

## An Evaluation of the Distribution and Behavior of Uranium in Urmia Aquifer

N. Sohrabi<sup>1</sup>, N. Kalantari<sup>2\*</sup> and V. Amiri<sup>3</sup>

### Abstract

This study examined Urmia aquifer in respect with changes in the concentration of Uranium (U) in three different periods, and the mechanisms of speciation, distribution, and potential sources of uranium in the groundwater resources. The results showed that the U content is generally more than 1 mg/kg in igneous and metamorphic rocks and typically 2–5 mg/kg in sedimentary rocks. Uranium concentration in all groundwater samples were below the maximum levels in drinking water recommended by WHO, USEPA, and Iranian standard (30 ppb). The spatial distribution of U indicated that the maximum concentrations of U can be found in the vicinity of igneous rocks. Investigation of uranium speciation in this aquifer for three consecutive sampling periods showed that Uraninite (UO<sub>2</sub>) is the dominant species in Urmia aquifer in all three periods. The inverse geochemical modeling of groundwater samples clearly demonstrated that all samples were under-saturated in respect with all uranium species. Based on the results, the mobility of uranium in groundwater is controlled by some factors such as Eh, pH, and concentrations of coexisting dissolved ions. In general, the three main mechanisms for controlling the mobility or deposition of uranium include desorption of uranium absorbed onto ferric minerals (e.g. hematite and goethite), desorption of uranium adsorbed onto clay minerals, and the release of uranium from the carbonate lattice structure due to replacement with calcium.

**Keywords:** Uranium, Groundwater, Urmia Aquifer, Speciation.

Received: October 31, 2017

Accepted: April 9, 2018

## ارزیابی توزیع و رفتار اورانیوم در آبخوان ارومیه

نسیم سهرابی<sup>۱</sup>، نصراله کلانتری<sup>۲\*</sup> و وهاب امیری<sup>۳</sup>

### چکیده

مطالعه حاضر به بررسی تغییرات غلظت اورانیوم (U) در سه بازه زمانی، مکانیسم‌های گونه‌زایی، توزیع مکانی و منابع احتمالی اورانیوم در منابع آب زیرزمینی آبخوان ارومیه پرداخته است. نتایج نشان می‌دهد که مقدار اورانیوم به طور کلی بیشتر از ۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم در سنگ‌های آذرین و دگرگونی و به طور معمول ۲ تا ۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم در سنگ‌های رسوبی است. غلظت اورانیوم در همه نمونه‌های آب زیرزمینی کمتر از بیشترین مقدار توصیه شده توسط استانداردهای WHO، USEPA و استاندارد ایران برای آب آشامیدنی (۳۰ میکروگرم بر لیتر) می‌باشد. توزیع مکانی اورانیوم نشان می‌دهد که بیشینه غلظت اورانیوم در نزدیکی سنگ‌های آذرین یافت می‌شود. بررسی گونه‌زایی اورانیوم در این آبخوان برای سه فصل نمونه‌برداری متوالی نشان می‌دهد که در هر سه بازه زمانی، اورانینیت (UO<sub>2</sub>) گونه غالب در آبخوان ارومیه می‌باشد. مدلسازی معکوس ژئوشیمیایی نشان می‌دهد که نمونه‌های آب زیرزمینی نسبت به تمامی گونه‌های اورانیوم‌دار در حالت تحت اشباع قرار دارند. بر اساس نتایج، تحرک اورانیوم در آب‌های زیرزمینی توسط عواملی همچون Eh، pH و غلظت یون‌های محلول همراه کنترل می‌شود. به طور کلی، سه مکانیسم اصلی در تحرک و یا رسوبگذاری اورانیوم شامل واجذب اورانیوم جذب شده بر روی کانی‌های آهن (به عنوان مثال هماتیت و گویتیت)، واجذب اورانیوم جذب شده بر روی کانی‌های رسی و انتشار اورانیوم از ساختار شبکه کربنات به دلیل جایگزینی با کلسیم می‌باشد.

**کلمات کلیدی:** اورانیوم، آب‌زیرزمینی، آبخوان ارومیه، گونه‌زایی.

تاریخ دریافت مقاله: ۹۶/۸/۹

تاریخ پذیرش مقاله: ۹۷/۱/۲۰

1- Ph.D. of Hydrogeology, Faculty of Earth Sciences, Shahid Chamran University, Ahvaz, Iran.

