنگ نشان دهنده پارامترهای تاثیرگذار بر آن عامل بوده و می توان استدلال داشت که فاکتور اول بیشترین میزان تغییرات را نشان داده که به دلیل تاثیر بیشتر پارامترهای هدایت الکتریکی، کلسیم، سدیم و منیزیم بوده و احتمالاً بیانگر واکنش سنگ و آب و همچنین شباهت ژئوشیمیایی رفتار این عناصر به یکدیگر است. فاکتور سوم بیشترین امتیاز فاکتوری را در مناطق آبرفتی که فعالیت های کشاورزی گسترش بیشتری داشته و استفاده از کودهای حیوانی و شیمیایی حاوی نیترژن فراوان بوده نشان داده است در واقع فاکتور اول و دوم بیانگر تاثیر سازندهای زمین شناسی منطقه مورد پژوهش بر فرایندهای هیدروژئوشیمیایی آبخوان کمپلکس (آبرفت-کارست-سازند سخت) منطقه و از نوع زمین زاد و سومی انسان زاد در نظر گرفته شده است.

Table 5. Factor decomposition after varimax rotation

	EC	pH	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	F ⁻	NO ₃ ⁻	Value	% of Variance	Cumulative %
FA1	0.92	-0.11	0.85	0.63	0.90	0.90	0.02	0.55	0.55	0.23	0.22	4.55	41.41	41.41
FA2	0.23	-0.29	0.41	0.42	0.02	-0.01	0.91	-0.17	0.87	0.87	-0.21	2.27	20.63	62.05
FA3	0.17	-0.75	0.11	0.16	0.21	0.22	0.13	-0.26	0.08	-0.08	0.76	1.53	13.99	76.04

تغییرات غلظت فلوراید در سال های 1385-1400

نمودار ستونی شکل (8)، برای مقایسه با 12 موقعیت مشابه نمونه برداری شده در سال 1385 و امکان مشاهده تغییرات برای 15 سال، با افزایش مقادیر فلوراید به چندین برابر غلظت در سال 1400 ترسیم شده است. تغییرات مقادیر فلوراید با استناد به مطالعات انجام شده و نتایج آنالیز نمونه های منابع آبی محدوده ماکو-بازرگان-پلدشت در آبان ماه 1400، ملموس و با توجه به افزایش مقادیر این عنصر در طی 15 سال گذشته و با در نظر گرفتن اثرات سو آن و افزایش چندبرابری غلظت قابل تامل است. اصغری مقدم و همکاران در سال 1385 مطالعه هیدروژئوشیمیایی محدوده مورد مطالعه را انجام داده اند و با توجه به اینکه در این پژوهش نیز از 60 نمونه انتخابی 12 نمونه از موقعیت هایی برداشت شده که اصغری مقدم و همکاران نمونه برداری داشته اند، امکان مقایسه مقادیر فلوراید ثبت شده در سال 1385 و 1400 وجود دارد که شکل (8) بیانگر میزان این تغییرات برای 15 سال گذشته است و غلظت فلوراید نسبت به نتایج سال 1385 در اکثر نقاط به طور میانگین 8 برابر افزایش داشته که با این اوصاف و چندین برابر شدن این آنومالی، علاوه بر فلئوروزیس دندانی مشهود در اهالی منطقه توجه به مسائل بهداشتی و پزشکی مرتبط با فلئوروزیس اسکلتی

