

## Assessment of the Distribution and Source of Arsenic in Karstic Aquifers, Case Study Garu Saline Karstic Spring in East of Khuzestan Province, Southwest of Iran

M. Chitsazan<sup>1\*</sup>, S. Shacheri<sup>2</sup>, S.Y. Mirzaei<sup>3</sup> and S.T. Aboudi<sup>4</sup>

### Abstract

There are many springs in Iran contaminated by arsenic and therefore not suitable for drinking purposes. Garu spring around Masjed Soleyman city is an indicator of such springs. In order to study the concentration of arsenic, 20 samples were collected from the spring and Asmari anticline observation wells. Concentration of major and trace elements (i.e. As, Fe, Mn, Ni, V, and Li) in the samples were measured. ICP-OES studies were carried out on 3 samples of the surrounding formation. The results showed that Garu spring has arsenic levels higher than 10ppb. Hydrochemical and statistical analysis of water samples and sediment as well as significant correlation of arsenic with main cations (i.e. Nickel and Vanadium) showed that anthropogenic factors do not have an effect on the amount of arsenic. It is found, that the origin of arsenic is geogenic (Gachsaran formation and oil brine influx). The mechanism of arsenic mobility during wet season is the anaerobic respiration of  $Fe^{+3}$  reducing bacteria, whereas, in dry season, the environment is further reduced and as a result the activity of the SRB and IRB in the span of springs leads to the reduction of iron by sulfide from sulfate respiration, which causes arsenic deposition.

**Keywords:** Arsenic, Garu Spring, Gachsaran Formation, Oil Brine, Reducing Bacteria.

Received: January 1, 2018

Accepted: April 20, 2018

## ارزیابی توزیع و منشأ آرسنیک در آبخوان‌های کارستی، مطالعه موردی چشمه شور کارستی گرو در شرق خوزستان

منوچهر چیت‌سازان<sup>۱\*</sup>، سحر شاجری<sup>۲</sup>، سیدیحیی میرزایی<sup>۳</sup> و سیدطارق عبودی<sup>۴</sup>

### چکیده

در ایران چشمه‌های متعددی وجود دارند که به‌وسیله آرسنیک آلوده و غیرقابل شرب شده‌اند. چشمه گرو در محدوده مسجده سلیمان نمونه‌ای از این گونه چشمه‌ها می‌باشد. به‌منظور بررسی غلظت آرسنیک تعداد ۲۰ نمونه آب چشمه و چاه‌های مشاهده‌ای تاق‌دیس آسماری جمع‌آوری شدند. غلظت عناصر اصلی و عناصر فرعی (As, Fe, Mn, Ni, V و Li) در نمونه‌ها اندازه‌گیری شد. مطالعات ICP-OES نیز بر روی ۳ نمونه سازند اطراف منطقه انجام گردید. نتایج نشان داد که چشمه گرو دارای میزان آرسنیک بیش از 10 ppb می‌باشد. تحلیل عاملی نمونه‌ها نشان داد که یون‌های اصلی و عناصر کمیاب آرسنیک، لیتیم، نیکل و وانادیم منشأ یکسان دارند. با توجه به بررسی‌های هیدروشیمی و آماری نمونه‌های آب و سنگ و همچنین همبستگی معنی‌دار آرسنیک با کاتیون‌های اصلی، نیکل، وانادیوم و لیتیم می‌توان منشأ آرسنیک را زمین‌زاد (سازند گچساران و ورود شورابه‌های نفتی) دانست. چگونگی مکانیسم کلیدی آزادسازی و تحرک آرسنیک در فصل مرطوب تنفس بی‌هوازی باکتری‌های احیاکننده  $Fe^{3+}$  است، درحالی‌که در فصل خشک با احیایی‌تر شدن محیط (تأثیر بیشتر شورابه نفتی)، فعالیت میکروارگانیزم‌های SRB و IRB موجود در دهانه چشمه سبب احیا آهن به‌واسطه سولفید حاصل از تنفس سولفاتی می‌شود که این امر سبب تشکیل رسوب آرسنیک می‌گردد.

**کلمات کلیدی:** آرسنیک، چشمه گرو، سازند گچساران، شورابه نفتی، باکتری‌های احیاکننده.

تاریخ دریافت مقاله: ۹۶/۱۰/۱۱

تاریخ پذیرش مقاله: ۹۷/۱/۳۱

1- Professor, Department of Geology, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran. Email: Chitsazan.mc@gmail.com

2- M.Sc. Student, Department of Geology, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran.

3- Assistant Professor, Department of Geology, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran.

4- Ph.D. Student, Department of Geology, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran.

\*- Corresponding Author

۱- استاد آب‌شناسی دانشکده علوم زمین، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران.

۲- کارشناسی ارشد آب‌شناسی دانشکده شهید چمران اهواز، اهواز، ایران.

۳- استادیار آب‌شناسی دانشکده علوم زمین، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران.

۴- دانشجوی دکتری آب‌شناسی دانشکده شهید چمران اهواز، اهواز، ایران.

\*- نویسنده مسئول

بحث و مناظره (Discussion) در مورد این مقاله تا پایان زمستان ۱۳۹۷ امکانپذیر است.

## ۱- مقدمه

آلودگی منابع آب به آرسنیک یکی از مهم‌ترین خطراتی است که اکوسیستم‌های طبیعی و سلامت انسان را تهدید می‌کند (IPCS, 2001). آرسنیک یکی از سمی‌ترین آلاینده‌های آب زیرزمینی و خاک است. این شبه‌فلز بیستمین عنصر فراوان پسته زمین و چهاردهمین عنصر فراوان آب به حساب می‌آید (Oremland and Stoltz, 2003). آرسنیک به صورت عنصر طبیعی و یا به صورت آرسنید، سولفید، سولفات‌ها و اکسیدها در طبیعت یافت می‌شود (Sparks and Selim, 2001). به طور کلی منابع آزادسازی آرسنیک را می‌توان به ۲ دسته کلی تقسیم کرد که شامل: (۱) آزادسازی آرسنیک موجود در پوسته زمین در نتیجه فرسایش فیزیکی و شیمیایی است که این آزادسازی زمین زاد می‌باشد و فعالیت انسانی در آن دخیل نیست، و (۲) آزادسازی بر اثر فعالیت‌های مستقیم و غیرمستقیم انسان‌ها که منشأ انسان‌زاد نامیده می‌شود (bundsuh et al., 2011; Smedley and Kinniburgh, 2002). آرسنیک به گونه‌های غیر آلی و آلی در طبیعت دیده می‌شوند که گونه غیر آلی آن بسیار سمی‌تر از آرسنیک آلی است (Lim et al., 2007). تماس با آب‌های آلوده به آرسنیک سبب اختلالات مختلف دستگاه تنفسی، دستگاه گوارشی، دستگاه قلبی عروقی و انواع سرطان‌ها می‌شود (Mandal et al., 1996; Maharjan et al., 2005). در حال حاضر بیش از ۱۵۰ میلیون نفر در معرض استفاده از آب‌های آلوده به آرسنیک قرار دارند (Stroud et al., 2011). مطالعات فراوانی پیرامون آرسنیک در جهان صورت گرفته که می‌توان به وجود آرسنیک در رسوبات دلتای پارایادوسال<sup>۱</sup> در برزیل (Mirlean et al., 2014)، وجود آرسنیک در کانی رآلگارد در سنگ گرانیت موجود در منطقه راجانندگان<sup>۲</sup> و کانکر<sup>۳</sup> در هند (Shukla et al., 2010) و استفاده از آفت کش آرسنیک در مزارع نیشکر در ایالت متحده (Cutler et al., 2013) اشاره کرد.

(Chitsazan et al., 2009)، سیستان و بلوچستان (Rajaei et al., 2012) و کردستان (Safari et al., 2016) اشاره نمود.

چشمه گرو گلگیر با دبی ۴۰۰ لیتر بر ثانیه در جنوب شرقی شهر مسجدسلیمان واقع شده است (Zarasvandi and Mirzaei, 2008). تا به حال گزارش‌های متعددی از آلودگی این چشمه به ثبت رسیده است؛ اما منشأ این آلودگی‌ها مورد بررسی قرار نگرفته است (Zarasvandi and Mirzaei, 2008; Ghaderi, 2012). اهمیت بررسی این چشمه از آن نظر است که این چشمه به عنوان چشمه آب‌درمانی در منطقه مورد استفاده قرار می‌گیرد. برای جلوگیری از عوارض اولیه بیماری‌های ناشی از آلودگی آرسنیک، بررسی منشأ و میزان این آلودگی بسیار حائز اهمیت است. هدف اصلی این مقاله تمرکز بر وقوع، منبع و توزیع فراوانی آرسنیک در این چشمه می‌باشد.

