

Hydrogeochemical behavior and health risk assessment of fluoride in dependencies of Ahar Town, East Azarbayjan

Ramin Salmasi^{1*}

1- Agricultural and Natural Research Center, East Azarbayjan, Tabriz, Iran

Keywords: Fluorine, Mineral weathering, Water - rock interaction, Health risk, Galandar village

1-Introduction

Fluorine is the lightest member of the halogen family and the most electronegative and reactive of all elements. Fluorite (CaF_2) is the principal mineral of fluorine in nature, primarily as accessory minerals in granitic and occasionally alkalic rocks (syenite and nepheline syenite). Other fluoride-bearing minerals include fluorapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$), cryolite (Na_3AlF_6), villiaumite (NaF), topaz ($\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F}, \text{OH})_2$) and silicates such as the phyllosilicates of mica, illite and amphibole group minerals (Kundu et al., 2001). The fluorine concentrations in groundwater can be high where the subsurface mineralogy and geochemical conditions are appropriate (Carrillo-Rivera et al., 2002; Frencken, 1992; Frengstad et al., 2001; Gizaw, 1996). Factors responsible for fluoride enrichment in groundwater include the size and type of geological formations through which groundwater permeates, climate condition, groundwater flow velocity, temperature and pH as well as geochemical conditions such as availability and solubility of fluoride-bearing minerals and the presence or absence of other precipitating or complexing ions (Chae et al., 2007; Gomez et al., 2009; Kim et al., 2012). High fluoride groundwater commonly has low Ca^{2+} , alkaline pH and usually represents HCO_3/Na type (Chae et al., 2007; Gomez et al., 2009; Wang et al., 2009). Fluoride is an essential micronutrient needed in trace quantities to strengthen the hydroxyapatite matrix of the skeletal tissues and teeth, and dental caries. This is a common problem among populations with insufficient fluoride intake. Prolonged exposure to fluoride at higher levels leads to fluorosis (WHO, 2006). Ahar town is one of the East Azarbayjan Province towns that the groundwater is an essential source of water in this region. According to the reports, fluorosis disease was shown among inhabitants in the north and east north of this town, and primary measurements have shown its concentration is higher than the recommended limit of 1.5 mg/L in the waters (WHO, 2011; Geological organization of Iran, 2008). Since drinking of high F^- is the main factor of fluorosis, in this paper, main geochemical parameters that control fluoride concentration in the water resources with risk assessment for the residents in villages of north and east north of Ahar town were investigated.

2-Methodology

The study area covers approximately 160 km² in the north and northeast of east Azarbayjan province in northwest of Iran and included Galandar, Mazrae, Gavdel, Zakik Olya and Sofla, Javanshikh, Kordlegan, Pestebigloo, Mostafa Chay, and Arpazan villages. Water samples (N =21) were collected from wells, qanats, and springs in the study area. For a reliable evaluation of the hydrogeochemical behavior and health risk assessment of fluoride, water sample stations were distributed over the area and chosen from water resources of population. The samples were collected, preserved, and transported to the laboratory. In situ measurements included temperature, pH, conductivity, and TDS were determined using a portable water meter.

Bicarbonate was measured using the acid titration method, chloride concentration by the ion-selective electrode, and sulfate concentration by acetone method, calcium and magnesium concentrations were determined by titration with EDTA, sodium and potassium concentrations were measured using a flame photometer, and fluoride concentration was determined using colourimetry method (Klute et al., 1986).

*Corresponding author: raminsalmasi@yahoo.com

DOI: 10.22055/aag.2020.31481.2049

Received 2019-10-22

Accepted 2020-07-15

Fluoride exposure dose for infants, children, and adults is calculated using the following equation (Brindha et al., 2016):

$$ED = C \times WI / BW$$

Where C is the fluoride concentration in water (mg/L), WI is the water intake (L/d), and BW is the body weight (kg). This study assumes that people rely on surface or groundwater as their drinking water sources.

3-Results and discussion

The fluoride concentration in groundwater samples differed from 0.1 to 2.8 mg/L. Of the groundwater samples, approximately half of them showed F⁻ concentration higher than the WHO recommended limit of 1.5 mg/L for drinking water (WHO, 2011), and 20.0% displayed concentrations lower than the recommended limit of 0.6 mg/L, which causes dental caries (Apambire et al., 1997). Assuming the optimal range of fluoride in drinking water (1 mg/L) (Edmunds and Smedley, 2013), the samples were divided into two groups of low F⁻ (<1 mg/L) and high F⁻ (>1 mg/L) concentrations, respectively.

Hydrochemical characteristics of groundwater in the study area are summarized in Table 1. The pH values of water samples indicate normal pH to weakly alkaline conditions. The major cations in groundwater are Na⁺, Ca²⁺, and Mg²⁺, and the major anions are HCO₃⁻, SO₄²⁻, and Cl⁻. Na⁺ and HCO₃⁻ are predominant ions in both low F⁻ and high F⁻ concentration of samples in the central part of the study area. Compared to the low F⁻ water, the value of Ca²⁺ is lower, and those of Cl⁻ and SO₄²⁻ is a little higher than those in high F⁻ water.

Table 1. The result of hydrochemistry parameters of water samples (n=21) with different F⁻ contents in study area.

Characteristics	F ⁻ content < 1mg/L			F ⁻ content > 1 mg/L		
	Range	Mean	SD	Range	Mean	SD
pH	7.2-8.8	8.0	0.3	7.0-8.6	7.8	0.3
EC(μs/cm)	0.2-.7	0.49	0.3	0.3-1.6	1.2	0.85
TDS (mg/L)	98-00	460	210	110-1850	1340	990
Na ⁺ (mg/L)	9-23	13	7	25-155	49	91
Ca ⁺⁺ (mg/L)	76-50	96	11	68-424	241.5	23
Mg ⁺⁺ (mg/L)	2.5-58	21	11	21-210	170	32
HCO ₃ ⁻ (mg/L)	93-20	307	43	136-980	720	76
F ⁻ (mg/L)	0.1-.9	0.6	0.3	1.2-2.8	2.1	1.7
Cl ⁻ (mg/L)	14-49	23	11	21-950	640	67
SO ₄ ⁻ (mg/L)	1.2-770	210	9	8.9-3200	670	9
Alkalinity (mg/L)	87-240	386	112	108-410	416	112

3-1-Factors influencing F⁻ levels

Due to the similar ionic radii of F⁻ and OH⁻, OH⁻ ions can displace F⁻ ions adsorbed by the clay minerals in the groundwater at high pH, which are then released to groundwater (Sreedevi et al., 2006). In the study area, high F⁻ groundwater tends to have lower pH, ranging from 7.2 to 8.2, although the correlation is not apparent. Although the relationship between F⁻ concentration and pH needs to be clarified in more details, pH alone does not seem to be a dominant factor controlling F⁻ enrichment. The concentration of F⁻ generally increases with TDS and EC. A higher concentration of TDS can enhance the ionic strength, leading to an increase in the solubility of F⁻ ions in the groundwater. In the study area, high fluoride concentrations (>1 mg/L) are associated with samples that have high TDS and EC values, indicating a positive correlation between F⁻ content and salinity. There is a strong positive correlation between Na⁺ and Cl⁻ with F⁻, and a moderately positive correlation of F⁻ with SO₄²⁻ and alkalinity. The positive correlation between Na⁺, Cl⁻, SO₄²⁻ and alkalinity with F⁻ is consistent with the correlation between F⁻ and TDS, resulting from evapotranspiration. Fluoride contents higher than one mg/L occurred mainly in groundwater samples with Na⁺ higher than 40 mg/L Cl⁻ and SO₄²⁻ higher than 20 mg/L, and alkalinity higher than 220 mg/L.

The correlations of F^- with Ca^{2+} and Mg^{2+} are pretty weak and complex. Low F^- content mainly occurred in groundwater samples with Ca^{2+} and Mg^{2+} 220 and 100 mg/L, respectively. High F^- content mainly occurred in groundwater samples with various Ca^{2+} and Mg^{2+} , ranging from 150 to 450 mg/L and from 57 to 210 mg/L, respectively.

3-2-Health risk assessment of fluoride

Fluoride exposure dose from its primary source, drinking water, for the high and low fluoride contents are presented in Table 2. For the low fluoride region, only for infants, the fluoride daily exposure dose is higher than its health limit (0.05 mg/kg.d). Hence, inhabitants in the study area are exposed to high levels of fluoride intake solely through drinking water, and other fluoride sources were not considered in this study.

Table 2. Fluoride exposure dose of water samples with different F^- contents in study area.