2- Professor of Hydrogeology, Faculty of Earth Sciences, Shahid Chamran University, Ahvaz, Iran. Email: [nkalantari@hotmail.com](mailto:nkalantari@hotmail.com)

3- Assistant Professor of Hydrogeology, Department of Geology, Yazd University, Yazd, Iran.

\*- Corresponding Author

۱- دکتری هیدروژئولوژی، دانشکده علوم زمین، دانشگاه شهید چمران، اهواز، ایران.

۲- استاد هیدروژئولوژی، دانشکده علوم زمین، دانشگاه شهید چمران، اهواز، ایران.

۳- استادیار هیدروژئولوژی، گروه زمین‌شناسی، دانشگاه یزد، یزد، ایران.

\*- نویسنده مسئول

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

اورانیوم (U) عنصری طبیعی است که در سنگ‌ها، خاک‌ها، گیاهان و آب‌ها یافت می‌شود (Merkel and Hasche-Berger, 2008). این عنصر یک فلز سنگین و متعلق به سری شیمیایی اکتینیدها و در نتیجه یک عنصر رادیواکتیو است (Krestou and Panias, 2004) که دارای سه ایزوتوپ رادیواکتیو شامل  $^{234}\text{U}$ ،  $^{235}\text{U}$  و  $^{238}\text{U}$  به ترتیب با درصد وزنی  $0.0054\%$ ،  $0.72\%$  و  $99.27\%$  می‌باشد (Smedley et al., 2006). عنصر اورانیوم به اندازه‌ای که تصور می‌شود نادر نیست و بیشتر از جیوه (Hg)، آنتیموان (Sb)، نقره (Ag)، کادمیوم (Cd) بوده و به فراوانی مولیبدن (Mo) یا آرسنیک (As) در طبیعت یافت می‌شود (Gebeshuber, 2007). اثرات بیولوژیکی اورانیوم بسیار مشابه فلزاتی همچون سرب (Pb)، جیوه (Hg) و کادمیوم (Cd) می‌باشد. منشأ اورانیوم به طور کلی طبیعی یا انسان‌زاد (کودهای شیمیایی فسفات‌ها، صنعت سرامیک، عکاسی و غیره) است. اورانیوم به طور طبیعی در آب‌های زیرزمینی از طریق انحلال کانی‌های اورانیوم‌دار یافت می‌شود. کانی‌های اصلی اورانیوم‌دار عبارتند از اتونیت  $(\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10-12\text{H}_2\text{O})$ ، پیچیلند  $(\text{U}_3\text{O}_8)$ ، اورانینیت  $(\text{UO}_2)$ ، کوفینیت  $(\text{U}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$  و اورانوفن  $(\text{Ca}(\text{UO}_2)_2\text{SiO}_3(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$  است. اگر چه این کانی‌ها به طور کلی در مناطق معدنی اورانیوم‌دار یافت می‌شوند (Smedley et al., 2006)، اما به طور معمول منشأ اورانیوم در آب‌های زیرزمینی با منشأ جوی ناشی از برهمکنش‌های آب و سنگ است (Welch and Lico, 1998). انحلال‌پذیری اورانیوم در آب‌های زیرزمینی حساسیت بالایی نسبت به شرایط ریداکس محیطی از خود نشان می‌دهد و تغییرات غلظت اورانیوم بیشتر به غلظت اکسیژن محلول و پتانسیل اکسیداسیون و احیا (Eh) آب بستگی دارد (Jung et al., 2012; Smedley et al., 2006). تحرک اورانیوم در آب‌های زیرزمینی توسط عواملی از جمله Eh، pH و غلظت یون‌های محلول همراه کنترل می‌شود (Smedley et al., 2006; Lauria et al., 2004).