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱- معرفی منطقه مورد مطالعه

چشمه گرو در منتهی‌الیه پلانژ شمال غربی تاقدیس آسماری، در طول جغرافیایی "۲۷' ۳۰" ۴۹° شرقی و عرض جغرافیایی "۵۲' ۴۶" ۳۱° شمالی، در جنوب شرق شهرستان مسجدسلیمان، شمال شرق شهرستان اهواز و در حوضه کارون میانی واقع شده است. منطقه از نظر جایگاه زمین‌شناختی بخشی از زاگرس چین‌خورده است که در بخش فروافتادگی دز فول قرار گرفته است. عوارض و پدیده‌های زمین‌ساختی این منطقه تحت تأثیر تکتونیک عمومی زاگرس می‌باشد. الگوی چین‌خوردگی‌های ناهماهنگ این منطقه باعث ایجاد میدان نفتی مسجدسلیمان گردیده است (شکل ۱).

سازندهای زمین‌شناسی در منطقه مورد مطالعه، از قدیمی‌ترین به جوان‌ترین عبارت‌اند از: (۱) سازند شیلی- مارنی پایده با سن ائوسن- الیگوسن (۲) سازند آهکی آسماری، (۳) سازند گچی و مارنی گچساران، (۴) سازند آهکی- مارنی میشان، (۵) سازند ماسه‌سنگی- مارنی آغاجری همراه با بخش لهری، (۶) سازند کنگلومرای بختیاری و در نهایت (۷) نهشته‌های کواترنری قرار می‌گیرند (شکل ۱). گسل و تاقدیس آسماری از ساختارهای اصلی زمین‌شناختی منطقه‌اند. این ساختارها تأثیر زیادی بر وضعیت کمی و کیفی منابع آبی منطقه دارند. چشمه‌های کارستی گرو در پلانژ شمال غربی تاقدیس آسماری واقع شده‌اند و از آبخوان آهکی آسماری منشأ می‌گیرند. یک از گسل‌های فرعی روانده زاگرس در پلانژ شمال غربی تاقدیس سبب به وجود آمدن دهانه‌های چشمه‌های متعدد شده است.

در ایران اولین آلودگی آب‌های زیرزمینی به آرسنیک در کردستان توسط وانایی گزارش شده است (Vanaei et al., 2006). لیکن هنوز آمار مشخصی از منابع آب آلوده به آرسنیک در ایران وجود ندارد. دلیل این موضوع آن است که پایش گسترده‌ای در منابع آبی کشور از نظر مقدار آرسنیک انجام نشده و پایش‌ها به صورت محدود و محلی بوده‌اند، که از آن جمله می‌توان به آرسنیک حاصل از منابع زمین‌زاد و فعالیت‌های آتشفشانی در منطقه بیجار استان کرمان (Karimi et al., 2015)، شهرستان هشتروند در استان آذربایجان شرقی (Behbahaninia and Farahani, 2016) و آذربایجان غربی (Hashemi et al., 2014)، آلودگی آب در خراسان رضوی (Bagherifam et al., 2014)، منطقه میداوود در استان خوزستان

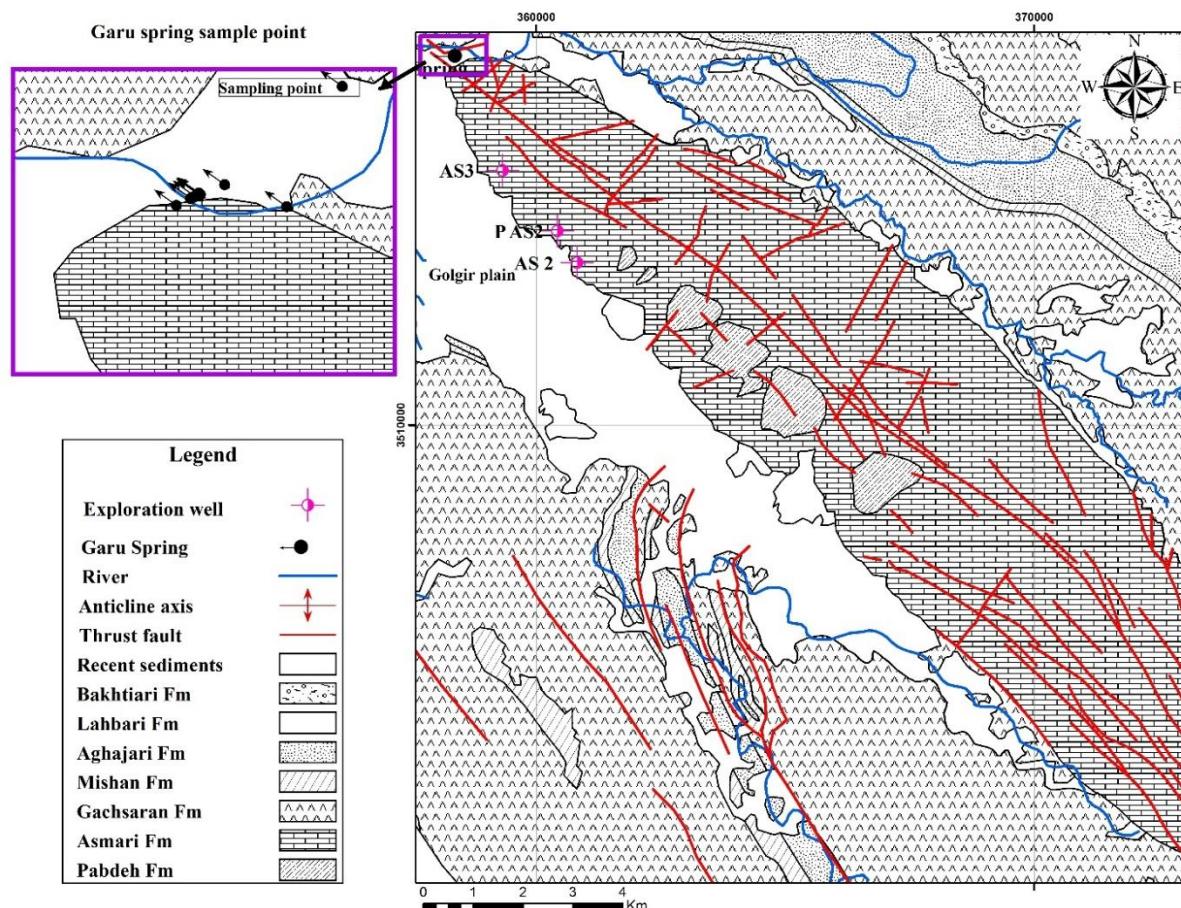


Fig. 1- Geological map of the study area  
 شکل ۱- موقعیت جغرافیایی منطقه مورد مطالعه

## ۲-۲- روش نمونه برداری و بررسی

هجده نمونه از منابع آب زیرزمینی و ۲ نمونه از آب سطحی منطقه در بهمن ۹۳ به عنوان شاخص فصل مرطوب و شهریورماه ۹۴ به عنوان شاخص فصل خشک و همچنین ۳ نمونه سنگ از سازندهای منطقه برداشت شد. در فصل خشک، ریزش‌های جوی منطقه بسیار کم بوده و به علت عدم تغذیه آب زیرزمینی توسط این ریزش‌ها تعادل هیدروشیمیایی بین رسوبات آبخوان و آب زیرزمینی وجود داشته و بهتر می‌توان آلودگی‌های زمین‌زاد احتمالی را تشخیص داد. هم‌زمان با نمونه برداری درجه حرارت، هدایت الکتریکی، pH و Eh توسط دستگاه Hach HQ 40d اندازه‌گیری شد. به منظور اطمینان از وجود آرسنیک در منطقه از کیت صحرایی Hach Ez Arsenic test استفاده گردید. صحت و دقت این کیت در مطالعات قبلی تعیین شده است (Mesdaghinia et al., 2005). نمونه‌های آب در بطری‌های پلی‌اتیلنی به حجم ۲۵۰ ml و شیشه‌های تیره‌رنگ (به منظور بررسی

فلزات سنگین) نگهداری شد. بطری‌های نمونه برداری قبلاً توسط اسید نیتریک ۵٪ و آب دو بار تقطیر کاملاً تمیز گردید. pH نمونه‌هایی که برای آنالیز فلزات و کاتیون‌ها برداشت شده بودند به منظور تثبیت این عناصر توسط اسید نیتریک ۶۵٪ به زیر ۲ رسانده شد. پس از آن نمونه‌ها تا رسیدن به آزمایشگاه در فلاکس یخ نگهداری شدند. یون‌های اصلی نمونه‌های برداشت شده توسط دستگاه یون کروماتوگرافی (Metrohm-Compact IC, 761) آزمایشگاه آب دانشگاه شهید چمران اهواز و فلزات سنگین (آرسنیک، آهن، منگنز، نیکل و وانادیوم کل) توسط جذب اتمی آزمایشگاه مرکزی دانشگاه شهید چمران اهواز با دقت ppm ۰/۰۰۱ آنالیز گردیدند (جدول ۱). برای تعیین منابع احتمالی آرسنیک و شناسایی خواص ژئوشیمیایی سازند اطراف و مواد آبخوان، دو نمونه از سازند گچساران (مارن خاکستری و قرمز) و یک نمونه از سازند آسماری جمع‌آوری شد. نمونه‌ها به روش ICP-OES<sup>4</sup> در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه شهید چمران اهواز با حد تشخیص ppb آنالیز گردیدند.