	Adults		Children		Infants	
Water intake (L/d)	3.0		1.5		0.3	
Standard (mg/kg.d)	0.05		0.05		0.01	
Daily exposure dose (mg/kg.d)	F ⁻ content > 1 mg/L	F ⁻ content < 1 mg/L	F ⁻ content > 1 mg/L	F ⁻ content < 1 mg/L	F ⁻ content > 1 mg/L	F ⁻ content < 1 mg/L
	0.090	0.026	0.157	0.045	0.105	0.030

4-Conclusions

The fluoride concentration in groundwater samples is variable, so that differed from 0.1 to 2.8 mg/L. Na^+ and HCO_3^- are predominant ions in both low F^- and high F^- concentration of the samples, and Ca^{2+} has a low concentration. Inhabitants in the study area are exposed to high levels of fluoride intake through drinking water, and other fluoride sources were not considered in this study.

References

- Apambire, W.B., 1997. Geochemistry genesis, and health implications of fluoriferous groundwaters in the upper regions of Ghana. *Environmental Geology* 33, 13–24.
- Brindha, K., Jagadeshan, G., Kalpana, L., Elango, L., 2016. Fluoride in weathered rock aquifers of southern India: Managed aquifer recharge for mitigation. *Environmental Science Pollution Research* 23, 8302–8316.
- Carrillo-Rivera, J.J., Cardona, A., Edmunds, W.M., 2002. Use of abstraction regime and knowledge of hydrogeological conditions to control high-fluoride concentration in abstracted groundwater: San Luis Potosi basin, Mexico. *Journal of Hydrology* 261, 24–47.
- Chae, G.T., Yun, S.T., Mayer, B., Kim, K.H., Kim, S.Y., Kwon, J.S., Kim, K., Koh, Y.K., 2007. Fluorine geochemistry in bedrock groundwater of South Korea. *The Science of the Total Environment* 385, 272–283.
- Dehbandi, R., Moore, F., Keshavarzi, B., 2018. Geochemical sources, hydrogeochemical behavior, and health risk assessment of fluoride in an endemic fluorosis area, central Iran. *Chemosphere* 193, 763–776.
- Frencken, J.E., 1992. *Endemic Fluorosis in Developing Countries: Causes, Effects and Possible Solutions*. TNO Institute for Preventive Health Care.
- Frengstad, B.R., Banks, D., Siewers, U., 2001. The chemistry of Norwegian groundwaters: IV. The pH-dependence of element concentrations in crystalline bedrock groundwaters. *Science Total Environment* 277, 101–117.
- Geological Survey of Iran, 2008. Integrating data layers for geochemical exploration in Kalibar sheet (East Azarbayjan), Consulting Engineers of Zarkoh.
- Kim, S.H., Kim, K., KO, K.S., Kim, Y., Lee, K.S., 2012. Co-contamination of arsenic and fluoride in the groundwater of unconsolidated aquifers under reducing environments. *Chemosphere* 87, 851–856.
- Klute, A., Nielson, D.R., Jackson, R.D., 1986. *Methods of soil analysis. Part 2, Agronomy Monog 9*, SA, Madison, WI.

- Kundu, N., Panigrahi, M.K., Tripathy, S., Munshi, S., Powell, M.A., Hart, B.R., 2001. Geochemical appraisal of fluoride contamination of groundwater in the Nayagarh District of Orissa, Indian. *Environmental Geology* 41, 451–460.
- Sreedevi, P.D., 2006. Association of hydrological factors in temporal variations of fluoride concentration in a crystalline aquifer in India. *Environmental Geology* 50, 1–11.
- WHO, 2006. *Fluoride in Drinking Water* by J. Fawell, K. Bailey, J. Chilton, E. Dahi, L. Fewtrell, Y. Magara. WA Publishing, London, UK, 134p.
- WHO, 2011. *Guidelines for Drinking-Water Quality*, World Health Organization, Geneva, Switzerland, 564p.

HOW TO CITE THIS ARTICLE:

Salmasi, R., 2021. Hydrogeochemical behavior and health risk assessment of fluoride in dependencies of Ahar Town, East Azarbayjan. *Adv. Appl. Geol.* 11(1), 169-182.

DOI: 10.22055/aag.2020.31481.2049

url: https://aag.scu.ac.ir/article_15858.html?lang=en

ارزیابی رفتار زمین-آب-شیمیایی و مخاطره سلامت فلئوئراید در توابع شهرستان اهر، استان آذربایجان

شرقی

رامین سلماسی*

مرکز تحقیقات و آموزش کشاورزی و منابع طبیعی آذربایجان شرقی، تبریز، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۷/۳۰ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۴/۲۵

*raminsalmasi@yahoo.com

چکیده

کیفیت آب به عنوان عامل بیماری فلئوروزیس در بین اهالی توابع شهرستان اهر واقع در استان آذربایجان شرقی گزارش شده است. در این نوشتار، ویژگی‌های پایه‌ی زمین‌شیمیایی که غلظت فلئوراید را در منابع آب منطقه اداره می‌کند همراه با ارزیابی مخاطره‌ی سلامت آن برای ساکنان این مطالعه ارزیابی می‌شود. به این منظور بعد از برداشت بیست و یک نمونه آب از منابع آبی آبادی‌های واقع در بخش‌های شمال و شمال شرق شهرستان اهر، برخی ویژگی‌ها و یون‌های نمونه‌های آب در آزمایشگاه اندازه‌گیری گردید. بیشترین غلظت یون فلئور با میانگین ۲/۸ میلی‌گرم بر لیتر در قسمت مرکزی منطقه‌ی مورد مطالعه دیده شد. برای ارزیابی بهتر، نمونه‌های آب منطقه در دو دسته‌ی دارای غلظت بالا و پایین (کمتر و بیشتر از ۱ میلی‌گرم بر لیتر) فلئوراید قرار داده شدند. بر اساس فرارگیری موقعیت نمونه‌های مورد مطالعه بر روی نمودار پایپر، بیشتر نمونه‌های آب منطقه‌ی مورد مطالعه در دسته‌ی آب‌های بی‌کربنات - سدیمی قرار گرفتند. بررسی‌های سنگ‌شناسی واحدهای سنگی منطقه نشان داد خاستگاه فلئور بالا، وجود سنگ‌های آذرین فلئوروپاتیتی دربرگیرنده‌ی کانی‌های بیوتیت، هورنبلند و آپاتیت می‌باشند. رابطه بین غلظت فلئوراید با pH، جامدهای محلول کل، رسانایی الکتریکی و یون‌های اساسی نمونه‌های آب تحلیل گردید. یافته‌های به دست آمده از ارزیابی خطر سلامتی فلئوراید نشان داد برای منطقه‌ی دارای غلظت بیشتر از ۱ میلی‌گرم بر لیتر، برای تمام گروه‌های سنی بالاتر از حد سالم دریافت روزانه دریافت آن می‌باشد. برای منطقه‌ی با غلظت کمتر از این اندازه، تنها برای گروه نوزادان مقدار دریافت روزانه بالاتر از حد سالم دریافت به دست آمد.

کلمات کلیدی: فلئور، هوازگی کانی‌ها، برهمکنش آب - سنگ، روستای قلندر

مقدمه

فلئور سبک‌ترین عضو خانواده‌ی هالوژن‌ها می‌باشد و الکترونگاتیوترین و واکنش‌پذیرترین عنصر در میان تمام عناصر به‌شمار می‌رود (Greenwood and Earnshaw, 2015). فلوریت (CaF_2) کانی پایه‌ی فلئور در طبیعت به‌شمار می‌رود که بیشتر به‌صورت کانی همراه در سنگ‌های گرانیتی و گاهی قلبایی (سینیت و نفلین سینیت) یافت می‌شود. فلئور آپاتیت ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$)، کریولیت (Na_3AlF_6)، ویلیامیت (NaF)، توپاز ($\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F},\text{OH})_2$) و سیلیکات‌هایی مانند فیلسیلیکات‌های میکا، ایلپت و کانی‌های گروه آمفیبول که در آن‌ها به دلیل شعاع یونی مشابه، یون فلئور جایگزین هیدروکسیل می‌شود از دیگر کانی‌های فلئوردار به‌شمار می‌روند (Kundu et al., 2001). فلئور در آب‌های طبیعی به‌صورت آنیون تک‌ظرفیتی فلئور (فلئوراید، F^-) یافت می‌شود (WHO, 2006) که توانایی تشکیل شماری از کمپلکس‌های آلی و معدنی را دارد (Yamin et al., 2011; Hamzaouli-Azaza et al., 2009). غلظت فلئوراید در آب‌های سطحی به‌طور معمول پایین و در دامنه‌ی ۰/۱ تا ۰/۳ میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد (UNICEF, 1999). غلظت‌ها در آب‌های زیرزمینی به‌طور معمول زیر ۱ میلی‌گرم بر لیتر قرار دارد، با این حال در صورتی که کانی‌های زیرسطحی و شرایط زمین‌شیمیایی مناسب باشد این غلظت می‌تواند خیلی بالا باشد (Carrillo-Rivera et al., 2002).