اورانیوم شش ظرفیتی  $(\text{U(VI)})^6$  و چهارظرفیتی  $(\text{U(IV)})^4$  دو حالت اکسیداسیون اصلی اورانیوم در آب‌های طبیعی می‌باشند. بسیاری از میکروارگانیسم‌ها باعث احیای  $\text{U(VI)}$  به  $\text{U(IV)}$  در شرایط بی‌هوازی می‌شوند (Wu et al., 2006). در شرایط اکسیداسیون، یون اورانیل  $(\text{UO}_2^{2+})$  در pHهای کم (کمتر از 5) غالب است، در حالی که در pHهای بالاتر،  $\text{UO}_2\text{CO}_3^0$  و ترکیبات دی و تری کربنات غالب می‌شوند (Langmuir, 1978). اورانیل همچنین می‌تواند با فسفات در شرایط pH نزدیک به خنثی (Drever, 1997; Gorman-Lewis et al., 2008) و با فلوراید و سولفات در شرایط اسیدی و یا آب‌های شور

ترکیب شود (Drever, 1997; Langmuir, 1978; Porcelli and Swarzenski, 2003). اورانیل می‌تواند شدیداً جذب (هیدرو) اکسید آهن، کانی‌های رسی و مواد آلی محلول شود (Hsi and Langmuir, 2006; Smedley et al., 1985)، اگرچه واجد ممکن است به دلیل رقابت بین موقعیت‌های سطحی کانی‌ها و لیگاندها برای پیوند با اورانیل روی دهد (Bachmaf et al., 2008; Hsi and Langmuir, 1985). اورانیوم به عنوان نفروتوکسیک<sup>۸</sup> (سمیت عصبی) شناسایی شده است و خواص شیمیایی آن نقش بیشتری در مقایسه با رفتار رادیواکتیو آن در نفروتوکسیک بودن این عنصر دارد (Leggett and Harrison, 1995). علاوه بر این، مصرف اورانیوم ممکن است اثرات رادیولوژیک بر روی بافت‌ها داشته باشد (Zamora et al., 1998). امروزه آلودگی منابع آب شرب توسط اورانیوم به یک دغدغه جهانی بدل گشته است و با توجه به اثرات زیست محیطی، عواقب نامطلوب بر زیست انسان و زیان‌های اقتصادی توجه محققان بسیاری از کشورها را به خود معطوف کرده است (WHO, 2005). با توجه به سمی بودن اورانیوم، این عنصر توسط سازمان بهداشت جهانی (WHO, 2011) به عنوان یک ترکیب بالقوه مضر در آب آشامیدنی شناسایی شده است. سازمان بهداشت جهانی<sup>۹</sup> (WHO) و آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا<sup>۱۰</sup> (EPA) حداکثر مقدار اورانیوم مجاز در آب را جهت مصرف شرب معادل ۳۰ میکروگرم در یک لیتر تعیین نموده‌اند (WHO, 2009; EPA, 2011). علیرغم رادیواکتیویته بسیار پایین اورانیوم طبیعی، غلظت‌های بالای این عنصر و تجمع آن در بدن می‌تواند همراه با مشکلاتی برای سلامت انسان باشد. ورود اورانیوم به درون بدن که عمدتاً از طریق مصرف غذا صورت می‌گیرد می‌تواند در نتیجه تجمع یافتن در درون بافت‌ها موجب ایجاد بیماری‌های کلیوی و مسمومیت بافت‌های استخوانی شود (Brugge and Buchner, 2011; Kurttio et al., 2005). علیرغم اهمیت و خطرات زیست محیطی اورانیوم در منابع آبی و تأمین بخش زیادی از حجم آب مورد نیاز ساکنان حاشیه دریاچه ارومیه به ویژه بخش غربی آن (دشت ارومیه) از منابع زیرزمینی، تاکنون مطالعات منظم و جامعی در خصوص مکانیسم رفتاری این عنصر در آبخوان ارومیه انجام نشده است. در این مطالعه سعی شده است وجود اورانیوم در آبخوان ساحلی ارومیه و توزیع اورانیوم طبیعی در آب‌های زیرزمینی و همچنین مکانیسم تحرک آن در منطقه مورد ارزیابی قرار گیرد. درک درست فرآیندهای هیدروژئوشیمیایی کنترل‌کننده کیفیت آب‌های زیرزمینی لازمه استقرار الگوی مدیریتی پایدار بر منابع آب سطحی و جلوگیری از عواقب زیست‌محیطی جبران‌ناپذیر خواهد شد.