**Table 1- Physical and chemical measurement of groundwater and Tembi river samples**

**جدول ۱- نتایج سنجش‌های فیزیکی- شیمیایی نمونه‌های آب زیرزمینی و رودخانه تمبی**

sample	Meq/l							Fe <sub>Total</sub> (ppb) <sup>a</sup>	Mn Total (ppb) <sub>b</sub>	Li (ppb)	As Total (ppb) <sub>c</sub>	Ni (ppb)	V (ppb)	EC (µmho/ cm)	T (°C)	pH	Eh	Depth (m)
	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>											
R <sub>1</sub>	73.51	9.29	155.9	0.13	1.95	180	52.97							160200	20.1	8.02	-53.5	
R <sub>2</sub> *	65.27	9.68	310.9	0.7	1.8	94.46	281.7							34100	26.9	7.44	-23	
SP <sub>1</sub>	19.35	6.9	42.13	0.22	3.9	25.1	37.84							5180	27.6	7.07	-4.1	
SP <sub>2</sub>	20.87	6.85	37.73	0.2	2.9	27.1	32.38							4770	27.4	7.24	-13.9	
SP <sub>3</sub>	14.56	5.61	42.94	0.35	1.04	24.3	37.06	260.4	142.1	32.71	440	600	74.6	4920	27.6	6.91	9.6	
SP <sub>4</sub>	18.08	6.97	41.02	0.63	4.55	25.43	35.42	280.3	150.4	21.4	310	432.1	63.7	4860	27.4	7.052	-3.4	
SP <sub>5</sub>	15.53	4.42	30.67	0.13	5.2	15.98	29.25							4110	27.8	6.97	6.2	
SP <sub>6</sub> *	9.64	3.44	22.53	0.29	3.99	4.64	27.01	90	64.4	0.15	100	500	80.7	3300	29.4	7.06	-1.1	
SP <sub>7</sub> *	9.59	3.43	22.35	0.22	4.08	3.51	26.85							3380	28.9	7.16	-6.5	
SP <sub>8</sub> *	10.8	3.69	25.28	0.21	3.96	5.84	29.82							3620	29.1	7.39	-20.3	
SP <sub>9</sub> *	10.21	3.57	24.44	0.21	3.78	5.43	28.1							3640	29.4	7.2	-9	
SP <sub>10</sub> *	10.69	3.63	24.48	0.18	4.12	5.57	27.79	300	160	0.14	260	404.3	53.4	4160	28.9	7.13	-4.9	
SP <sub>11</sub> *	11.35	3.73	24.56	0.17	4.04	10.31	24.04							3640	28.4	7.1	-3.4	
SP <sub>12</sub> *	10.93	3.68	29.66	0.25	4.42	6.51	31.69							4140	28.4	7.04	0.2	
SP <sub>13</sub> *	11.26	3.95	25.45	0.15	3.59	5.66	30.45							3740	29.1	7.06	-1	
AS3	3.92	1.74	8.53	0.2	1.2	2.06	10.99	997	147.9	3.3	8	3.47	60.79	1236	27.4	7.59	-31.2	
EXP AS 2	3.93	1.7	1.68	0.36	2.73	3.81	1.21	4	51.41	1.8	4.3	14.61	6.39	514	25.7	7.87	-45.7	
AS3*	9.64	3.44	22.53	0.29	2.99	18.7	12.8	4268	199.8	0.02	6.7	1.9	1.15	1315	30.9	7.51	-27.8	201
EXP AS2*	4.05	1.93	2.07	0.07	2.8	0.23	5.68	57.6	77.77	0.02	5.1	2.19	0.72	678	30.6	6.94	6.3	284
P AS2*	6.14	2.39	4.12	0.25	2.8	1.2	9.6	1331.4	119.2	1.3	6.02	5.5	17.26	1209	29.9	7.33	-14	250
Gray Marl of Gachsaran														5350				
Red Marl of Gachsaran														6000				
Asmari														<1				

\* نمونه برداری دوره خشک (a) آهن کل (b) منگنز کل (c) آرسنیک کل

(WHO 2017) و استاندارد ۱۰۵۳ آب ایران (۰/۰۵ ppm) (ISIRI, 2008) برای آب آشامیدنی می‌باشند.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- خواص فیزیکی- شیمیایی و عناصر اصلی نمونه‌های آب

##### زیرزمینی

بررسی ماتریس همبستگی بین عناصر مختلف در نمونه‌های آب در جدول ۲ نشان می‌دهد به جز همبستگی منفی بین آرسنیک و آهن (۰/۳۲-)، آرسنیک با دیگر عناصر مانند نیکل (۰/۸۷)، لیتیم (۰/۸۴)، وانادیوم (۰/۶۵)، منیزیم (۰/۸۵)، کلسیم (۰/۸۱)، سدیم (۰/۷۲)، کلر (۰/۷۱) و سولفات (۰/۶۱) همبستگی مثبت دارد. همبستگی مثبت نشان از منشأ یکسان این پارامترها در نمونه‌های آب زیرزمینی دارد.

#### ۳-۲- تحلیل آماری چند متغیره

در این تحقیق از روش آماری چند متغیره شامل تحلیل مؤلفه‌های اصلی به منظور بررسی منشأ آرسنیک استفاده گردیده است. تحلیل مؤلفه‌های اصلی یک روش آماری چند متغیره می‌باشد که هدف آن ساده کردن مجموعه‌های پیچیده و مختلفی است که بین متغیرهای مشاهده‌ای وجود دارد (Agnyai et al., 2017). به منظور تعیین تعداد مناسب عامل‌ها در این مرحله از روش معیار کایزر (Kaiser, 1958) استفاده شده است.

نتایج سنجش فیزیکی- شیمیایی نمونه‌های آب زیرزمینی در جدول ۱ آورده شده است. ماکزیمم و مینیمم هدایت الکتریکی (EC) به ترتیب مربوط به SP1 و EXP AS2 است که خروجی چشمه و آبخوان کارست آسماری می‌باشند. تقریباً Eh اکثر نمونه‌ها منفی و بین -۱ در SP13 تا -۵۳/۵ در رودخانه می‌باشد. علاوه بر این pH نمونه‌ها نیز از ۶/۹۴ در EXP AS2 تا ۸/۰۲ در رودخانه می‌باشد. همان‌گونه که مشاهده می‌گردد آنیون غالب در تمامی نمونه‌های چشمه، کلرید و به دنبال آن سولفات و بی‌کربنات است. کاتیون غالب سدیم و سپس کلسیم و منیزیم می‌باشد.

با توجه به جدول ۱، میزان آرسنیک کل از ۵/۱ ppb در چاه مشاهده‌ای EXP AS2 تا ۴۴۰ ppb در SP3 چشمه گرو متغیر است. تمامی دهانه‌های چشمه گرو دارای غلظت آرسنیک بیش از حد مجاز توصیه‌شده توسط استاندارد بهداشت جهانی (۰/۰۱ ppm)

**Table 2– Correlation matrix of physical and chemical parameters of major and trace elements**

**جدول ۲- ماتریس همبستگی پارامترهای فیزیکی و شیمیایی عناصر عمده و کمیاب**

	Ca	Mg	Na	K	HCO <sub>3</sub>	Cl	SO <sub>4</sub>	As	Li	Ni	V	Mn	Fe	EC
Ca	1													
Mg	0.941	1												
Na	0.913	0.812	1											
K	0.602	0.643	0.538	1										
HCO <sub>3</sub>	0.395	0.309	0.202	0.193	1									
Cl	0.827	0.745	0.929	0.257	0.207	1								
SO <sub>4</sub>	0.807	0.756	0.789	0.875	0.125	0.516	1							
As	0.815	0.847	0.724	0.436	0.049	0.714	0.615	1						
Li	0.623	0.784	0.538	0.518	-0.289	0.486	0.586	0.84	1					
Ni	0.81	0.757	0.751	0.437	0.24	0.773	0.545	0.874	0.629	1				
V	0.545	0.531	0.689	0.404	0.018	0.748	0.403	0.649	0.499	0.814	1			
Mn	0.49	0.418	0.647	0.203	-0.058	0.542	0.552	0.306	0.234	0.058	0.088	1		
Fe	0.088	-0.048	0.221	0.088	-0.078	0.037	0.329	-0.324	-0.226	-0.407	-0.409	0.675	1	
EC	0.9	0.88	0.91	0.48	0.6	0.99	0.61	0.96	0.48	0.5	0.62	0.64	0.23	1

با استفاده از روش کایزر برای تحلیل عاملی عناصر کمیاب نمونه‌های برداشتی، ۲ عامل اصلی مؤثر بر کیفیت آب زیرزمینی منطقه مورد مطالعه استخراج گردید (جدول ۳) که در مجموع بیش از ۹۲/۲۸٪ از کل واریانس داده‌ها را شامل می‌شوند. نتایج مطالعه نشان می‌دهد که فاکتور اول با ۵۷/۵٪ از کل واریانس بیشترین و عامل ۴ با ۸/۷٪ از کل واریانس کم‌ترین تأثیر را بر روی نمونه‌های برداشت‌شده از منطقه داشته‌اند. درصد واریانس هر یک از مشخصه‌ها نشان از اهمیت آن مشخصه در هیدروشیمی منطقه دارد.