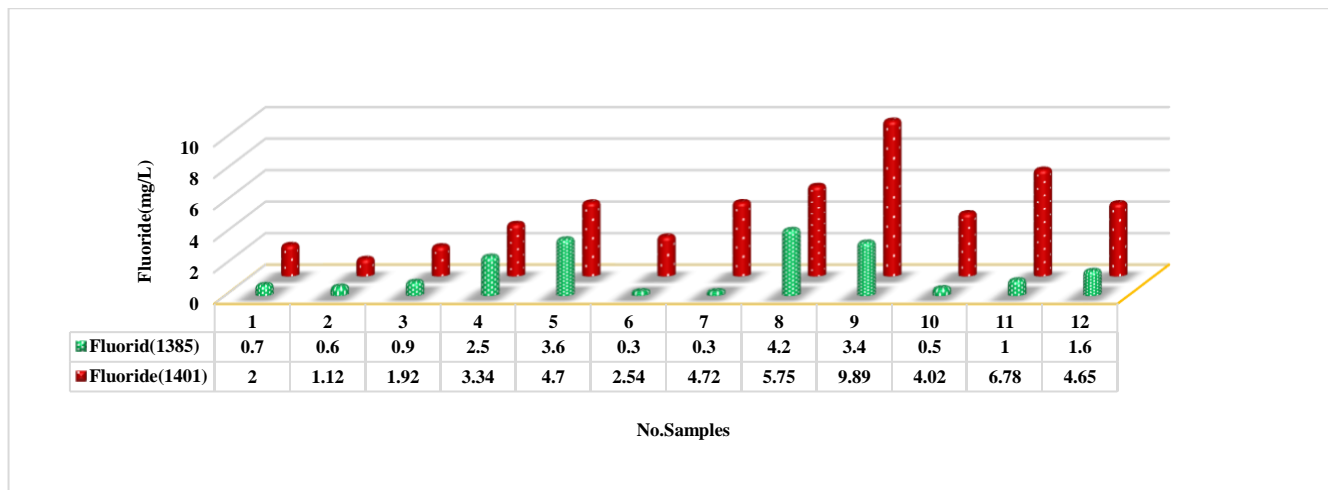


Figure 8: Fluoride concentration comparison graph (1385-1400)

بحث

در این پژوهش با توجه به نتایج اندازه‌گیری‌ها در آبان ماه 1400، کاهش کلی مقدار فلوراید به ترتیب از آب سطحی به چشمه، چاه و قنات رخ داده است که این موضوع می‌تواند بیانگر تأثیر فرآیندهای سطحی مانند شست‌وشوی فلوراید از خاک و یا هوازگی سنگ‌های سطحی فلورایددار و همچنین افزایش مقدار فلوراید منابع زیرزمینی از طریق آب‌های سطحی آلوده باشد. بیش‌ترین غلظت فلوراید در بالادست رودخانه ساری‌سو در مرز ایران-ترکیه، مسیر رودخانه زنگمار، در مسیر پلدشت-بازرگان و در امتداد غربی رودخانه زنگمار و همچنین از نمونه برداشت‌شده از رودخانه ساری‌سو واقع در مرز ایران و ترکیه ثبت شده که به احتمال زیاد منشأ فلوراید علاوه بر بازالت‌ها مرتبط با منابع آب کشور ترکیه نیز است. بیش‌ترین میزان فلوراید در چاه مربوط به روستای یاریم‌قیه در مجاورت رودخانه ساری‌سو و همچنین در نقطه ورود ساری‌سو به ایران به ترتیب برابر با 9/8 و 8/6 در بخش غربی محدوده مورد پژوهش ثبت شده است. بیش‌ترین میزان فلوراید در چشمه‌ها نیز مربوط به چشمه بازالتی کنیکور با غلظت 6/7 میلی‌گرم بر لیتر است که بخشی از منابع تأمین‌کننده رودخانه زنگمار از این چشمه‌هاست که با توجه به نتایج آنالیزها بالاترین غلظت و آنومالی فلوراید در اکثر منابع آبی (چاه، چشمه، قنات و آب سطحی) محدوده مورد مطالعه منطبق بر جریان رودخانه زنگمار و ساری‌سو است. مقایسه میزان فلوراید ثبت‌شده برای چاه‌های عمیق و کم عمق نیز حکایت از آلودگی بالای فلوراید چاه‌های عمیق داشته که دلیل آن ماندگاری بیشتر منابع آبی در ماتریکس آبخوان و غنی‌شدگی این منابع با فلوراید است. در مقایسه با پژوهش‌های صورت گرفته