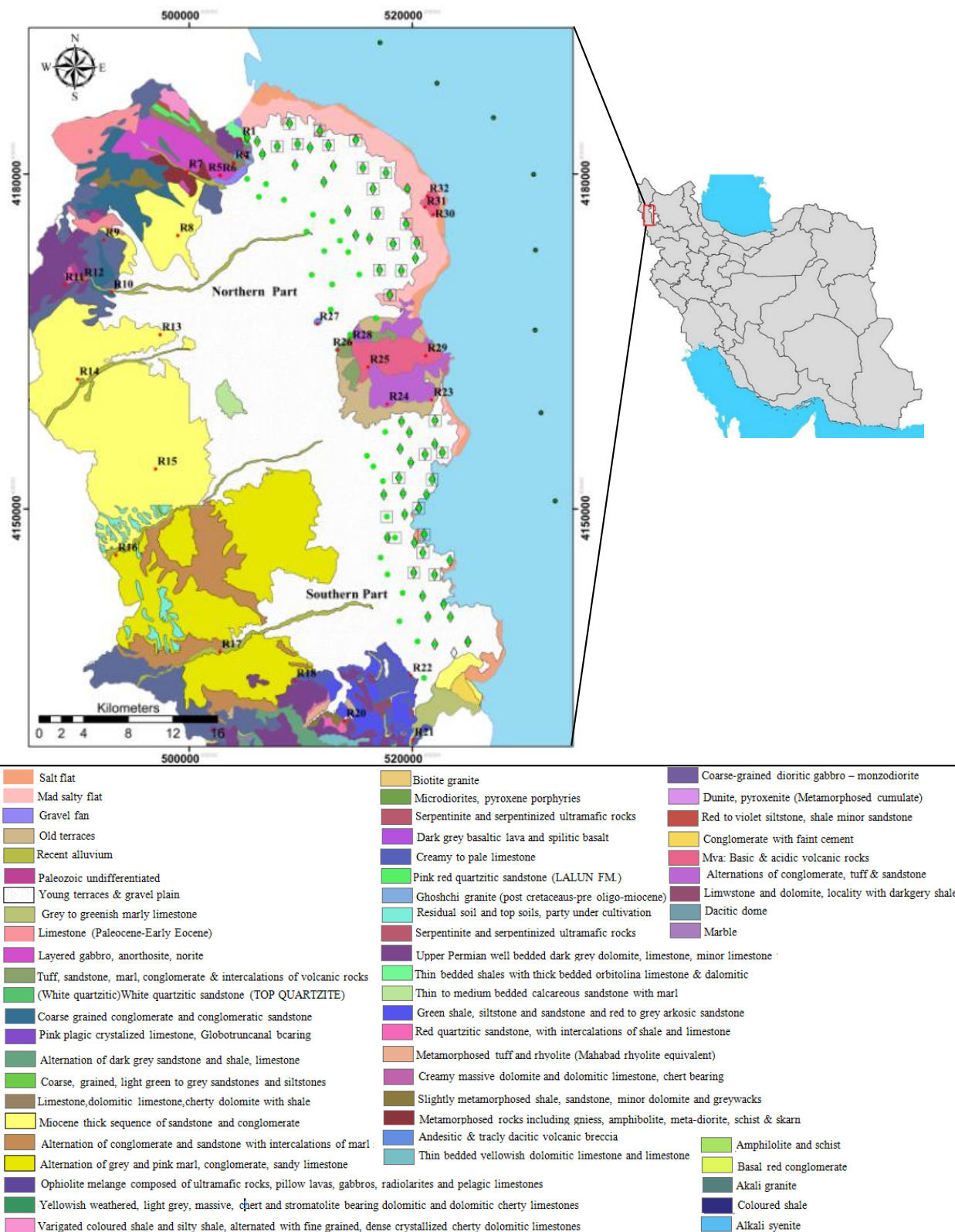
## ۲- منطقه مورد مطالعه

دشت ارومیه در شمال غرب ایران و بین طول‌های جغرافیایی شرقی  $۳۸^{\circ} ۰۵'$  و  $۳۷^{\circ} ۰۵'$  و عرض‌های شمالی  $۴۵^{\circ} ۲۰'$  و  $۴۴^{\circ} ۲۰'$  واقع شده است (شکل ۱). این محدوده در غرب دریاچه ارومیه به عنوان یکی از ۱۰ دریاچه بزرگ و شور دنیا قرار گرفته است. آبخوان ارومیه با دارا بودن مساحتی در حدود ۸۶۸ کیلومتر مربع، مهم‌ترین منبع تأمین آب برای مصارف مختلف کشاورزی، شرب و صنعت می‌باشد. در این آبخوان، آب‌های زیرزمینی از نواحی با بار هیدرولیکی بالا واقع در غرب محدوده به مناطق با بار هیدرولیکی پایین در شرق (محل اتصال به دریاچه ارومیه) جریان می‌یابند. چهار رودخانه اصلی جاری در این منطقه (نازلوچای، روضه‌چای، شهرچای و باراندوزچای) از ارتفاعات غربی سرچشمه می‌گیرند. در این منطقه، واحدهای زمین‌شناسی از سنگ‌های پرکامبرین تا ترشیری تشکیل شده است. قدیمی‌ترین واحدهای سنگی عمدتاً از سری‌های آتشفشانی، توف اسیدی، دیوریت و گنایس تشکیل شده است. واحدهای سنگی ترشیری عمدتاً از انواع مختلف سنگ‌های کربناته (سنگ آهک و دولومیت)، کنگلومرا، ماسه‌سنگ و شیل تشکیل شده‌اند (Kamei et al., 1973). بر اساس سیستم طبقه‌بندی