با عناصر کمیاب آرسنیک، لیتیم، نیکل و وانادیوم وجود دارد. به‌دلیل دیگر منشأ یکسانی داشته و در ارتباط با شورابه نفتی می‌باشد. مشخصه‌های مؤثر در دومین عامل عبارت‌اند از: کلسیم، منیزیم، پتاسیم، سولفات و لیتیم، که نشانگر تأثیر انحلال سازند گچساران در منابع آبی منطقه است (Kesler et al., 2012). عامل سوم شامل آهن و منگنز است. این موضوع می‌تواند نشانگر منشأ متفاوت آهن و ناشی از برداشت نمونه از آب راکد پیرومترها و چاه‌های اکتشافی و تأثیر لوله جدار بر محتوی آهن باشد. عامل چهارم نیز شامل بیکربنات است که چگونگی افزایش بیکربنات در منابع آبی را نشان می‌دهد. بیکربنات در آب‌های با املاح بالا خیلی زود به حد اشباع می‌رسد؛ لذا روند مشابه با سایر املاح که در فاکتور یک تجمع پیدا کرده‌اند نشان نمی‌دهد. در واقع با ادامه فرآیند انحلال، غلظت بیکربنات به دلیل اینکه آب نسبت به کربنات کلسیم و منیزیم به حد اشباع رسیده است افزایش نمی‌یابد.

### ۳-۳- منشأیابی آرسنیک

در بسیاری از مناطق جهان، آرسنیک موجود در محیط مربوط به فعالیت انسانی می‌باشد. لیکن منبع اصلی آلودگی سفره‌های آب زیرزمینی به آرسنیک منشأ طبیعی و حاصل اکسید آلومینیوم، آهن و منگنز در رسوبات می‌باشد (Hingston et al., 1971). به‌منظور شناخت منشأ آرسنیک تمام عوامل احتمالی ایجادکننده آلودگی آرسنیک در منطقه مورد بررسی قرار گرفت.

### ۳-۴- کارخانه سیمان

آرسنیک به‌عنوان محصول جانبی فرآیند تولید سیمان به‌حساب می‌آید. با توجه به فعالیت کارخانه سیمان در ۵ کیلومتری چشمه، احتمال آلودگی منابع آب زیرزمینی توسط این عامل در ابتدا مورد بررسی قرار

با استفاده از روش کایزر برای تحلیل عاملی عناصر کمیاب نمونه‌های برداشتی، ۲ عامل اصلی مؤثر بر کیفیت آب زیرزمینی منطقه مورد مطالعه استخراج گردید (جدول ۳) که در مجموع بیش از ۹۲/۲۸٪ از کل واریانس داده‌ها را شامل می‌شوند. نتایج مطالعه نشان می‌دهد که فاکتور اول با ۵۷/۵٪ از کل واریانس بیشترین و عامل ۴ با ۸/۷٪ از کل واریانس کم‌ترین تأثیر را بر روی نمونه‌های برداشت‌شده از منطقه داشته‌اند. درصد واریانس هر یک از مشخصه‌ها نشان از اهمیت آن مشخصه در هیدروشیمی منطقه دارد.

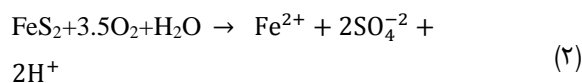
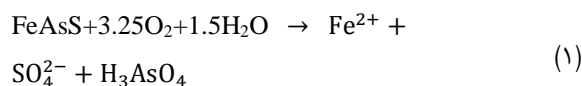
**Table 3– Rotated factor matrix for major and trace elements**

**جدول ۳- ماتریس عاملی دوران یافته برای عناصر عمده و کمیاب**

Parameters	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
Ca	0.777	0.49	-	-
Mg	0.751	0.541	-	-
Na	0.779	-	-	-
K	-	0.975	-	-
HCO <sub>3</sub>	-	-	-	0.96
Cl	0.916	-	-	-
SO <sub>4</sub>	-	0.838	-	-
EC	0.916	-	-	-
pH	-0.878	0.324	-	-
As	0.848	-	-	-
Li	0.612	0.489	-	-
Ni	0.884	-	-	-
V	0.756	-	-	-
Mn	-	-	0.894	-
Fe	-	-	0.919	-

بر اساس مشخصه‌های مؤثر در جدول ۳، عامل اول شامل یون‌های کلسیم، منیزیم، سدیم، کلر، آرسنیک، لیتیم، نیکل و وانادیوم است که با افزایش مواد محلول و هدایت الکتریکی همراه است. بر این اساس می‌توان چنین نتیجه‌گیری کرد که ارتباط مستقیمی بین عناصر عمده

در این صورت، طبق رابطه ۱ و ۲ باید همبستگی مثبت و قوی بین آرسنیک و سولفات مشاهده شود (Vink, 1996) که این همبستگی در منطقه مورد مطالعه ۰/۶۱ می باشد. اگرچه همبستگی مناسبی بین سولفات و آرسنیک دیده می شود ولی شرایط pH-Eh حاکم بر منطقه امکان آزادسازی آرسنیک از کانی های سولفیدی را فراهم نمی کند (شکل ۳). علت همبستگی بین این دو عنصر هم منشأ بودن آنهاست، لیکن از یک منشأ ثانویه مستقل از پیریت سازندهای آسماری وارد منابع آب زیرزمینی چشمه شده اند. در نتیجه سولفات آزاد شده در منطقه حاصل واکنش ۱ و ۲ نمی باشد. عدم وجود آنومالی آرسنیک در آبخوان آهکی تاقدیس آسماری شاهدی برای نتیجه گیری است.



گرفت. طبق تحقیقات انجام شده رضایی (Rezaei, 2009) در صورتی که آرسنیک منشأ زمین زاد داشت باشد همبستگی بین  $\text{CO}_2$  و آرسنیک مشاهده نمی شود. بدین منظور، نمودار نمایه اشباع گاز  $\text{CO}_2$  با آرسنیک ترسیم گردید. نمایه اشباع گاز  $\text{CO}_2$  با استفاده از کد کامپیوتری PHREEQC به دست آمده و در جدول ۴ نمایش داده شده است. همان گونه که در شکل ۲ مشاهده می شود رابطه معناداری بین آرسنیک و نمایه اشباع گاز  $\text{CO}_2$  وجود ندارد که نشان دهنده عدم آلودگی آرسنیک منابع آب زیرزمینی توسط گردوغبار حاصل از کارخانه سیمان می باشد.

### ۳-۵- سازند آسماری

طبق مطالعات انجام شده توسط وینک (Vink, 1996) همچنین و دز و گارلز (Woods and Garrels, 1987) وجود پیریت در سنگ آهک می تواند دلیل آزادسازی آرسنیک باشد. در بررسی های قبلی منطقه مورد مطالعه پیریت در سازند آهکی آسماری دیده شده است (Zarasvandi and Mirzaei, 2008). این موضوع، آزادسازی آرسنیک در چشمه گرو توسط سازند آهکی را افزایش می دهد.