فلئور یکی از عناصری است که زمانی که سطح مصرف آن خیلی کم یا زیاد باشد، اثرات منفی بر روی سلامتی انسان می‌گذارد (Selinus et al., 2010). این عنصر یک ریزمغذی اساسی به‌شمار می‌رود که در اندازه‌ی خیلی کم برای محکم‌سازی بافت‌های اسکلتی و دندان‌ی نیازست و حفرات دندان‌ی مشکلی‌ست که در میان جوامع دارای مصرف کم این عنصر رواج دارد (Gupta and Gupta, 2014). مواجهه‌ی

دشت شده و از شرق خارج می‌شود. رسوبات آبرفتی این دره منحصراً شامل آبرفت‌های بستر رودخانه اهر است که دارای ضخامت ۱۰ تا ۲۵ متر می‌باشد. آب‌های زیرزمینی در قسمت‌هایی از دشت که محل عبور رودخانه اهرچای است به علت آبرفت‌های با دانه‌بندی درشت و تغذیه مستقیم از رودخانه دارای تیپ بی‌کربناته است. در قسمت حاشیه دشت به ویژه شمال و شمال غرب شهرستان اهر به علت وجود سازندهای آذرین و ضخامت بسیار کم آبرفت همچنین وجود مواد محلول بیشتر، تیپ آب سولفات می‌گردد.

روش پژوهش

بسیار و یک نمونه آب از چاه‌ها، قنات‌ها و چشمه‌های منطقه مورد مطالعه در پاییز سال ۱۳۹۵ برداشت شدند (شکل ۱). به منظور ارزیابی قابل اطمینان رفتار زمین-آب - شیمیایی و ارزیابی مخاطره سلامتی فلئوئوئراید، ایستگاه‌های نمونه‌برداری آب از منابع آبی ساکنین در سرتاسر منطقه مورد مطالعه پخش شدند. در هر محل نمونه‌برداری ویژگی‌های دما، توانایی رسانایی الکتریکی، کل مواد جامد محلول و اسیدیته آب با بهره‌گیری از دستگاه قابل حمل اندازه‌گیری ویژگی‌های آب (Multimeter, Cystronic, Model 306) اندازه‌گیری گردید. بطری‌ها قبل از استفاده دو بار با آب نمونه شست و شو داده شدند و پس از پر کردن درون ظروف اتیلنی ۱ لیتری شسته شده با اسید نیتریک ۱٪، درب آن‌ها محکم بسته شد. نمونه‌های آب درون ظروف اتیلنی ۱ لیتری شسته شده با اسید نیتریک ۱٪ ریخته شده، جهت انجام آزمایش به آزمایشگاه ارسال گردیدند. در آزمایشگاه اندازه‌گیری‌ها به شرح زیر بر روی نمونه‌های آب انجام گرفت: یون‌های سدیم و پتاسیم با دستگاه فلام فتومتر مدل ۴۱۰ ساخت شرکت شرود (Sherod)، کلسیم و منیزیم به روش تیتراسیون با اتیلن دی‌آمید استیک اسید، بیکربنات از روش تیتراسیون، کلر با استفاده از الکتروود انتخابی یون (Orion A910)، سولفات به روش استون و فلئوئو به روش رنگ‌سنجی (Klute et al., 1986). دقت تجزیه برای اندازه‌گیری کاتیون‌ها (کلسیم، منیزیم و سدیم) و آنیون‌ها (بی‌کربنات و فلئوئوئراید) از طریق تعیین خطای تعادل یونی محاسبه شد که در آن واحد کاتیون‌ها و آنیون‌ها بر حسب میلی-اکی‌والان بر لیتر هستند. میزان خطای تعادل یونی در آزمایش‌های این پژوهش در بازه ۵٪ \pm قرار گرفت. به منظور تعیین تیپ نمونه‌های آب، نمودار پایپر تهیه گردید.

میزان مواجهه با فلئوئوئراید برای کودکان، بچه‌ها و بزرگسالان تنها از طریق مصرف آب آشامیدنی با بهره‌گیری از معادله‌ی زیر محاسبه گردید (Brindha et al., 2016):

$$ED = C \times WI / BW$$

در این فرمول پارامترها عبارتند از:

ED: میزان مواجهه با فلئوئوئراید بر حسب میلی‌گرم بر کیلوگرم در روز،
 WI: مقدار مصرف آب بر حسب لیتر در روز و BW: وزن بدن بر حسب کیلوگرم و C غلظت فلئوئوئراید در آب می‌باشد. در این مطالعه فرض می‌شود که تمام مصرف آب آشامیدنی مردم منطقه از آب زیرزمینی یا

طولانی‌مدت با فلئوئوئراید منجر به بیماری فلوروزیس می‌گردد، بیماری زمین‌زاد خاموشی که در حال حاضر به‌طور تقریبی ۲۰۰ میلیون انسان در کشورهای توسعه‌یافته و در حال توسعه شامل هندوستان، چین، پاکستان، سری‌لانکا، ترکیه، ایران، افریقا، اسکانداویناویا، آرژانتین، لیبی، عراق، ایالات متحده، کانادا، تایلند، نیوزلند و ژاپن گریبان‌گیر آن می‌باشند (WHO, 2006; Gupta and Ayoob, 2016). در ایران مقادیر بالای این عنصر در مناطقی از کشور مانند شمال غرب (Fijani et al., 2007) و مرکز (Dehbandi et al., 2018) گزارش شده است. شهرستان اهر یکی از شهرستان‌های استان آذربایجان شرقی می‌باشد که بر پایه‌ی گزارش، وقوع بیماری فلوروزیس در بین اهالی آبادی‌های واقع در شمال و شمال شرق این شهرستان مشاهده شده است و اندازه‌گیری‌های اولیه‌ی به‌عمل آمده در نمونه‌های آب مصرفی ساکنین این آبادی‌ها نشان داده‌است غلظت فلئوئوئراید در نمونه‌های آب بالاتر از اندازه‌ی رهنمون ۱/۵ میلی‌گرم بر لیتر (WHO, 2011) می‌باشد (Geological Survey of Iran, 2008). از آنجایی‌که آشامیدن آب دارای فلئوئوئراید بالا عامل اصلی فلوروزیس به‌شمار می‌رود، در این نوشتار سعی شده‌است فرایندهای اساسی زمین‌شیمیایی و زمین‌آب‌شناسی اداره‌کننده‌ی غلظت فلئوئوئراید در آبادی‌های واقع در شمال و شمال شرق شهرستان اهر را بررسی نماید.