بیولوژیکی جهانی، دشت ارومیه در شرایط آب و هوایی قاره‌ای - فصلی بارانی مدیترانه‌ای قرار دارد (Martinez et al., 1999). میانگین ۳۰ ساله سالانه دما و بارش در این منطقه به ترتیب  $۱۱/۵۲$  درجه سانتی‌گراد و  $۳۴۶/۳$  میلی‌متر می‌باشد. در این دوره، میانگین حداکثر ( $۳۱/۲$  درجه سانتی‌گراد) و حداقل درجه حرارت ( $-۶/۱$  درجه سانتی‌گراد) به ترتیب در ماه‌های تیر و دی ثبت شده است (WMO, 2014; NOAA, 2012). آبخوان ارومیه از رسوبات آبرفتی حاصل از فرسایش سازندهای اطراف تشکیل شده است. با توجه به رسوب‌گذاری ناشی از جریان‌های سیلابی در زمان‌های طولانی و تنوع سازندهای زمین‌شناسی در اطراف این دشت، رسوبات تشکیل‌دهنده آبخوان ارومیه دارای دامنه وسیعی از نظر لیتولوژیکی (عمدتاً رسوبی و اندکی آذرین و دگرگونی) و اندازه ذرات (عمدتاً ماسه و تا حدودی گراول و رس) می‌باشد. مطالعات ژئوفیزیکی نشان می‌دهد که نیمه شمالی این آبخوان دارای ضخامت بیشینه ۱۶۰ متر است که در مناطق مرکزی و شرقی (نزدیک به دریاچه ارومیه) مشاهده می‌شود. همچنین، نیمه جنوبی آبخوان ارومیه نیز دارای بیشینه ضخامت بین ۱۲۰ تا ۱۳۰ متر است و این تغییرات در امتداد ساحل دریاچه ارومیه و غالباً در مناطق مرکزی به سمت شمال مشاهده می‌شود (شکل ۱).