Table 4- Saturation index of  $\text{CO}_2$

Sample	R	SP3	SP4	SP6	SP10	AS3	EXP-AS2	AS3*	EXP-AS2*
saturation index of $\text{CO}_2$	-1.99	-2.19	-1.56	-1.59	-1.58	-2.08	-1.71	-1.71	-1.7

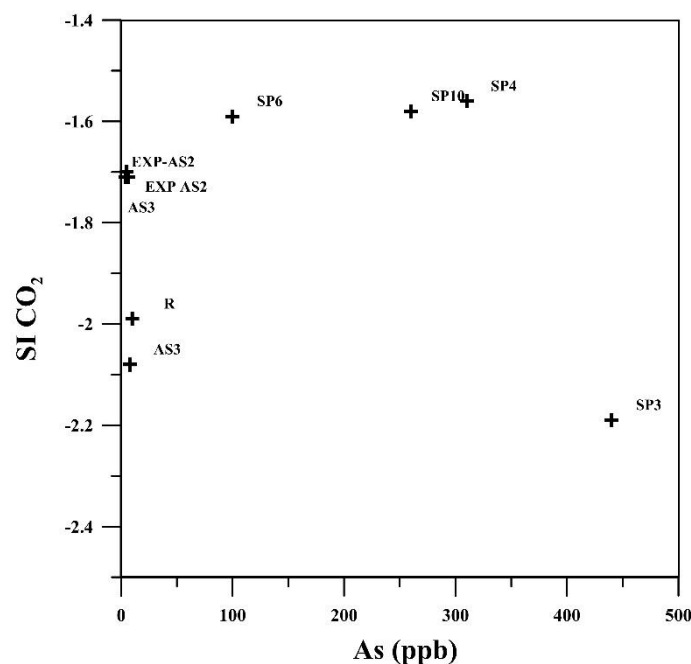


Fig. 2- Combined diagram of groundwater  $\text{CO}_2$  saturation variations vs arsenic

شکل ۲- تغییرات نمایه اشباع  $\text{CO}_2$  آب زیرزمینی منطقه در برابر عنصر آرسنیک

انتهایی فعالیت خود می‌باشد. پویان (Poyan, 2015) در طی مطالعات انجام شده خود به این نتیجه رسید که در مراحل انتهایی عملیات تولید در میداین نفتی عناصر کمیاب باریم و آرسنیک مشاهده می‌شود. وی بر اساس pH و نوع مرحله فرآیند تولید، جدول ۵ را ارائه داد. مشاهده شده در چشمه نیز نشان می‌دهد شورابه نفتی وارد شده به چشمه از مخزنی نشت می‌کند که در نقطه پایانی فعالیت خود می‌باشد و می‌تواند میزان آرسنیک بالایی در شورابه آن وجود داشته باشد. همبستگی مثبت و بالایی بین آرسنیک و وانادیوم (۶۵٪) و همچنین آرسنیک و نیکل (۸۷٪) (جدول ۲) مشاهده می‌شود، که وانادیوم و نیکل از عناصر اصلی موجود در شورابه‌های نفتی هستند. با این شواهد می‌توان شورابه نفتی نشت یافته به چشمه را منشأ دیگری برای آرسنیک در منطقه به حساب آورد.

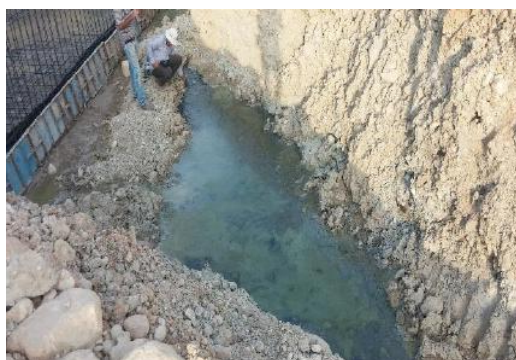
**Table 5- Increase of the toxicity of water in oil production process (Poyan, 2015)**

جدول ۵- افزایش سمی شدن آب همراه در فرآیند تولید نفت (Poyan, 2015)

Contaminants	Midpoint	Detection	Final point
pH	8 - 6.6 - 6.4		8.1 - 7.6 - 2.7
Benzene	Yes	60	Yes
Phenanthrene	Yes		Yes
Barium	No		Yes
Arsenic	No		Yes

### ۳-۷- سازند گچساران

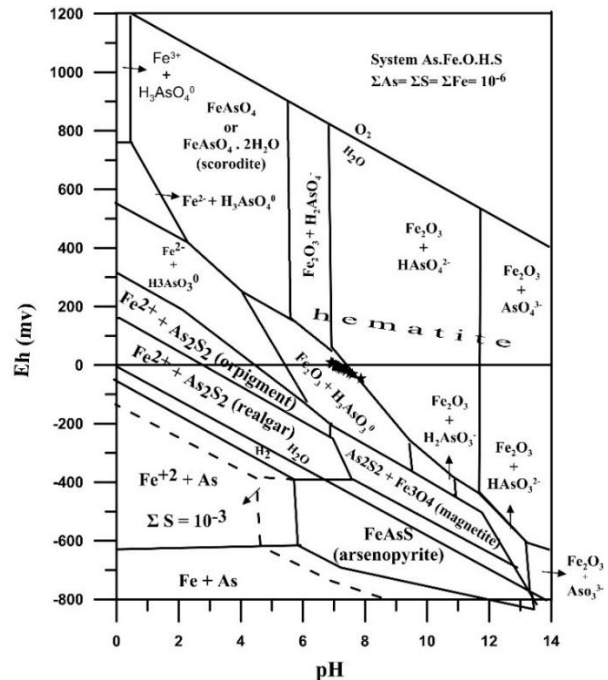
میزان آرسنیک نمونه‌های برداشتی از سازند گچساران (مارن خاکستری‌رنگ و قرمز رنگ گچساران) حدوداً ۶ ppm گزارش شده است (جدول ۱). وجود آرسنیک در سازند گچساران توسط Chitsazan (2009) نیز مشاهده شده است. طبق تحقیقات انجام شده توسط Oremland and Stolz (2003)، تغییرات محیط (احیایی) و دما مهم‌ترین فاکتورهای کنترل کننده آزادسازی گونه‌های مختلف آرسنیک در آب‌ها می‌باشند.



**Fig. 4- A view of the Garu Spring in the northwest nose of Asmari Anticline**

### شکل ۴- نمایی از چشمه گرو در دماغه شمال غربی تاقدیس اسماری

تحقیقات منابع آب ایران، سال چهاردهم، شماره ۳، پاییز ۱۳۹۷  
Volume 14, No. 3, Fall 2018 (IR-WRR)



**Fig. 3- Eh-pH diagram of the stability of different species of arsenic and iron (Selinus, 2005)**

شکل ۳- نمودار Eh-pH محدوده پایداری گونه‌های مختلف آرسنیک و آهن (Selinus, 2005)

### ۳-۶- شورابه‌های نفتی

دخالته شورابه‌های نفتی، انحلال سازند گچساران و ظهور مواد هیدروکربنی (شکل ۴) در دهانه چشمه از جمله عوامل دخیل در هیدروشیمی و میکروبیواکولوژی چشمه کارستی گرو می‌باشد. طبق بررسی‌های انجام شده توسط زراسوندی و میرزایی (Zarasvandi and Mirzaei, 2008) منشأ نفت موجود در این چشمه، حاصل از میدان نفتی مسجدسلیمان می‌باشد. این نفت از طریق گسل موجود در منطقه وارد چشمه گردیده است (شکل ۵).

مخزن میدان نفتی مسجدسلیمان قدمت زیادی داشته و حال در مراحل



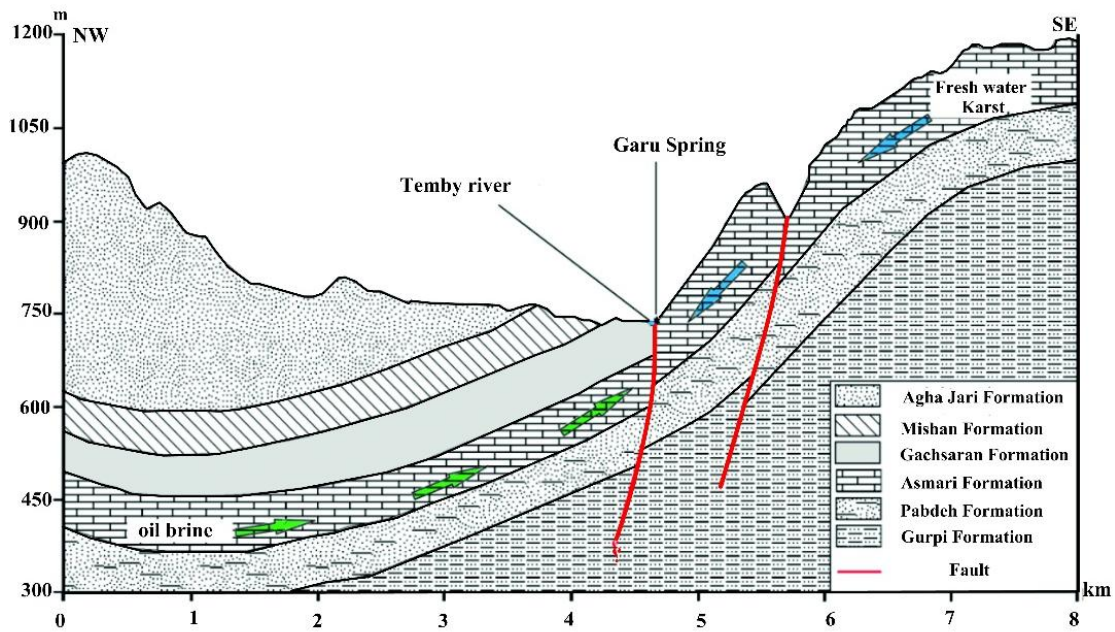


Fig. 5- A conceptual model of the Garu spring mixture system

شکل ۵- مدل مفهومی سیستم اختلاط چشمه گرو

(Oremland and Stoltz, 2003). در نتیجه در فصل مرطوب میزان آزادسازی آرسنیک افزایش می‌یابد (شکل ۷).