در محدوده مورد مطالعه یعنی روستاهای یاریم‌قیه، خرمن‌بری، تازه‌کند، (Alipour, 2013)، می‌توان چنین نتیجه گرفت که مناطق مرکزی محدوده مورد مطالعه یعنی روستاهای یاریم‌قیه، خرمن‌بری، تازه‌کند، کشمش‌تپه، میلان، سنگر، دانالوی بزرگ، خلیج عجم، خلیج کرد، شهرستان پلدشت و بازرگان، مرادلوی پایین در مسیر رودخانه زنگمار و ساری‌سو آلودگی بالای فلوراید یعنی بیش از استاندارد سازمان بهداشت جهانی (WHO) را ثبت کرده‌اند که این آلودگی در امتداد رودخانه زنگمار ادامه می‌یابد به طوری که اکثر ایستگاه‌های نمونه‌برداری دارای آنومالی فلوراید در امتداد این رودخانه مشاهده می‌شود و ساکنین محدوده ماکو-بازرگان-پلدشت با مصرف منابع آبی دارای غلظت بالای فلوراید برای یک دوره طولانی‌مدت به بیماری فلونوروزیس دندانی مبتلا شده‌اند که در طی بررسی‌های فیلدی انجام شده، در اکثر موقعیت‌های نمونه‌برداری تأثیر غلظت بالای فلوراید بر دندان‌های اهالی منطقه به صورت لکه‌های قهوه‌ای، زرد و سفید نمایان شده بود و ارائه نقشه ریسک غیرسرطان‌زایی نیز موید این ادعاست که برای کودکان خطر بالاتری نسبت به بزرگسالان وجود دارد (Nadiri, et al., 2022)، و مصرف طولانی‌مدت آن موجب فلونوروزیس اسکلتی پیشرفته نیز خواهد شد (Oruc, 2008). باتوجه به مقایسه نتایج پژوهش انجام شده در سال 1385 و پژوهش فعلی، غلظت فلوراید به شدت بالا رفته که نگرانی‌ها را درباره فلونوروزیس اسکلتی برای ساکنین منطقه بیشتر از پیش ساخته است، درواقع به احتمال زیاد فلونوروزیس نوع اسکلتی نیز در محدوده ماکو-بازرگان-پلدشت شایع است که فوریت بررسی‌ها و مراقبت‌های بهداشتی - پزشکی برای این منطقه لازم الاجراست. همانگونه که اشاره شد بالاترین مقدار فلوراید ثبت‌شده مربوط به چاه روستای یاریم‌قیه واقع در مجاورت رودخانه ساری‌سو بوده که با توجه به مشاهدات و بررسی‌های میدانی از این روستا و به

گفته اهالی بیشتر درخت‌های میوه کاشته‌شده در طی زمان کمی پس از کاشت، خشک شده که احتمالاً برای درختان روستای یاریم قیه افزایش غلظت فلوراید دلیلی بر این خشک‌شدن است. با استفاده از روش‌های آماری چند متغیره نیز پارامترها در 3 خوشه اصلی و 3 فاکتور گروه‌بندی شده است. نتایج خوشه‌بندی نیز موید این مطلب است که گروه اول نشان‌دهنده منابع آبی با فلوراید کم و گروه دوم بیانگر نمونه‌های واقع در امتداد رودخانه ساری‌سو و بیشتر در ارتباط با بازالت‌ها قرار دارد و گروه سوم متشکل از نمونه‌های برداشت‌شده در انتهای جهت جریان و منطقه تخلیه محدوده مورد پژوهش و واقع در آبخوان آبرفتی با بالاترین مقادیر نیترات است و بیشترین نیترات ثبت‌شده مربوط به موقعیت نمونه‌های واقع در مجاورت رود ارس و حاشیه شرقی محدوده مورد مطالعه است و احتمالاً دلیل وجود آنومالی نیترات، کودهای مورد استفاده در فعالیت‌های کشاورزی و عدم کنترل فاضلاب‌های خانگی است. نتایج تحلیل عاملی نیز بیانگر این است که فاکتور اول و دوم تأثیر سازندهای زمین‌شناسی و فاکتور سوم منتج از فعالیت‌های انسانی است. منشأ اصلی نمونه‌های دارای آنومالی فلوراید، آبخوان بازالتی موجود در منطقه و فلوراید ورودی از رودخانه ساری‌سو در مرز ایران- ترکیه است و انحلال مواد معدنی در سازندهای زمین‌شناسی حاوی فلوراید مانند فلوریت، آپاتیت نیز مزید بر علت شده و علاوه بر این، فرآیند تبادل یونی در بخش هوازگی و سیستم آبخوان درز و شکاف‌دار نیز از دلایل افزایش میزان فلوراید در منابع آبی منطقه است.