## ۳- مواد و روش

### ۳-۱- نمونه‌برداری

در این پژوهش، نمونه‌برداری از آب‌های زیرزمینی در سه مرحله انجام شده است که شامل خرداد ماه سال ۱۳۹۳ (فصل مرطوب)، شهریور ماه سال ۱۳۹۳ (فصل خشک) و اردیبهشت ماه سال ۱۳۹۴ (فصل مرطوب) می‌باشد. نمونه‌برداری مرحله اول، دوم و سوم به ترتیب در قالب شبکه‌ای از ۵۷، ۸۴ و ۲۷ چاه بهره‌برداری و ۱۱ نمونه آب دریاچه (شامل ۹ نمونه در فصل تر و ۲ نمونه در فصل خشک) انجام شد (شکل ۱). در نخستین دوره نمونه‌برداری سعی شد که بیشترین تراکم و دامنه نمونه‌برداری در بخش ساحلی به عنوان شبکه نمونه‌برداری انتخاب شود. پس از تعیین اولین نتایج آنالیز، تعدادی از نقاط نمونه‌برداری به مرور و در دوره‌های بعد حذف شده و وسعت محدوده مطالعاتی کاهش یافت. به این ترتیب، در سه بازه زمانی، امکان بررسی تغییرات مکانی و زمانی پارامترهای فیزیکوشیمیایی در قالب نقاط نهایی موجود در شبکه نمونه‌برداری دوره سوم را فراهم آورد. نمونه‌های آب زیرزمینی از چاه‌های کم‌عمق و عمیق با استفاده از روش استاندارد نمونه‌گیری جمع‌آوری شد (ISO, 1993; APHA, 1985). عمق چاه‌های انتخابی جهت نمونه‌برداری به طور معمول ۱۰ تا ۱۲۰ متر است. به منظور تهیه آب تازه و جلوگیری از ورود آب راکد و ایجاد خطا در نتایج آنالیز، در این مطالعه سعی شده است که چاه‌های انتخابی تا حداقل ۳۰ دقیقه پمپاژ شوند (Amiri et al., 2016). در هر موقعیت نمونه‌برداری (چاه)، نمونه‌های آب پس از عبور از فیلترهای غشایی  $۰/۴۵$  میکرومتری در دو بطری پلی‌اتیلنی با حجم ۲۵۰ میلی‌لیتری ذخیره شد. نمونه‌های آب به دو گروه مجزا تقسیم شدند: اسیدی نشده برای آنالیز آنیون‌ها و اسیدی شده (با چندین قطره اسید نیتریک با غلظت ۶۵ درصد، برند Merck آلمان) برای آنالیز کاتیون‌ها و عناصر کمیاب. پارامترهای فیزیکی مانند Eh، pH، T، شوری، اکسیژن محلول (DO) و هدایت الکتریکی (EC) در محل نمونه‌برداری و توسط دستگاه مولتی‌متر مدل HACH اندازه‌گیری شد (جدول ۱). در مدت نمونه‌برداری تا انتقال به آزمایشگاه جهت آنالیز پارامترهای شیمیایی، نمونه‌های تهیه شده در یخچال (با میانگین درجه حرارت ۴ درجه سانتی‌گراد) نگهداری شد (جدول ۱). جهت مشخص کردن ترکیب ژئوشیمیایی مواد زمین‌شناختی مرتبط با آب‌های زیرزمینی منطقه مورد مطالعه و تشخیص منشأ اورانیوم، از سازندهای مرتبط نمونه‌هایی تهیه شد. در این مطالعه، ۳۲ نمونه سنگ از سازندهای زمین‌شناسی اطراف آبخوان ارومیه تهیه شد. موقعیت چاه‌های انتخابی و همین‌طور نمونه‌های سنگ در شکل ۱ نشان داده شده است.



**Fig. 1- Geological map of the study area and location of groundwater samples collected in the wet season 2014 (green Circle), dry season 2014 (Black diamond) and wet season 2014 (Black square) and rock sample (Black circle)**

شکل ۱- نقشه زمین شناسی منطقه مورد مطالعه و موقعیت نمونه های آب زیرزمینی جمع آوری شده در فصل مرطوب ۱۳۹۳ (دایره سبز)، فصل خشک ۱۳۹۳ (لوزی مشکی)، فصل مرطوب ۱۳۹۴ (مربع مشکی) و نمونه های سنگ (دایره مشکی)

## ۳-۲- آنالیز آماری و محاسبات ترمودینامیکی

آمار توصیفی غلظت اورانیوم در نمونه‌ها و از آن جمله ضریب همبستگی اسپیرمن بین اورانیوم و سایر عناصر با استفاده از نرم‌افزار SPSS 21 محاسبه شد. نقشه پراکندگی غلظت اورانیوم محلول در نمونه‌های آب زیرزمینی و همچنین در سنگ‌ها با استفاده از نرم‌افزار ArcGIS 9.3 رسم شده است. لازم به ذکر است که نمودار pe-pH برای اورانیوم در حضور آهن از (Smedley et al., 2006) گرفته شده است. علاوه بر این، از برنامه PHREEQC جهت محاسبه اندیس اشباع گونه‌های اورانیوم در نمونه‌های آبی استفاده شده است.