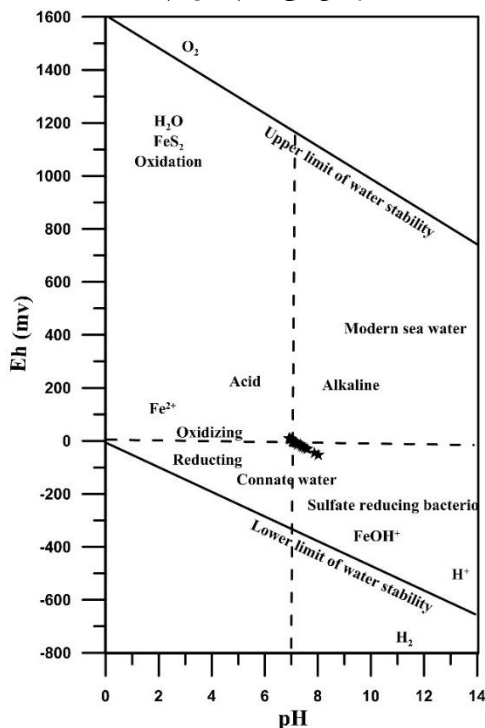


Fig. 6- Eh-pH diagram of the stability of different species of iron (Islam et al., 2004)

شکل ۶- نمودار Eh-pH محدوده پایداری گونه‌های مختلف آهن (Islam et al., 2004)

آب رودخانه در امتداد گسل نفوذ کرده و این امر سبب افزایش دمای آن می‌شود، همچنین وجود مواد هیدروکربنی و تجزیه آن‌ها نیز به احیایی شدن محیط کمک می‌کند (Rooney-Varga et al., 1999). بدین صورت افزایش دما در منطقه سبب آزادسازی آرسنیک موجود در سازند گچساران می‌شود. آزادسازی آرسنیک در آب‌های زیرزمینی از این طریق باعث به خطر انداختن استفاده از منابع آب چشمه شده است.

### ۳-۸- بررسی تغییرات آرسنیک در فصول مختلف

در فصل مرطوب با توجه به شرایط Eh-pH حاکم در منطقه، آرسنیک که به صورت جذب سطحی در رسوبات دهانه چشمه وجود دارد، با تنفس بی‌هوازی باکتری‌های احیاکننده  $Fe^{3+}$  آزاد شده و وارد آب زیرزمینی می‌شود (Islam et al., 2004). نمودار pH-Eh پایداری گونه‌های آهن نشان‌دهنده وجود محیطی احیایی و آزادسازی آهن سه‌ظرفیتی در منطقه می‌باشد (شکل ۶).

باکتری‌های بی‌هوازی موسوم به دوری پیگمنتوم قادرند در شرایطی که غلظت مواد هیدروکربنی به دلیل رقیق شدن کاهش می‌یابند، به طور هم‌زمان یون‌های  $SO_4^{2-}$  و  $Fe^{3+}$  را احیا کرده و گاز  $H_2S$  و  $AS^{3+}$  تولید نمایند (Haury et al., 2000; Newman et al., 1997). بیشتر این باکتری‌ها با آزاد کردن آنزیم‌های احیاکننده آرسنات با نام آرسنات رداکتاز باعث تسریع واکنش‌های موجود می‌شوند



هیدروژن در شرایط فوق‌العاده احیاء کننده‌ای باشد که در منطقه حاکم است. در نتیجه این فعل و انفعالات  $H_2S$  تولید می‌شود، این گاز با انواعی از فلزات و عناصر موجود در محیط ترکیب و سبب احیاء و رسوب آن‌ها می‌شود (Sorokin et al., 2001). افزایش سولفید هیدروژن سبب کاهش آرسنیک محلول و رسوب آن‌ها به صورت سولفید آرسنیک می‌شود (Webster, 1990). روش عمل باکتری‌ها در چشمه گرو به این ترتیب است که باکتری‌های احیاء کننده سولفات و آهن، ترکیبات آلی را با استفاده از سولفات اکسید نموده و بی‌کربنات و سولفید هیدروژن ایجاد می‌نمایند. در مرحله بعد سولفید هیدروژن با یون آرسنات ترکیب و سولفیدهای نامحلول را به شکل کمپلکس متراکم یا زرد رنگ تا سبز تشکیل می‌دهند و در نهایت این محصول سولفیدی رسوب می‌کند (شکل ۴).

### ۳-۹- منشأ گاز هیدروژن سولفور در چشمه مورد مطالعه

برای تعیین تخریب زیستی می‌توان با توجه به داده‌های حاصل از آنالیز کروماتوگرافی گازی، دیاگرام نسبت‌های Pir/nC17 در مقابل Pir/nC18 ترسیم نمود (Mirzaei, 2015). نمودار تغییرات مقادیر Pir/nC17 در مقابل Pir/nC18، (شکل ۸) در نفت برداشت‌شده از چشمه حاکی از این واقعیت می‌باشد که فرآیندهای تخریب زیستی و اکسیداسیون بر روی آن‌ها تأثیر کمتری گذاشته‌اند و نتوانسته ایزوپروپونوئیدهای پرستان و فیتان را از بین ببرند؛ بنابراین عامل اصلی تولید گاز هیدروژن سولفور در منطقه فعالیت باکتری‌های احیاء کننده سولفات نمی‌باشد. بلکه احیاء ترموشیمیایی سولفات در مخازن کربناته، نقش اصلی در تولید این گاز در چشمه مورد مطالعه داشته است.

### ۳-۱۰- مدیریت منابع آب زیرزمینی

افزایش میزان آرسنیک در آب چشمه گرو یک چالش جدی در منطقه می‌باشد که سبب می‌گردد حجم عظیمی از آب زیرزمینی شیرین کارست که منبع اصلی تأمین کننده آب شرب در منطقه است، به دلیل خروج از چشمه و اختلاط با منابع آلوده کننده هدر رود. مشکل آلودگی این منابع به آرسنیک و آلودگی همراه آن (جیوه، سلنیم، تیتانیم، بور، لیتیم و فلوئور و هیدروژن سولفید) اهمیت بسیار بالایی دارد چراکه در طول زمان در صورت تماس بیشتر اهالی با آرسنیک با یک اپیدمی، از بیماری‌های ناشی از آلودگی آرسنیک در منطقه مواجه خواهیم شد. برای جلوگیری از این اپیدمی نظارت مکرر بر آب زیرزمینی مورد نیاز است و راه‌های مؤثری برای کاهش مخاطرات آرسنیک باید مدنظر قرار گیرد. اگرچه مطالعاتی در گذشته برای کاهش آرسنیک در منطقه پیشنهاد شده است ولی هنوز اقدام مؤثری در منطقه صورت نگرفته است (Chitsazan et al., 2013).

در فصل خشک، به دلیل کاهش حجم آب ورودی به چشمه، مواد هیدروکربنی تأثیر بیشتری در احیاء تر شدن محیط چشمه دارند. در محیط‌های به شدت احیایی، آرسنیک ۳ ظرفیتی به سرعت به وسیله کلنی باکتری‌های همراه با میکروفیت‌ها به آرسنیک ۵ ظرفیتی تبدیل می‌شود و در نتیجه آرسنیک به صورت سولفید آرسنیک ( $As_2S_3$ ) رسوب می‌کند (Wilkie and Hering, 1996). طبق بررسی‌های انجام شده توسط Chitsazan (2009)، شمار میکروارگانیسم‌های  $SRB^5$  و  $IRB^6$  در چشمه گرو بسیار بالا می‌باشد. اگر این میکروارگانیسم‌ها در مدت زمان طولانی در تماس با آب آلوده به آرسنیک باشد، سبب کاهش آرسنیک محلول می‌گردند. باکتری‌ها با ایجاد شرایط احیایی سبب احیاء و حل شدن مقداری از آهن شده و سپس این آهن احیاء شده با سولفید حاصل از تنفس سولفاتی واکنش داده و رسوب می‌گردد. در حضور هم‌زمان آهن، سولفات و آرسنات، ابتدا آهن احیاء شده و پس از آن احیاء و رسوب آرسنات آغاز می‌گردد.