زمین‌شناسی جغرافیایی، موقعیت و هیدروژئولوژیکی منطقه

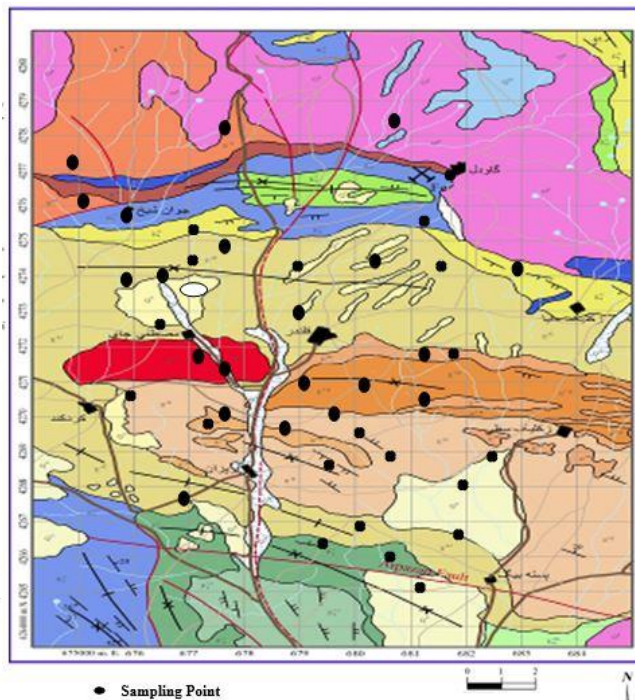
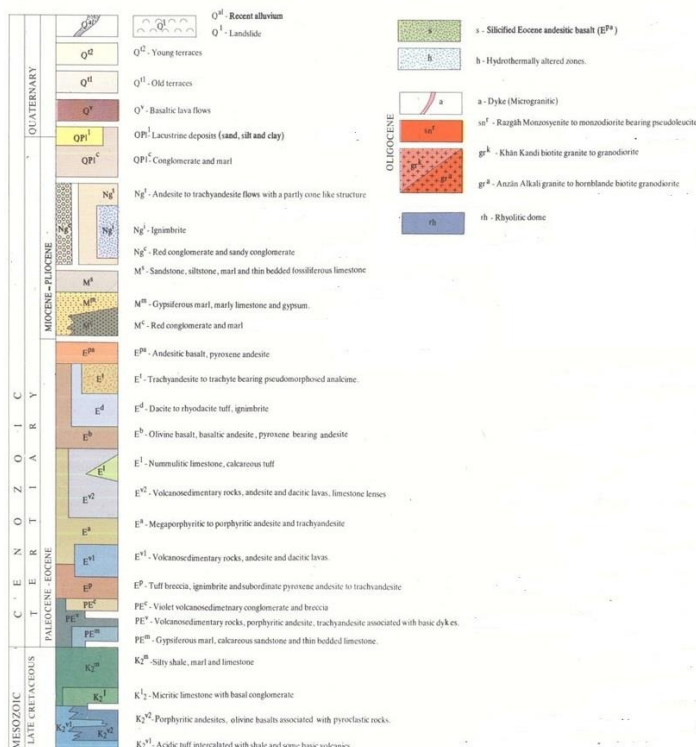
منطقه مورد مطالعه با مختصات جغرافیایی $37^{\circ} 07'$ تا $37^{\circ} 00'$ عرض شمالی و $38^{\circ} 30'$ تا $38^{\circ} 39'$ درجه طول شرقی در بخش‌های شمال و شمال شرق شهرستان اهر در استان آذربایجان شرقی واقع در شمال غرب ایران قرار گرفته‌است. وسعت منطقه ۱۶۰ کیلومتر مربع می‌باشد و شامل آبادی‌های قلندر، مزرعه، گاودل، زکلیک اولیا و سفلی، جوانشیح، کردلقان، پسته بیک‌لو، مصطفی‌چای و آریزان می‌باشد (شکل ۱). محدوده مورد مطالعه ناحیه‌ای کوهستانی است که به دلیل داشتن توپوگرافی شدید و کوهستانی بودن ورقه کلیبر، زمین‌های کشاورزی از وسعت چندانی برخوردار نبوده مزارع بر روی دامنه‌های کم‌شیب به وجود آمده‌اند و گندم و جو به‌صورت دیم کشت می‌گردد (Geological Survey of Iran, 2008).

لیتولوژی منطقه مورد مطالعه ترکیبی از سنگ‌های آذرین درونی و بیرونی می‌باشد. سنگ‌های مشاهده شده در منطقه شامل گدازه‌های آندزیتی، توف، توده‌های نفوذی و ساب و لکانیک گرانیت مونزونیت و گرانودیوریت بوده و قدیمی‌ترین واحد نیز به سن کرتاسه می‌باشد. از دیگر سنگ‌های منطقه سنگ آهک می‌باشد که در اثر مجاورت با توده نفوذی سخت‌شدگی زیادی نشان می‌دهد. آلتراسیون آرژیلیکی به عنوان آلتراسیون غالب در منطقه در بیشتر نقاط محدوده مورد مطالعه مشاهده می‌شود؛ به خصوص در اطراف روستای قلندر این آلتراسیون به شکل گسترده و واضح نمود پیدا کرده و منجر به تشکیل معدن کائولینیت قلندر گردیده است. رودخانه اصلی دشت، اهرچای است که از غرب وارد

بزرگسالان ۳/۰، ۱/۵ و ۰/۳ لیتر در روز و وزن بدن آن‌ها ۷۰، ۲۰ و ۶ کیلوگرم در نظر گرفته شده است.

سطحی باشد. در منطقه‌ی مورد مطالعه، آب زیرزمینی از چاه‌های عمومی و اختصاصی و نیز آب‌های سطحی برای پخت و پز و آشامیدن مصرف می‌شود. در بررسی حاضر، مصرف آب برای نوزادان، کودکان و

LEGEND



شکل ۱- نقشه زمین‌شناسی و نقاط نمونه‌برداری منطقه‌ی مورد مطالعه.

Fig. 1. Geological map of study area showing the sampling points.

آب شامل یون‌های سدیم، کلسیم و منیزیم و آنیون‌های اصلی شامل بی-کربنات، سولفات و کلراید اندازه‌گیری شدند. یون سدیم و بی‌کربنات یون‌های چیره در هر دو نوع آب‌های دارای فلئوراید بالا و پایین در قسمت مرکزی می‌باشند. با توجه به اینکه در نمونه‌های سنگ گرفته شده از آبادی‌های قلندر، مصطفی چای و کردلقان فلدسپات‌ها به شدت تجزیه شده‌اند و نمونه‌های آب این مناطق نسبت به سایرین از مقدار سدیم بالاتری برخوردارند، خاستگاه یون سدیم به احتمال زیاد انحلال فلدسپات‌ها می‌باشد. نمونه‌های دارای فلئوراید بالا نسبت به فلئوراید پایین، اندازه‌ی بیشتری از یون کلسیم و کمتری از سولفات و کلراید داشتند. بر اساس قرارگیری موقعیت نمونه‌های مورد مطالعه بر روی نمودار پایپر (شکل ۲)، بیشتر نمونه‌های آب منطقه‌ی مورد مطالعه در دسته‌ی آب‌های بی‌کربنات - سدیمی قرار گرفتند، در حالی که برخی از نمونه‌های دارای فلئوراید بالا از نوع بی‌کربنات، سولفات - سدیم، منیزمی؛ کلراید، سولفات - سدیم، منیزمی و سولفات، کلراید - سدیم، منیزمی‌اند که نشان‌دهنده‌ی ویژگی‌های آب - شیمیایی مشابه با سایر نقاط جهان می‌باشند که در آن‌ها برای آب‌های دارای فلئوراید بالا، غلظت کلسیم پایین و برای سدیم و بی‌کربنات بالا است (Chae et al., 2007; Dhiman and Keshari, 2006; Guo et al., 2007). کل مواد جامد محلول نمونه‌های آب دارای فلئوراید بالا، بیشتر از نمونه‌های دارای فلئوراید پایین به دست آمد.

نتایج و بحث

توزیع فلئوراید در منطقه

غلظت فلئوراید نمونه‌های آب منطقه در دامنه‌ی ۰/۱ تا ۲/۸ میلی-گرم بر لیتر قرار دارد. در حدود نیمی از نمونه‌ها غلظتی بالاتر از ۱/۵ میلی‌گرم بر لیتر فلئوراید؛ حد رهنمون سازمان جهانی (WHO) داشتند و غلظت در ۲۰ درصد نمونه‌ها پایین‌تر از ۰/۶ میلی-گرم بر لیتر بود، غلظتی که منجر به حفره‌های دندانی می‌گردد. با در نظرگیری اندازه‌ی بهینه‌ی فلئوراید در آب آشامیدنی (۱ میلی‌گرم بر لیتر) (Edmunds and Smedley, 2013)، نمونه‌های آب منطقه در دو دسته‌ی نمونه‌های دارای غلظت بالا (بیش از ۱ میلی‌گرم بر لیتر) و پایین فلئوراید (کمتر از ۱ میلی‌گرم بر لیتر) قرار داده شدند. بیشترین غلظت این یون، در قسمت‌های آب سطحی و مظهر قنات آبادی قلندر و آب سطحی آبادی کردلقان با میانگین ۲/۸ میلی‌گرم بر لیتر در قسمت مرکزی منطقه‌ی مورد مطالعه دیده شد. نبود فعالیت‌های کشاورزی و صنعتی در منطقه باعث شده است ورود فلئوراید به پیکره‌های آبی منطقه ناشی از فعالیت‌های انسانی ناچیز باشد.