نتیجه گیری

این پژوهش با هدف تجزیه و تحلیل جامع غلظت فلوراید در منطقه ماکو - بازرگان - پلدشت واقع در شمال استان آذربایجان غربی انجام شده که این ارزیابی جامع برای اولین بار با تمرکز بر ابعاد مختلف عنصر فلوراید با تثبیت روند افزایشی آن و تأثیرات سلامتی ناشی از غلظت بالای آن در منطقه مورد مطالعه انجام شده است. در آبان 1400، 60 نمونه آب از منابع مختلف از جمله چاه، چشمه، قنات و آب‌های سطحی برای ارزیابی غلظت فلوراید جمع‌آوری شده است. نتایج نشان داد که غلظت یون فلوراید در محدوده $0/39 - 9/89$ میلی‌گرم در لیتر در نوسان است که بیش از 50 درصد نمونه‌ها از استاندارد سازمان بهداشت جهانی که معادل با $1/5$ میلی‌گرم بر لیتر بوده نیز بالاتر است. در واقع این مطالعه روابط بین فلوراید و سایر عناصر را بررسی و فرایندهای مختلف مؤثر بر غلظت فلوراید را مشخص ساخته و همچنین اثرات آنومالی فلوراید را بر انسان و گیاهان مورد بررسی قرار داده است. در ادامه برای شناسایی فرایندها و عوامل مؤثر بر غلظت فلوراید، از تکنیک‌های آماری چند متغیره استفاده شده و همچنین تغییرات غلظت فلوراید در منابع آبی مختلف، از جمله چاه‌های عمیق، نیمه‌عمیق، چشمه، قنات و آب‌های سطحی و مقایسه غلظت آن با 15 سال اخیر مورد بررسی قرار گرفته است. تجزیه و تحلیل مقایسه‌ای مقادیر فلوراید در بین منابع مختلف آبی نشان داده که چاه‌های عمیق به دلیل اقامت طولانی مدت آب در ماتریس آبخوان، بالاترین غلظت فلوراید را دارند و توجه به نمودارهای دو متغیره نیز بیانگر اینست که فرایندهای انحلال کربنات و تبادل یونی به طور قابل توجهی بر غلظت فلوراید در منابع آبی منطقه تأثیرگذار بوده و علاوه بر این، مقایسه غلظت یون فلوراید در 12 ایستگاه نمونه‌برداری افزایش چند برابری غلظت فلوراید را در 15 سال گذشته نشان داده است. با استفاده از تجزیه و تحلیل خوشه‌ای و تحلیل عاملی سه گروه مجزا و سه عامل تأثیرگذار بر منابع آبی تعیین شده که بیانگر منشأ ژئوژنیک فلوراید و انسان‌زاد نیترات در منابع آبی مختلف است. آنومالی فلوراید در منابع آب شرب محدوده مورد پژوهش منجر به فلئوروزیس دندانی شده و احتمالاً با بررسی‌های بهداشتی و پزشکی نیز فلئوروزیس اسکتی نیز همانند کشورهای دیگر مانند پاکستان، تایلند، ژاپن، الجزایر، سریلانکا، دره ریفت آفریقای شرقی، ترکیه، اسکانندیناوی، لیبی، ایالات متحده، نیوزلند و کانادا نمایان خواهد شد. به طور کلی، این تحقیق به درک بهتر دینامیک فلوراید و پیامدهای آن برای منابع مختلف آب، تقویت تصمیم‌گیری آگاهانه برای مدیریت پایدار آب و حفظ سلامت عمومی و پایداری اکولوژیکی منطقه مورد پژوهش کمک‌کننده است. در واقع یافته‌ها بر اهمیت پرداختن به غلظت بالای فلوراید و اثرات بالقوه آن بر سلامت انسان و محیط زیست تأکید داشته که اهمیت نظارت بر منابع آب در طول زمان برای شناسایی تغییرات غلظت فلوراید و اجرای اقدامات مناسب برای مدیریت کیفیت آب را معین ساخته است.

پیشنهادات

پیشنهاد می‌شود ارزیابی اثرات نامطلوب فلوراید بر گیاهان با توجه به شواهد به دست‌آمده مبنی بر اینکه درختان تازه کاشته‌شده در منطقه‌ای که غلظت فلوراید حدوداً 10 میلی‌گرم بر لیتر بوده خشک می‌شوند، ارزیابی و تحلیل شوند. روش‌های فیزیکی و شیمیایی مختلفی برای فلورایدزدایی آب آشامیدنی وجود داشته و علاوه بر این روش‌ها، فرایندهای بیولوژیکی نیز برای گیاه پالایی از خاک و آب با استفاده از جاذب زیستی تهیه شده از مواد گیاهی و زیست‌پالایی از طریق میکروب‌ها نیز برای کاهش غلظت فلوراید کاربردی خواهد بود. بنابراین، این مطالعه و استفاده از تکنیک‌های مناسب را برای رقیق‌سازی غلظت فلوراید در منابع آبی محدوده مورد پژوهش با هدف تامین آب سالم برای ساکنین را پیشنهاد می‌کند.