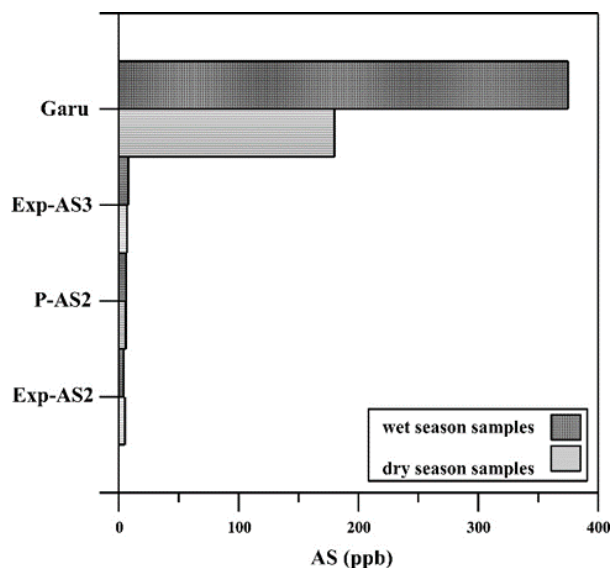


Fig. 7- Arsenic concentration in collected samples  
شکل ۷- غلظت آرسنیک نمونه‌های برداشت‌شده

علاوه بر این، آرسنیک اگرچه عنصری ضروری برای باکتری‌ها نیست ولی ساختمان آن شبیه به ساختمان فسفر می‌باشد. فسفر یک ماده مغذی برای رشد میکروارگانیسم‌هاست. تحقیقات نشان داده است که آرسنیک و فسفر به عنوان ماده غذایی برای بعضی باکتری‌ها رقابت می‌کنند ولی تمایل برای جذب فسفات بیشتر از تمایل برای جذب آرسنیک می‌باشد و در صورت عدم دسترسی به فسفر، باکتری آرسنیک را جذب می‌کنند (Foti et al., 2007). محتمل‌ترین نوع دخالت میکروارگانیسم‌های  $SRB$  در تبدیل آرسنیک از حالت محلول یعنی آرسنات به انواع فرم‌های نامحلول شاید واکنش آرسنات با سولفید

رودخانه در راستای گسل به اعماق رفته و تحت تأثیر دما و محیط احیایی اطراف چشمه قرار می‌گیرد و این عوامل همگی دست در دست هم باعث آزادسازی آرسنیک موجود در سازند گچساران می‌شود. همبستگی بالای آرسنیک با نیکل و وانادیوم نیز نشان می‌دهد که منشأ ثانویه تولید آرسنیک مخصوصاً در فصل خشک نشت نفت از مخزن مسجدسلیمان به چشمه می‌باشد. در فصل مرطوب آزادسازی آرسنیک با تنفس بی‌هوازی باکتری‌های احیاکننده  $Fe^{3+}$  آزاد شده و وارد آب زیرزمینی می‌شود ولی در فصل خشک به دلیل احیایی شدن شدید محیط میکروارگانیسم‌های SRB و IRB باعث می‌شوند که آهن همراه با آرسنیک رسوب کند. علاوه بر این زمان ماندگاری بیشتر آب در محیط سبب می‌گردد که این میکروارگانیسم‌ها در تماس بیشتر با آب چشمه قرار گیرد و از آرسنیک در فقدان فسفر به‌عنوان ماده غذایی استفاده کنند.

#### ۵- تشکر

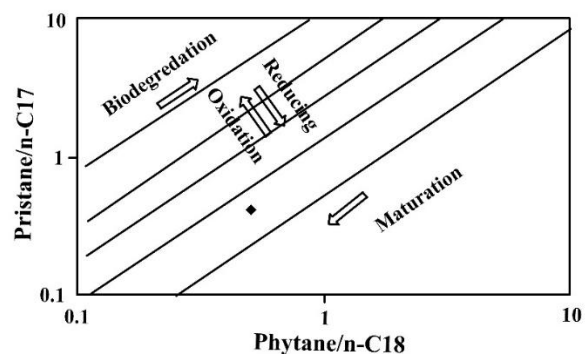
نویسندگان از سازمان آب و برق استان خوزستان بابت همکاری لازم در تأمین آمار و اطلاعات و همچنین پشتیبانی مالی این پروژه کمال قدردانی را می‌نمایند.

#### پی‌نوشت‌ها

- 1- Paraiba do Sul
- 2- Rajnandgaon
- 3- Kanker
- 4- Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry
- 5- Sulfate Reducing Bacteria
- 6- Iron Related Bacteria

#### ۶- مراجع

- Agniyai F, Zarei M, Asadi S (2017) Study of the origin of fluoride in groundwater in southern Iran, Sahra bagh Larestan. *Journal of Advanced applied geology* 24:38-48 (In Persian)
- Behbahaninia A, Farahani M (2016) Investigation of natural sources contamination with arsenic in the suburbs of Hashtrood city, East Azerbaijan Province. *International journal of Environmental Science and Technology* 3(18):469-475 (In Persian)
- Bagherifam S, Lakzian A, Fotovat A, Khorasani R, Akbarzadeh S, Motadaien A (2014) Immobilization of arsenic in a calcareous soil using an iron-manganese and aluminum-modified zeolite. *International journal of Environmental Science and Technology* 2(16):39-54 (In Persian)



**Fig. 8- Determination of biodegradation of oil samples studied on the basis of the of ratio isoprenoid Pristane and Phytane and normal alkaline C17 and C18 (Wever, 2000)**

شکل ۸- تعیین تجزیه بیولوژیکی برای نمونه‌های نفتی مورد مطالعه بر اساس نسبت ایزوپرنوئیدهای پرستان و فیتان و آلکان‌های نرمال C17 و C18 (Wever, 2000)

یکی از اقدامات مهمی که باید در منطقه به‌طور مداوم صورت گیرد بررسی نوع آرسنیک موجود در منطقه است و همچنین از آنجا که آلودگی آرسنیک چشمه بعد از گسل فرعی موجود در پلانز شمال غربی تاقدیس صورت می‌گیرد، پیشنهاد می‌شود آب شیرین آبخوان تاقدیس آسماری قبل از رسیدن به گسل فرعی مورد استفاده قرار گیرد.

#### ۴- نتیجه‌گیری

آنالیز شیمیایی نمونه‌های برداشت‌شده از چشمه گرو و تاقدیس آسماری در شمال خوزستان در سال ۹۳-۹۴ نشان داد که تمامی نمونه‌های برداشت‌شده از چشمه در فصول مرطوب و خشک حاوی آرسنیک بیش از استاندارد جهانی می‌باشند (WHO, 2017). ماتریس همبستگی آرسنیک با دیگر پارامترها (جدول ۲)، نشان داد که همبستگی بالایی بین آرسنیک کل با لیتیم ( $0/84$ )، نیکل ( $0/87$ )، وانادیوم ( $0/65$ ) و EC ( $0/96$ ) دیده می‌شود؛ که این امر بیانگر این مطلب است که بین آزادسازی آرسنیک و این پارامترها رابطه ژئوشیمیایی و هیدروژئوشیمیایی قوی وجود دارد. بررسی همبستگی‌ها جهت تعیین منشأهای احتمالی آرسنیک موجود در منطقه با توجه به نتایج به‌دست‌آمده نشان داد که به دلیل همبستگی بالا و مثبت بین آرسنیک و نمایه اشباع  $CO_2$ ، آرسنیک منشأ سطحی نداشته است. پس از آن به بررسی ICP-OES نمونه رسوبات آبخوان پرداخته شد. نتایج به‌دست‌آمده نشان داد که آرسنیک از لیتولوژی آبخوان آزاد نمی‌شود بلکه از سازند گچساران موجود در اطراف آن منشأ می‌گیرد. علاوه بر این همبستگی مثبتی نیز بین آرسنیک و سولفات ( $0/61$ ) مشاهده می‌شود (جدول ۲). همان‌گونه که از شکل ۵ استنباط می‌شود آب