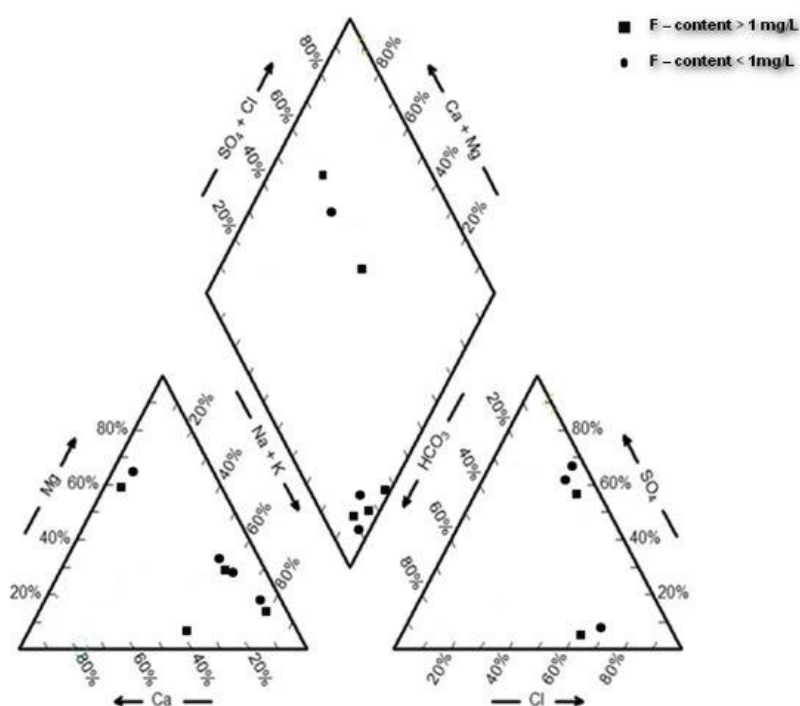
زمین-آب-شیمی عمومی منطقه

ویژگی‌های شیمیایی نمونه‌های آب گرفته شده در جدول ۱ نمایش داده شده است. در مجموع، آب‌های منطقه دارای اسیدیته خنثی تا قلیایی ضعیف و شوری کم هستند. کاتیون‌های اصلی در نمونه‌های

جدول ۱- نتایج ویژگی‌های آب-شیمیایی نمونه‌های آب (شمار=۲۱) دارای اندازه‌های گوناگون فلئوراید در منطقه‌ی مورد مطالعه.

Table 1. The result of hydrochemistry parameters of water samples (n=21) with different F⁻ contents in study area.

Characteristics	F ⁻ content < 1 mg/L			F ⁻ content > 1 mg/L		
	Range	Mean	SD	Range	Mean	SD
pH	7.2-8.8	8.0	0.3	7.0-8.6	7.8	0.3
EC (μs/cm)	0.2-7	0.49	0.3	0.3-1.6	1.2	0.85
TDS (mg/L)	98-870	460	210	110-1850	1340	990
Na ⁺ (mg/L)	187-432	232	217	765-1870	1210	291
Ca ⁺⁺ (mg/L)	76-50	96	11	68-424	241.5	23
Mg ⁺⁺ (mg/L)	2.5-58	21	11	21-210	170	32
HCO ₃ ⁻ (mg/L)	93-20	307	43	136-980	720	76
F ⁻ (mg/L)	0.1-9	0.6	0.3	1.2-2.8	2.1	1.7
Cl ⁻ (mg/L)	14-490	63	110	21-950	640	67
SO ₄ ⁻ (mg/L)	1.2-770	210	9	8.9-3200	670	9
Alkalinity (mg/L)	87-240	138	112	108-410	241	112



شکل ۲- نمودار پایپر نمونه‌های آب منطقه مورد.

Fig. 2. Piper diagram of water samples in the study area.

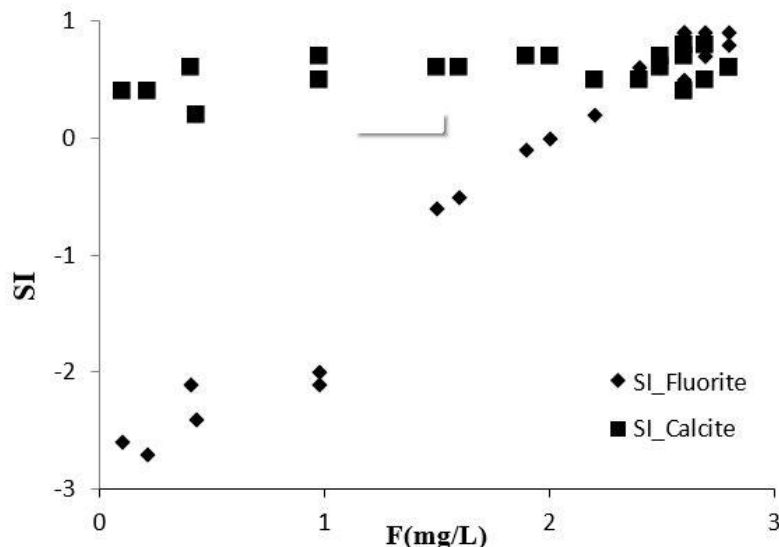
های آن نشان دادند میزان فلئور در نمونه‌های سنگ گرفته‌شده از روستاهای قلندر و کردلقان (مناطق دارای غلظت‌های بالای فلئوراید) در دامنه‌ی ۴۱۰۰ تا حدود ۵۰۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم قرار دارد، در حالی- که این اندازه در بازه‌ی ۹۸-۷۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم برای نمونه سنگ- های دیگر آبادی‌های منطقه‌ی مورد مطالعه می‌باشد. از این رو می‌توان گفت به احتمال زیاد غلظت‌های بالای فلئوراید در منابع آبی آبادی‌های قلندر و کردلقان ناشی از حضور کانی‌های فلئوردار در سنگ‌های آندزیتی و تراکی‌آندزیتی این مناطق است که فلئور در طول فرآیند هوازگی و آبشویی سنگ‌ها و کانی‌ها، آزاد و به صورت F⁻ وارد آب شده است (Salmasi et al., 2017).

رخداد فلئور

جهت بررسی ارتباط رخداد فلئور موجود در آب‌های طبیعی با فراوانی این عنصر در کانی‌ها و سنگ‌های منطقه، ۱۰ نمونه سنگ از آبادی‌های منطقه‌ی مورد مطالعه به آزمایشگاه XRD ارسال شد. یافته- های به‌دست آمده از XRD نشان دادند سنگ‌های آندزیتی و تراکی- آندزیتی موجود در مناطق دارای غلظت‌های بالای فلئوراید به‌طور عمده دربرگیرنده‌ی کانی‌های فلئوردار بیوتیت، هورنبلند و آپاتیت می‌باشند، در حالی که برای مناطق دارای غلظت‌های پایین، سنگ‌ها درصد خیلی پایینی از کانی‌های فلئوردار را شامل شدند. به‌منظور بررسی دقیق‌تر، آزمایش‌های کروماتوگرافی بر روی نمونه‌های سنگ انجام گرفت. یافته-

پایه‌ی این شکل، بیشتر نمونه‌ها در رابطه با کلسیت فوق اشباع و در رابطه با فلوئوریت زیر اشباع هستند.

شاخص‌های اشباع (SI) کلسیت و فلوئوریت در نمونه‌های آب زیرزمینی با بهره‌گیری از نرم‌افزار PHREEQC محاسبه شد (Parkhurst and Appelo, 1999) و در شکل ۳ ارائه شده‌است.



شکل ۳- شاخص‌های اشباع کلسیت و فلوئوریت در برابر میزان فلوئور نمونه‌های آب منطقه.

Fig. 3. Saturation indices of calcite and fluorite versus F⁻ contents of study area.

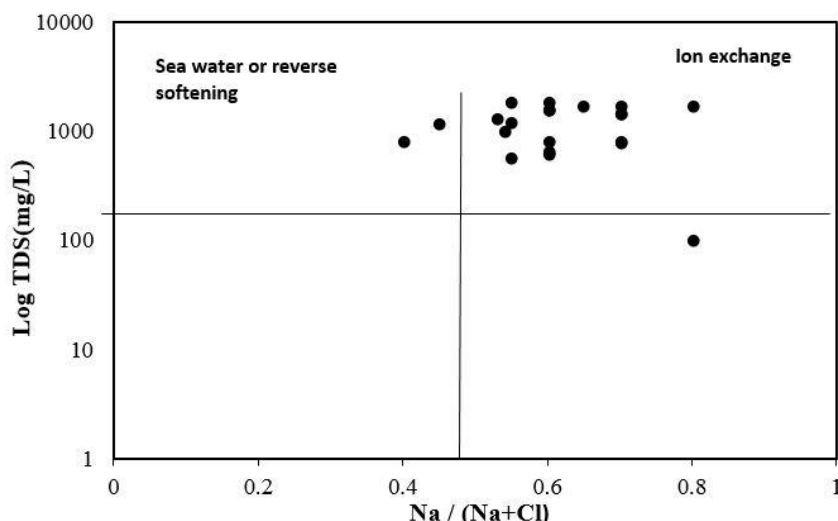
ویژگی‌های تاثیرگذار بر سطح فلوئوراید منطقه

pH و جذب سطحی

به دلیل تشابه شعاع یونی هیدروکسیل و فلوئوراید، در اسیدیته‌ی پایین هیدروکسیل با فلوئوراید در آب زیرزمینی بر روی سطوح این کانی‌ها جایگزین می‌گردد که به موجب آن فلوئوراید به آب‌های زیرزمینی رها می‌شود (Qinghai, 2007; Sreedevi, 2006). از این رو قلیائیت بالا به‌رأسازی فلوئوراید از سنگ‌های هوادیده و رسوب‌ها کمک می‌کند (Ramamohana et al., Saxena and Ahmed, 2003). با این وجود، در منطقه‌ی مورد مطالعه نمونه‌های آب دارای فلوئوراید بالا تمایل به داشتن pH پایین‌تر نشان دادند که در دامنه‌ی ۷/۲ تا ۸/۲ قرار دارند، گرچه این همبستگی واضح نمی‌باشد (شکل ۵). میانگین pH نمونه‌های آب دارای فلوئوراید بالا کمی پایین‌تر از نمونه‌های دارای فلوئوراید پایین به‌دست آمد (به ترتیب ۷/۸ و ۸/۰، جدول ۱). گرچه رابطه‌ی بین غلظت این یون و pH لازمست که با جزئیات بیشتری بررسی شود، به نظر می‌رسد این ویژگی عامل چیره‌ی اداره‌کننده‌ی غلظت بالای فلوئوراید نمی‌باشد.