Acknowledgments: “This work has been supported by the Center for International Scientific Studies & Collaborations (CISSC), Ministry of Science Research and Technology of Iran

Reference

1. Alipour, S. Investigation of fluoride anomaly in water bodies of Maku vicinity and defining proper quality for drinking and other usage. Urmia University and West Azerbaijan water bureau research report. 2013; 205. [Persian].
2. APHA. (2005) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21st Edition, American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC.
3. Appelo, C.A.J., Postma, D. (1993) Geochemistry, groundwater and pollution, 2nd edn. Balkema, Rotterdam, p 321.
4. Asghari Moghaddam, A., and Fijani, E. (2009). Hydrogeologic framework of the Maku area basalts northwestern Iran. *J Hydrogeology*.; 17(4): 949-959.
5. Asghari Moghaddam, A., Jomeiri, R., Mohamadi, A. (2007). Source of high fluoride in groundwater of basaltic lavas of Bazargan-Poldasht Plains and its ill effects on human health (in Persian). *J Environ Stud, Univ Tehran*. 2007; 33:25–32.
6. Hong, B.D., Joo, R.N., Lee, K.S., Lee, D.S., Rhie, J.H., Min, S.W., Song, S.G., Chung, D.Y. (2016). Fluoride in soil and plant. *Korean J. Agric. Sci.* 43 (4), 522e536. <https://doi.org/10.7744/kjoas.20160054>.
7. Hussin, N.H., Yusoff, I., Wan Muhd Tahir, W.Z., Mohamed, I., Ibrahim, A.I.N., Rambli, A. (2016). Multivariate statistical analysis for identifying water quality and hydrogeochemical evolution of shallow groundwater in Quaternary deposits in the Lower Kelantan River Basin, Malaysian Peninsula. *Environ. Earth Sci.* 75 (14). <https://doi.org/10.1007/s12665-016-5705-3>.
8. Isa, N.M., Aris, A.Z., Sheikhy Narany, T., Sulaiman, W.N.A. (2017). Applying the scores of multivariate statistical analyses to characterize the relationships between the hydrochemical properties and groundwater conditions in respect of the monsoon variation in Kapas Island, Terengganu, Malaysia. *Environ. Earth Sci.* 76 (4). <https://doi.org/10.1007/s12665-017-6487-y>.
9. Kazakis, N., Mattas, C., Pavlou, A., Patrikaki, O., Voudouris, K. (2017). Multivariate statistical analysis for the assessment of groundwater quality under different hydrogeological regimes. *Environ. Earth Sci.* 76 (9). <https://doi.org/10.1007/s12665-017-6665-y>.
10. Kisku, G.C., Sahu, P. (2019). Fluoride contamination and health effects: an indian scenario. *Environ. Concerns Sustain. Dev.* 213-233. https://doi.org/10.1007/978-981-13-5889-0_11.
11. Liu, C.-W., Lin, K.-H., Kuo, Y.-M. (2003). Application of factor analysis in the assessment of groundwater quality in a blackfoot disease area in Taiwan. *Sci. Total Environ.* 313 (1- 3), 77-89. [https://doi.org/10.1016/s0048-9697\(02\)00683-6](https://doi.org/10.1016/s0048-9697(02)00683-6).
12. Miller, G. W. (1992). The effect of fluoride on higher plants with special emphasis on early physiological and biochemical disorders. *Fluoride(USA)*, 26(1), 3-22.
13. Nadiri, A. A., Fijani, E., Tsai, F. T. C., & Asghari Moghaddam, A. (2013). Supervised committee machine with artificial intelligence for prediction of fluoride concentration. *Journal of Hydroinformatics*, 15(4), 1474-1490.
14. Nadiri, A. A., Sedghi, Z., & Khatibi, R. (2021). Qualitative risk aggregation problems for the safety of multiple aquifers exposed to nitrate, fluoride and arsenic contaminants by a ‘Total Information Management’ framework. *Journal of Hydrology*, 595, 126.11.