- Jia Y, Guo H, Xi B, Jiang Y, Zhang Z, Yuan R, Yi W, Xue X (2017) Sources of groundwater salinity and potential impact on arsenic mobility in the western Hetao Basin, Inner Mongolia. *Science of the Total Environment* 601–602:691–702
- Kaiser K (1958) The varimax criterion for analytic rotation in factor analysis. *Psychometrika* 23:187-200
- Karimi N, Pormehr M, Ghasempour H R (2015) Contamination study of water, soil and wheat to arsenic of the Bijar region. *Journal Environmental Sciences* 12(4):36-25 (In Persian)
- Kesler SE, Gruber PW, Medina PA, Keoleian GA, Everson MP, Wallington TJ (2012) Global lithium resources: Relative importance of pegmatite, brine and other deposits. *Ore Geology Reviews* 48:55-69
- Lim MS, Yeo IW, Clement TP, Roh Y, Lee KK (2007) Mathematical model for predicting microbial reduction and transport of arsenic in groundwater system. *Water Research* 41:2079–2088
- Maharjan M, Watanabe CH, Ahmad SKA, Ohtsuka R (2005) Arsenic contamination in drinking water and skin manifestations in Lowland Nepal: the first community-based survey. *American Journal of Tropical Medicine and Hygiene* 73(2):477-479
- Mandal BK, Roy Choudhury T, Samanta G, Basu GK, Chowdhury PP, Chandra CR, Lodh D, Karan NK, Dhar RK, Tamili DK, Das D, Saha KC, Chakroborti D (1996) Arsenic in groundwater in seven districts of West Bengal, India-the biggest arsenic calamity in the world. *Current science* 70:976–986
- Mesdaghinia A, Mosaferi M, Yunesian M, Naseri S, Mehvari B (2005) The measurement of arsenic concentration in drinking water in a polluted area to arsenic by setting up experimental approach SDDC and use a field kit with accuracy and validity assessment of the methods. *Health systems research journal* 8(1):43-51 (In Persian)
- Mirlean N, Baisch P, Diniz D (2014) Arsenic in groundwater of the Paraiba do Sul delta, Brazil: an atmospheric source. *Science of the Total Environment* 482-483:148–156
- Mirzaei S, Zarrasvand A, Orang M (2015) Geochemical impact of Asmari reservoirs on Masjed Soleiman karst water resources. *Journal of Advanced Applied Geology* 18:1-14 (In Persian)
- Newman D, Kennedy E, Coates J, Ahmann D, Ellis D, Lovely D, Morel F (1997) Dissimilatory arsenate and sulfate reduction in *Desulfotomaculum auripigmentum* sp. *Arch Microbial* 168:380-388
- Oremland RS, Stolz JF (2003) The ecology of arsenic. *Science* 300:939–944
- Bundschuh J, Litter MI, Parvez F, Román-Ross G, Nicolli HB, Jean JSh, Liu Ch, López D (2011) One century of arsenic exposure in Latin America, a review of history and occurrence from 14 countries. *Science of the Total Environment* 429:2-35
- Chitsazan M, Dorraninejad M, Zarasvandi A, Mirzaii S (2009) Occurrence distribution and source of arsenic in deep groundwater wells in Maydavood area, southwestern Iran. *Environ Geol* 58:727-737
- Chitsazan M, Ghaderi G, Mirzaii SY, Papizade M (2013) Pollution related to oil brine and biological removal of arsenic in Grove Spring. *Journal of Advanced Applied Geology* 2(3):83-93 (In Persian)
- Cutler WG, Brewer RC, El-Kadi A (2013) Bioaccessible arsenic in soils of former sugar cane plantations, Island of Hawaii. *Science of the Total Environment* 442:177–188
- Foti M, Sorokin DY, Lomans B, Mussman M, Zacharova EE, Pimenov NV, Kuenen JG, Muyzer G (2007) Diversity activity and abundance of sulfate-reducing bacteria in saline and hypersaline Soda lakes. *Applied and Environmental Microbiology* 2093-2100
- Ghaderi G (2012) Investigating the contamination of Asmari anticline karstic springs and providing proper removal method. M.Sc. thesis, Shahid Chamran university (In Persian)
- Hashemi F, Moor F, Keshavarzi B, Rahmani A, Sharifi R (2015) Investigating arsenic contamination and pathways into Livestocks of Tekab area, West Azerbaijan Province. *Journal of Environmental Geology* 28(8):35-44 (In Persian)
- Haury V, Jann S, Kofod M, Scholz C, Isenbeck-Schroter M (2000) Redox-induced species distribution of arsenic in a suboxic groundwater environment–column experiments. In *Proc. of the International Conference on Groundwater Research, Copenhagen, Denmark* p. 197-198
- Hingston FJ, Posner AM, Quirk JP (1971) Competitive adsorption of negatively charged ligands on oxide surfaces. *Discuss Faraday Soc.* 52:334–342
- World Health Organization (2001) Arsenic and arsenic compounds. *International Programme on Chemical Safety*
- Islam F, Gault A, Boothman C, Polya D, Chrnock J (2004) Role of metal reducing bacteria arsenic release from Bengal Delta sediments. *Nature* 430:68-71
- Institute of Standards and Industrial Research of Iran (2008) Drinking water Physical and chemical specifications. *Standard guidelines* (In Persian)

- denitrificans strain ALJD. Archives in Microbiology 175:94-101
- Sorokin DY, Tourova TP, Lysenko AM, Gijs Kuenen J (2001) Microbial thiocyanate utilization under highly alkaline conditions. Applied and Environmental Microbiology 2:528-538
- Sparks D, Selim H (2001) Heavy metals release in soils. CRC Press 264p
- Stroud JL, Norton GJ, Islam MR, Dasgupta T, White RP, Price AH, Meharg AA, McGrath SP, Zhao FJ (2011) The dynamics of arsenic in four paddy fields in the Bengal delta. Environ Pollut 159:947-953
- Vanaei M, Fathijoo D, Rahimimoghaddam H (2006) Study of environmental effect of arsenic in Divandareh area, In: Proc. of First conference on environmental and medicine geology. Tehran, Iran (In Persian)
- Vink BW (1996) Stability relations of antimony and arsenic compounds in the light of revised and extended Eh-pH diagrams. Chemical geology 130:21-30
- Webster JG (1990) The solubility of  $As_2S_3$  and speciation of As in dilute and sulfide bearing fluids at 25 and 90° C. Geochimica et Cosmochimica Acta 54:1009-1017
- Wilkie JA, Hering JG (1996) Adsorption of arsenic onto hydrous ferric oxide: effects of adsorbate/adsorbent ratios and co-occurring solutes. Colloids and Surfaces 107:97-110
- Woods TL, Garrels RM (1987) Thermodynamic values at low temperature for natural inorganic materials. Oxford University Press, New York, 284p
- Wever HE (2000) Petroleum and source rock characterization based on C7 star plot results: Examples from Egypt. American Association of Petroleum Geologists Bulletin 84:1041-1054
- World Health Organization's (2017) Guideline for drinking water quality (edition 4). Geneva, 631p
- Zarasvandi A, Mirzaei Y (2008) Petroleum contamination investigation of Masjed Soleiman Oil field Springs. Report of Khuzestan Water and Power Organization 165 (In Persian)
- Poyan F (2015) The effects of formation water in production reservoir Bangestan and Asmari. MSc Thesis, Shahid Chamran University of Ahvaz (In Persian)
- Rajaei Q, Jahantigh H, Mir A, Hesari Motlagh S, Hasanpour M (2012) evaluation of concentration of heavy metals in Chahnimeh Water reservoirs of Sistan-va-Baloochestan Province. Journal of Mazandaran University of Medical Sciences 22(90):105-112 (In Persian)
- Rezaei M (2009) The distribution of chromium, nickel and arsenic caused by the a output cement dust of Dorud factory in the soil around company and its environmental impact. MSc. Thesis ,Shahid Bahonar University (In Persian)
- Rooney-Varga J, Anderson R, Fraga J, Ringberg D, Lovely D (1999) Microbial communities associated with anaerobic benzene degradation in petroleum contaminated aquifer. Applied and Environmental Microbiology 65:3056-3063
- Sabine L (2006) Diversity and abundance of sulfur-oxidizing bacteria in Wadden Sea sediments revealed by dsrab phylogeny and DSRAB-targeted real. MS.c Thesis, University of Bremen
- Safari S, Asghari Moghaddam A, Nadiri A, Siahcheshm K (2016) Arsenic source and mechanism of its releases into groundwater resources of Chahardoli plain, Kurdistan province. Scientific Quarterly Journal Geosciences 25(99):261-270
- Selinus O (2005) Essentials of medical geology. Elsevier Academic Press 832p
- Shukla DP, Dubey CS, Singh NP, Tajbakhsh M, Chaudhry M (2010) Sources and controls of Arsenic contamination in groundwater of Rajnandgaon and Kanker District, Chattisgarh Central India. Journal of Hydrology 395(1-2):49-66
- Smedley PL, Kinniburgh DG (2002) A review of the source, behaviour and distribution of Arsenic in natural water. Applied Geochemistry 17(5):517-568
- Sorokin DY, Kuenen JG, Jetten MSM (2001) Denitrification at extremely high pH values by the alkaliphilic, obligately chemolithoautotrophic, sulfur-oxidizing bacterium Thioalkalivibrio