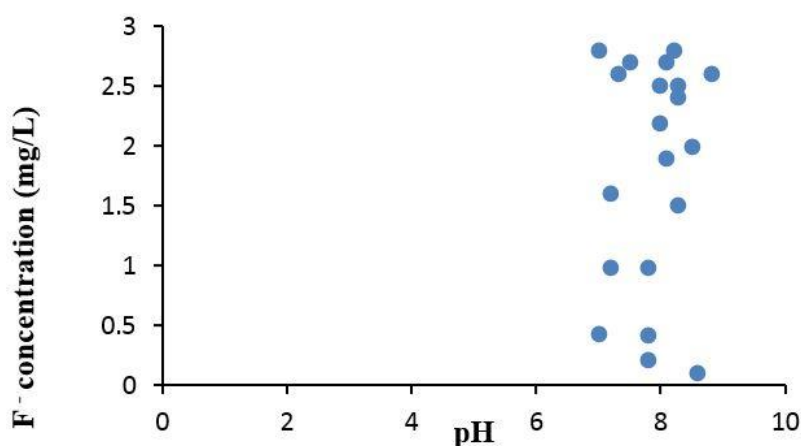
اندازه‌ی مثبتی برای SI در رابطه با کلسیت (میانگین = ۰/۵۲) و منفی در رابطه با فلوئوریت (میانگین = - ۱/۸) از داده‌های شیمیایی ۲۱ نمونه آب زیرزمینی جمع‌آوری شده از منطقه‌ی مورد مطالعه به‌دست آمد. شاخص‌های اشباع محاسبه شده برای فلوئوریت با افزایش غلظت فلوئوراید افزایش نشان داد و در نهایت زمانی که غلظت فلوئوراید دو میلی‌گرم بر لیتر شد، به‌وضعیت اشباع رسید. از این رو، چرایی زیراشباع بودن فلوئوریت در آب زیرزمینی ممکن است رسوب کلسیت باشد که با کاهش فعالیت یون کلسیم، منجر به انحلال بیشتر فلوئوریت می‌گردد (Rafique et al., 2008).

بیشتر نمونه‌های آب در منطقه مورد مطالعه، زیادی Na^+ و SO_4^{--} را نسبت به Ca^{++} و Cl^- نشان دادند (جدول ۱) که بر نقش احتمالی تبادل یونی دلالت دارد (El Mejri et al., 2014). در نمودار TDS در برابر $Na / Na + Cl$ در حدود ۸۰ درصد نمونه‌ها در محدوده‌ی تبادل یونی قرار گرفتند که به این ترتیب نشان می‌دهد افزایش غلظت فلوئوراید در آب زیرزمینی با تبادل یونی نیز ارتباط دارد (شکل ۴). از آنجا که ژرفای سطح ایستابی در آبخوان منطقه‌ی مورد مطالعه در حدود ۱۵ مترست، از این رو تبخیر نمی‌تواند در افزایش غلظت فلوئوراید، در کنار سایر عوامل، برای آب‌های زیرزمینی این منطقه سهیم باشد.



شکل ۴- نمودار Log TDS در برابر $Na / (Na + Cl)$ برای نمونه‌های آب منطقه مورد مطالعه.

Fig. 4. Plot of Log TDS vs. $Na / (Na + Cl)$ for samples of study area.



شکل ۵- رابطه‌ی بین غلظت فلوئوراید و pH در نمونه‌های آب منطقه‌ی مورد مطالعه.

Fig. 5. Fluoride content vs. pH values of water samples in the study area.

جامدهای محلول کل بالا در این منطقه علاوه بر اثر مستقیم بر روی سلامت انسان، از طریق اثری که بر روی غلظت فلوئوراید آب‌های زیرزمینی می‌گذارد، اثرهای غیرمستقیمی برای ساکنان منطقه دارد (Rafique et al., 2009).

یون‌های اساسی

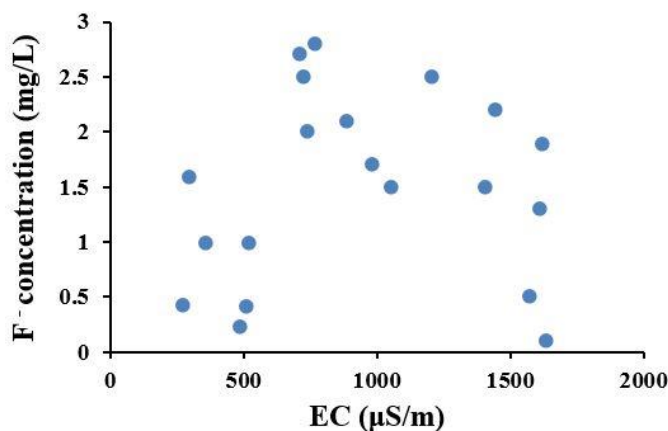
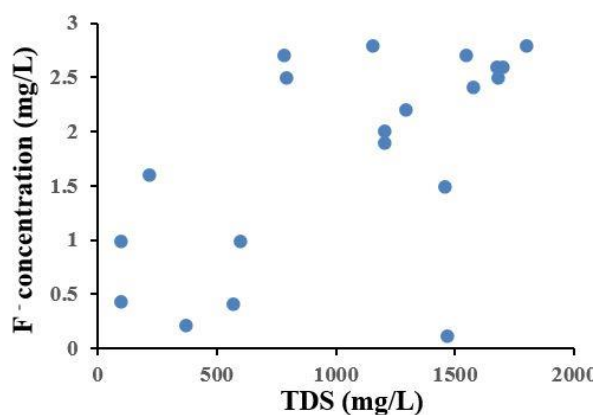
رابطه‌ی بین فلوئوراید و یون‌های اساسی در شکل ارائه شده‌است. همبستگی مثبت قوی بین یون‌های سدیم و کلراید با فلوئوراید و همبستگی مثبت متوسط فلوئوراید با سولفات و قلیائیت وجود دارد (شکل ۷). همبستگی مثبت بین Na^+ ، Cl^- و SO_4^{2-} و قلیائیت با F^- با همبستگی بین F^- و TDS هم‌راستا می‌باشد. نمونه‌های آب گرفته‌شده در منطقه‌ی مورد مطالعه به‌علت میزان Ca^{++} کم و قلیائیت بالا در رابطه با گچ زیر اشباع هستند، از این‌رو میزان SO_4^{2-} با میزان F^- افزایش می‌یابد. آب‌های منطقه با سرشت قلیایی خود، شرایط را برای پایایی و

کل مواد جامد محلول (TDS) و رسانایی الکتریکی

غلظت فلوئوراید به‌طور کلی با کل مواد جامد محلول و رسانایی الکتریکی افزایش نشان داد (شکل ۶)، با این وجود نقطه‌ی پرتی وجود داشت که در آن غلظت پایین فلوئوراید برای نمونه‌های با جامدهای محلول کل بیشتر از ۱۴۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و رسانایی الکتریکی بیشتر از ۱۶۰۰ میکروزیمنس بر متر به‌دست آمد. از آنجایی که منطقه دارای آب و هوای خشک است، این نوع آب و هوا، منجر به بالا رفتن TDS می‌گردد. افزایش غلظت جامدهای محلول کل سبب بالا رفتن قدرت یونی می‌شود که به‌نوبه‌ی خود موجب افزایش حلالیت یون‌های فلوئور در آب زیرزمینی می‌گردد (Apambire, 1997, Tikhomirov, 2016 Strawn et al., 2015). در منطقه‌ی مورد مطالعه، غلظت‌های بالای فلوئوراید (بیش از ۱ میلی‌گرم بر لیتر) در ارتباط با نمونه‌های با جامدهای محلول کل و رسانایی الکتریکی بالا هستند که نشان می‌دهند همبستگی مثبت بین غلظت فلوئوراید و شوری وجود دارد. از این‌رو

اندازه‌های پایین F^- بیشتر در نمونه‌های آب دارای غلظت‌های Ca^{++} و Mg^{++} به ترتیب ۲۲۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر هستند. اندازه‌های بالای این یون، بیشتر در نمونه‌های با Ca^{++} و Mg^{++} متغیر در دامنه‌ی به-ترتیب ۱۵۰ تا ۴۵۰ و ۵۷ تا ۲۱۰ میلی‌گرم بر لیتر وجود دارند. همبستگی‌های پیچیده، بازتاب فرایندهای زمین - آب - شیمیایی پیچیده می‌باشند که نیاز به بررسی‌های بیشتر دارد. نسبت سدیم بر کلسیم (۹/۳) به نسبت بالای نمونه‌های آب دارای فلوئوراید بالا، به این معنی است که از طریق تبادل یونی و یا رسوب کلسیت، سدیم افزایش و یا کلسیم کاهش می‌یابد. نسبت کلسیم به کلسیم به اضافه سولفات (۰/۲۶) به نسبت پایین و نسبت جذب سدیم (۱۳/۳) بالا این نتیجه‌گیری را که تبادل یونی بر شیمی آب‌های منطقه تاثیرگذارند تقویت می‌کند.