15. Nadiri, A. A., Sedghi, Z., Barzegar, R., & Nikoo, M. R. (2022). Establishing a Data Fusion Water Resources Risk Map Based on Aggregating Drinking Water Quality and Human Health Risk Indices. *Water*, 14(21), 3390.
16. Narsimha, A., & Sudarshan, V. (2017). Assessment of fluoride contamination in groundwater from Basara, Adilabad district, Telangana state, India. *Applied Water Science*, 7, 2717-2725.
17. Oruc, N. (2008). Occurrence and problems of high fluoride waters in Turkey: an overview. *Environmental Geochemistry and Health*, 30(4), 315-323.
18. Rui, Ricardo, Paulo, 2017. Soil salinity: effect on vegetable crop growth. Management practices to prevent and mitigate soil salinization. *J. Hortic.* 3, 1-13.
19. Srinivasamoorthy, K., Chidambaram, M., Prasanna, M.V., Vasanthavigar, M., John Peter, A., Anandhan, P., 2008. Identification of major sources controlling Groundwater Chemistry from a hard rock terrain—a case study from Mettur taluk, Salem district Tamilnadu, India. *J. Earth Syst. Sci.* 117 (1), 49-58.
20. Tylanda, C.A., 2011. Toxicological Profile for Fluorides, Hydrogen Fluoride and Fluorine (F). Diane Publishing, p. 383.
21. Vasanthavigar, M., Srinivasamoorthy, K., Prasanna, M.V., 2012. Identification of groundwater contamination zones and its sources by using multivariate statistical approach in Thirumanimuthar sub-basin, Tamil Nadu, India. *Environ. Earth Sci.* 68 (6), 1783-1795. <https://doi.org/10.1007/s12665-012-1868-8>.
22. WHO (World Health Organization), 2008. Guidelines for Drinking Water Quality, Second addendum, Vol. 1, Recommendations, -3rd ed., ISBN 9789241547604, pp. 1-515.
23. Wu, J., & Sun, Z. (2016). Evaluation of shallow groundwater contamination and associated human health risk in an alluvial plain impacted by agricultural and industrial activities, mid-west China. *Expo Health*, 8(3), 311–329.
24. Wu, J., Li, P., Wang, D., Ren, X., Wei, M., et al. (2019a). Statistical and multivariate statistical techniques to trace the sources and affecting factors of groundwater pollution in a rapidly growing city on the Chinese Loess Plateau. *Human and Ecological Risk Assessment*. <https://doi.org/10.1080/10807039.2019.1594156>.
25. Yidana, S.M., Ophori, D., Banoeng-Yakubo, B., 2008. A multivariate statistical analysis of surface water chemistry data—the Ankobra Basin, Ghana. *J. Environ. Manag.* 86 (1), 80-87. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2006.11.023>.
26. Yousefi, M., Ghoochani, M., Hossein Mahvi, A., 2018. Health risk assessment to fluoride in drinking water of rural residents living in the Poldasht city, Northwest of Iran. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 148, 426-430. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.10>.

Comprehensive Fluoride evaluation in the Maku-Bazargan-Poldasht area

Abstract

The primary objective of this research is to comprehensively investigate fluoride concentration in the Maku-Bazargan-Poldasht area, located in the north of West Azerbaijan province. In October 2021, 60 samples were collected from various water resources in the region. The fluoride concentration ranged from 0.39 to 9.89 mg/L, with more than 50% of the samples exceeding the World Health Organization's standard. This study investigated into the correlation between fluoride and other elements, assessed various processes influencing fluoride levels, investigated its effects on humans and plants, and utilized multivariate statistical techniques to determine contributing processes and factors. Moreover, it examined fluoride concentration fluctuations over the past 15 years across different water resources (Deep wells, Shallow well, Springs, Qanats, and Surface water) for the first time. The assessment of fluoride included multiple dimensions related to this element. Comparing fluoride levels across various water sources revealed that Deep wells exhibited the highest fluoride concentrations due to the long residence time of water within the aquifer matrix. This study also highlighted, for the first time, the correlation between high fluoride concentrations and plant diseases such as necrosis and chlorosis in specific parts of the study area. Bivariate plots indicated that processes involving carbonate dissolution and ion exchange contributed to increased fluoride and carbonate concentrations in the area. Furthermore, an analysis of changes in fluoride concentration in 12 sampling stations indicated an eightfold average increase in anomaly intensity over the past 15 years in these stations. Employing Principal Component Analysis (PCA) and Factor Analysis (FA), the research identified three groups and three factors, confirming that fluoride anomalies are natural, while nitrate anomalies originate from human activities within the study area.

Key words: Fluoride, Hydrogeochemical Processes, Chlorosis and Necrosis, Skeletal and Dental Fluorosis.