پویایی F^- در آب فراهم می‌کنند. اندازه‌های F^- بالاتر از ۱ میلی‌گرم بر لیتر بیشتر در نمونه‌های آب دارای غلظت Na^+ بالاتر از ۱۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، Cl^- و SO_4^{--} بالاتر از ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر و قلیائیت بالاتر از ۲۲۰ میلی‌گرم بر لیتر دیده شد. هیدروکسیل و HCO_3^- طی فرایند آب‌شویی و انحلال کانی‌های فلوئوردار، به‌طور هم‌زمان وارد آب زیرزمینی می‌گردند. علاوه بر آن، OH^- می‌تواند جایگزین فلوئور تبادل‌ی در کانی‌های فلوئوردار گردد. از این‌رو، همانگونه که یافته‌های آب - شیمیایی منطقه نشان می‌دهند، نمونه‌های آب با pH قلیایی ضعیف و اندازه‌های بالای Na^+ و HCO_3^- در شرایط واکنش بین سنگ و آب، باعث رهاسازی فلوئوراید از آبخوان به آب‌های منطقه می‌شوند. همبستگی بین F^- با Ca^{++} و Mg^{++} خیلی ضعیف و پیچیده دیده می‌شود (شکل ۷).



شکل ۶- رابطه‌ی بین غلظت فلوئوراید با جامدهای محلول کل (بالا) و رسانندگی الکتریکی (پایین) در نمونه‌های آب منطقه‌ی مورد مطالعه.

Fig. 6. Relationship between F^- content of water and (up) TDS and (down) EC values in study area.

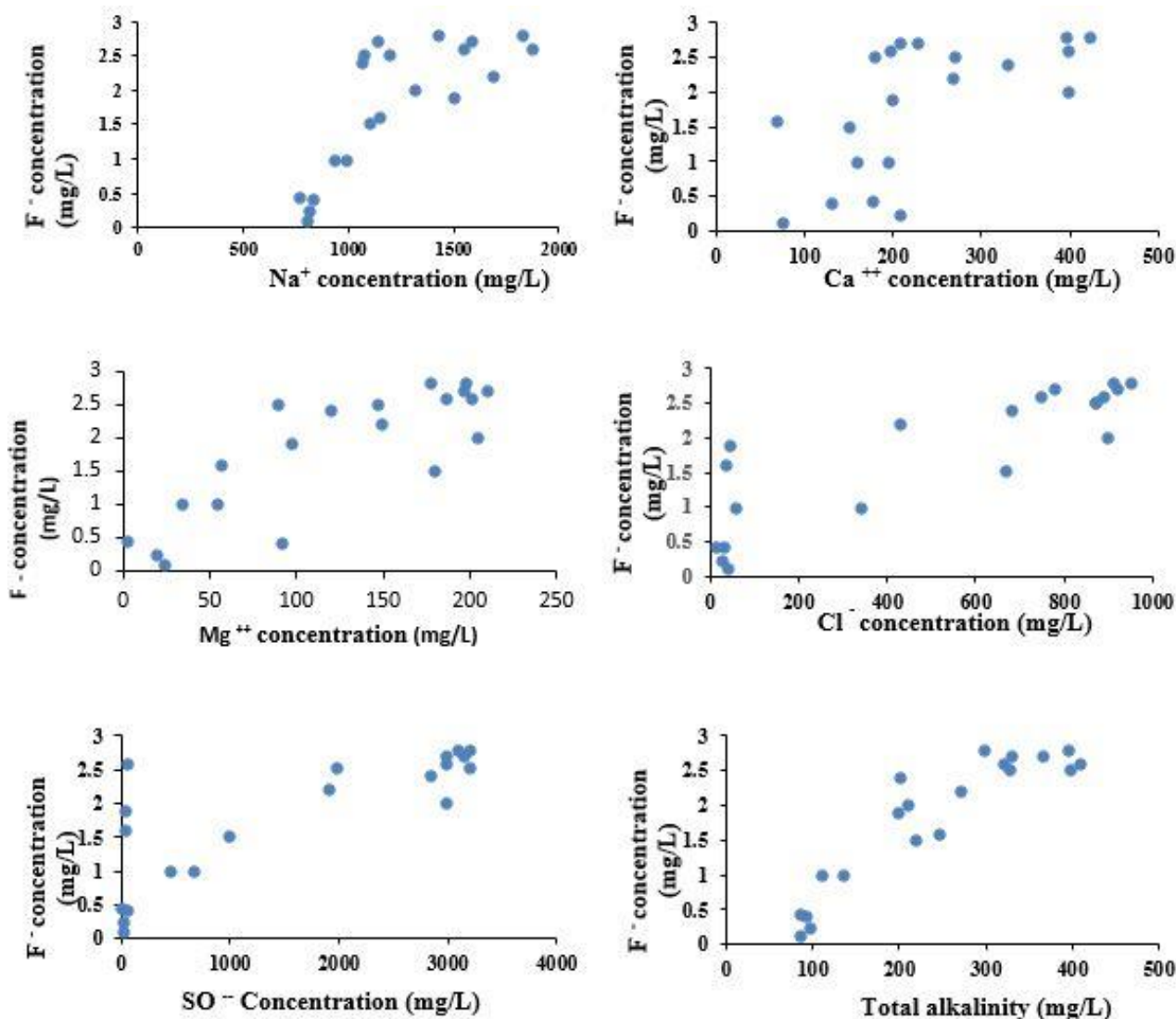
مصرف آب آشامیدنی قرار دارند، این در حالی است که ممکن است فلوئور از سایر منابع مصرفی نیز وارد بدن این اهالی گردد.

نتیجه‌گیری

نمونه‌های آب بخش‌های شمال و شمال شرق شهرستان اهر دارای فلوئوراید کم تا زیاد می‌باشند به‌طوری‌که غلظت آن از ۰/۱ تا ۲/۸ میلی‌گرم بر لیتر نوسان دارد. ویژگی شیمیایی این آب‌ها، چیرگی یون-های سدیم و بی‌کربنات و پایین بودن اندازه‌ی یون کلسیم در آن‌هاست. انحلال فلدسپات‌ها خاستگاه یون سدیم در نمونه آب‌های دارای مقادیر بالای این یون به‌شمار می‌رود. فلوئور در طول فرآیند هوازدگی و آب‌شویی کانی‌های بیوتیت، هورنبلند و آپاتیت آزاد و به صورت F^- وارد آب شده است. نبود همبستگی مشخص بین غلظت فلوئوراید و pH نشان داد این ویژگی عامل چیره‌ی اداره‌کننده‌ی غلظت بالای فلوئوراید نمی‌باشد.

ارزیابی مخاطره سلامتی فلوئوراید

در جدول ۲، میزان دریافت فلوئوراید از خاستگاه اصلی آن یعنی آب آشامیدنی برای ساکنان منطقه‌ی مورد مطالعه ارائه شده‌است. مقدار دریافت روزانه‌ی فلوئوراید برای دو منطقه غلظت-های فلوراید کمتر و بیشتر از ۱ میلی‌گرم بر لیتر محاسبه شده‌است. فرض می‌شود نزدیک به ۱۰۰ درصد فلوئور مصرفی با آب، به‌حالت زیست‌فراهم (Bioavailable) است (Ekstrand, 1978; Whitford, 1989). همان‌گونه که در جدول ۲ دیده می‌شود، مقدار دریافت روزانه‌ی فلوئوراید برای منطقه‌ی دارای غلظت بیشتر از ۱ میلی‌گرم بر لیتر، برای تمام گروه‌های سنی بالاتر از حد سالم دریافت روزانه‌ی دریافت آن می‌باشد. برای منطقه‌ی با غلظت کمتر از این اندازه، تنها برای گروه نوزادان مقدار دریافت روزانه بالاتر از حد سالم دریافت به‌دست آمد. از این‌رو اهالی منطقه‌ی مورد مطالعه، در مواجهه با آسیب‌های ناشی از زیادی فلوئور از طریق



شکل ۷- رابطه‌ی بین غلظت F^- با قلیائیت کل و غلظت Na^+ ، Ca^{2+} ، Mg^{2+} ، Cl^- و SO_4^{2-} در نمونه‌های آب.

Fig. 7. Relationship between F^- content with Na^+ ، Ca^{2+} ، Mg^{2+} ، Cl^- ، and SO_4^{2-} concentrations and total alkalinity in the water samples.

جدول ۲- میزان دریافت فلوئوراید در مناطق دارای غلظت‌های بالا و پایین فلوئوراید.

Table 2. Fluoride exposure dose of water samples with different F^- contents in study area.

	Adults		Children		Infants	
Water intake (L/d)	3.0		1.5		0.3	
Standard (mg/kg.d)	0.05		0.05		0.01	
Daily exposure dose (mg/kg.d)	F^- content > 1 mg/L	F^- content < 1 mg/L	F^- content > 1 mg/L	F^- content < 1 mg/L	F^- content > 1 mg/L	F^- content < 1 mg/L
	0.090	0.026	0.157	0.045	0.105	0.030

های این منطقه را نشان داد. تمام گروه‌های سنی ساکن در منطقه‌ی دارای غلظت بیشتر از ۱ میلی‌گرم بر لیتر فلئوراید، با مخاطرات ناشی از زیادی این یون مواجه هستند.

غلظت این یون با جامدهای محلول کل و رسانایی الکتریکی به‌طور کلی افزایش داشت که هم‌راستا با رابطه‌ی غلظت این یون با اندازه‌های Na^+ ، Cl^- و SO_4^{2-} می‌باشد. نسبت‌های یونی نمونه‌های آب منطقه‌ی دارای فلئوراید بالا، تاثیرگذاری تبادل یونی بر شیمی آب-

منابع

- Apambire, W.B., 1997. Geochemistry genesis, and health implications of fluoriferous groundwater in the upper regions of Ghana. *Environmenta Geology* 33, 13–24.
- Brindha, K., Jagadeshan, G., Kalpana, L., Elango, L., 2016. Fluoride in weathered rock aquifers of southern India: managed aquifer recharge for mitigation. *Environmental Science Pollution Research* 23, 8302-8316.
- Carrillo-Rivera, J.J., Cardona, A., Edmunds, W.M., 2002. Use of abstraction regime and knowledge of hydrogeological conditions to control high-fluoride concentration in abstracted groundwater: San Luis Potosi basin. *Mexico of Journal Hydrology* 261, 24–47.
- Chae, G.T., Yun, S.T., Mayer, B., Kim, K.H., Kim, S.Y., Kwon, J.S., Kim, K., Koh, Y.K., 2007. Fluorine geochemistry in bedrock groundwater of South Korea. *The Science of the Total Environment* 385, 272–283.
- Dehbandi, R., Moore, F., Keshavarzi, B., 2018. Geochemical sources, hydrogeochemical behavior, and health risk assessment of fluoride in an endemic fluorosis area, central Iran. *Chemosphere* 193, 763-776.
- Dhiman, S.D., Keshari, A.K., 2006. Hydrogeochemical evaluation of high-fluoride groundwaters: A case study from Mehsana District, Gujarat, India. *Hydrological Sciences Journal* 51, 1149–1162.
- Geological Survey of Iran, 2008. Integrating data layers for geochemical exploration in kalibar sheet (east azarbayjan), Consulting Engineers of Zarkoh.
- Greenwood, N.N., Earnshaw, A., 2015. *Chemistry of the elements*, Pergamon Press.
- Guo, Q.H., Wang, Y.X., Ma, T., Ma, R., 2007. Geochemical processes controlling the elevated fluoride concentrations in groundwaters of the Taiyuan Basin, Northern China. *Journal of Geochemical Exploration* 93, 1–12.
- Gupta, A.K., Ayoob, S., 2016. *Fluoride in drinking water: Status, Issues, and Solutions*, CRC Press.
- Kim, S.H., Kim, K., Ko, K.S., Kim, Y., Lee, K.S., 2012. Co-contamination of arsenic and fluoride in the groundwater of unconsolidated aquifers under reducing environments. *Chemosphere* 87, 851–856.
- Kundu, N., Panigrahi, M.K., Tripathy, S., Munshi, S., Powell, M.A., Hart, B.R., 2001. Geochemical appraisal of fluoride contamination of groundwater in the Nayagarh District of Orissa, Indian. *Environmental Geology* 41, 451–460.
- Ekstrand, J., 1978. Relationship between fluoride in the drinking water and the plasma fluoride concentration in man. *Caries Research* 12, 123-127.
- Fijani, E., Asghari Moghaddam, A., Jahangiri, A., 2007. Investigation of hydrogeology and hydrogeochemistry of basalticalluvial aquifers in Bazargan and Poldasht plains, M.S. Thesis, University of Tabriz, Iran.
- Frenstad, B.R., Banks, D., Siewers, U., 2001. The chemistry of Norwegian groundwaters: IV. The pH-dependence of element concentrations in crystalline bedrock groundwaters. *Science Total Environment* 277, 101–117.
- Frencken, J.E., 1992. *Endemic Fluorosis in Developing Countries: Causes, Effects and Possible Solutions*. TNO Institute for Preventive Health Care.
- Gupta, U.C., Gupta, S.C., 2014. Sources and Deficiency Diseases of Mineral Nutrients in Human Health and Nutrition: A Review. *Pedosphere* 24(1), 13–38.

- Hamzaoui-Azaza, F., Bouhlila, R., Gueddari, M., 2009. Geochemistry of fluoride and major ion in the groundwater samples of Triassic aquifer (South Eastern Tunisia), through multivariate and hydrochemical techniques. *Journal of Applied Science Research* 5, 1941–1951.
- Klute, A., Nielson, D.R., Jackson, R.D., 1986. *Methods of soil analysis. Part 2, Agronomy Monog 9*, SA, Madison, WI.
- Selinus, O., Finkelman, R.B., Centeno, J.A., 2014. *Medical Geology A Regional Synthesis*, Springer Science.
- Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., 1999. *User's Guide to PHREEQC (Version 2) A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations*. Water-Resources Investigations Report, 99–4259.
- Qinghai, G., 2007. Geochemical processes controlling the elevated fluoride concentrations in groundwaters of the Taiyuan Basin, Northern China. *Journal of Geochemical Exploration* 93, 1–12.
- Ramamohana Rao, N.V., Rao, N., Prakash Surya Rao, K., Schuiling, R.D., 1993. Fluorine distribution in waters of Nalgonda District, Andhra Pradesh. *Indian Environmental Geology* 21, 84–89.
- Salmasi, R., Pyrowan, H.R., kalantary, A., Niroomand, L., 2017. *Study of Resources of Water Flouride Pollution in Aharchai Watershed, Case Study: Galandar Village (Ahar Town), Final Report of Research Project, East Azarbaijan Agricultural and Natural Resources Research and Education Center*.
- Saxena, V.K., Ahmed, S., 2003. Inferring the chemical parameters for the dissolution of fluoride in groundwater. *Environmental Geology* 43, 731–736.
- Sreedevi, P.D., 2006. Association of hydrological factors in temporal variations of fluoride concentration in a crystalline aquifer in India. *Environmental Geology* 50, 1–11.
- Strawn, D.G., Bohn, H., O' conner, G.A., 2015. *Soil chemistry, 4th edition*, Wiley Blackwell, UK.
- Tikhomirov, V.V., 2016. *Hydrogeochemistry Fundamentals and Advances*, Wiley Blackwell, UK.
- UNICEF, 1999. *Fluoride in water: An overview by J. Qian and A.K. Susheela*. Water Front: A UNICEF Publication on Water Environment Sanitation and Hygiene. United Nations Childrens Fund, Geneva, pp.11–13.
- Whitford, G.M., 1989. *The metabolism and toxicity of fluoride*. Monograph Oral Science 13, 1-160.
- WHO, 2011. *Guidelines for Drinking-Water Quality, 4th ed*. World Health Organisation, Geneva, Switzerland, p.564.
- WHO, 2006. *Fluoride in Drinking Water by J. Fawell, K. Bailey, J. Chilton, E. Dahi, L. Fewtrell, Y. Magara*, Published by WA Publishing, London, UK, p.134.
- Yamin, D., Nordstrom, D.K., McCleskey, R.B., 2011. Fluoride geochemistry of thermal waters in Yellowstone National Park: I, aqueous fluoride speciation. *Geochemistry Cosmochemistry Acta* 75, 4476–4489.