## ۴- نتایج و بحث

### ۴-۱- غلظت اورانیوم در نمونه‌های آب زیرزمینی و دریاچه

غلظت اورانیوم محلول در آب‌های زیرزمینی عموماً پایین و در حدود ۰/۱ تا ۱ میکروگرم بر لیتر می‌باشد. غلظت اورانیوم در منابع آبی واقع در نزدیکی مناطق معدنی اورانیوم‌دار می‌تواند بدلیل واکنش با کانی‌های موجود در آبخوان (Smedley et al., 2006) تا ده‌ها یا صدها میکروگرم بر لیتر افزایش یابد (Gómez et al., 2006; Salas and Ayora, 2004). نتایج آنالیزها نشان می‌دهد که از ۸۴ نمونه آب زیرزمینی مورد بررسی در فصل تر سال ۱۳۹۳، غلظت اورانیوم بین کمتر از ۱ تا ۱۰/۹ میکروگرم در لیتر (متوسط ۳/۵ میکروگرم بر لیتر) تغییر می‌کند. همچنین، غلظت اورانیوم در فصل خشک سال ۱۳۹۳ دارای دامنه تغییر کمتر از ۱ و ۱۳ میکروگرم بر لیتر و متوسطی معادل ۳/۴۵ میکروگرم بر لیتر می‌باشد. علاوه بر این، غلظت اورانیوم در فصل تر سال ۱۳۹۴ دارای دامنه تغییر کمتر از ۱ و ۱۱/۴ میکروگرم بر لیتر و متوسطی معادل ۳ میکروگرم بر لیتر می‌باشد. بررسی‌ها نشان می‌دهد که تمامی نمونه‌های انتخابی در سه فصل مذکور دارای غلظتی کمتر از ۳۰ میکروگرم بر لیتر (براساس استاندارد WHO و EPA برای آب شرب) می‌باشند. بنابراین، در اولین اظهار نظر چنین استنباط می‌شود که تمام نمونه‌های آب زیرزمینی مورد بررسی دارای مقدار اورانیومی کمتر از بیشترین مقدار مجاز جهت مصرف شرب بر اساس استانداردهای WHO و EPA می‌باشند. توزیع اورانیوم در نمونه‌های آب زیرزمینی بخش‌های ساحلی آبخوان ارومیه برای سه فصل متوالی نشان می‌دهد که بیشترین غلظت اورانیوم را می‌توان در مجاورت برونزد توده‌های آذرین در بخش‌های شرقی آبخوان (نزدیک ساحل دریاچه ارومیه) و همچنین برخی بخش‌های میانی دشت، سنگ‌های آهکی، گرانیتی و کوارتزیتی واقع در بخش‌های شمالی منطقه و همچنین در مجاورت پهنه‌های نمکی دریاچه ارومیه مشاهده کرد (شکل ۲). اورانیوم موجود در دریاچه ارومیه عمدتاً توسط رودخانه‌های دائمی که از ارتفاعات اطراف آبخوان سرچشمه می‌گیرند و با عبور از

دشت ارومیه به این دریاچه می‌رسند؛ تأمین می‌گردد. میزان اورانیوم ورودی به این دریاچه از طریق رودخانه‌های مختلف می‌تواند متناسب با ساختارهای زمین‌شناختی موجود سرچشمه و مسیر جریان آن و همینطور میزان هوازدگی ساختارهای سنگی متفاوت باشد. غلظت اورانیوم در دریاچه ارومیه و رودخانه‌های دائمی جاری در این دشت به ترتیب بین ۴/۱ تا ۱۶/۷ میکروگرم در لیتر (متوسط ۹/۷ میکروگرم بر لیتر) و کمتر از ۱ تا ۲/۶ میکروگرم بر لیتر (متوسط ۲/۱ میکروگرم بر لیتر) تغییر می‌کند. باید توجه داشت که نمونه‌برداری از رودخانه‌ها از مناطق بالادست آنها صورت گرفته است و ممکن است جریان رودخانه‌ها از روی رسوبات ساحلی دریاچه منجر به افزایش آزادسازی اورانیوم و غلظت اورانیوم در این رودخانه‌ها و به تبع آن دریاچه شود. علاوه بر این، رسوبات دریاچه ممکن است دارای مقادیر بالایی از اورانیوم به دلیل تجمع مداوم آن در طول زمان باشد ولی داده‌های جمع‌آوری شده در این مطالعه نمی‌تواند شواهدی از این مورد را ارائه دهد.

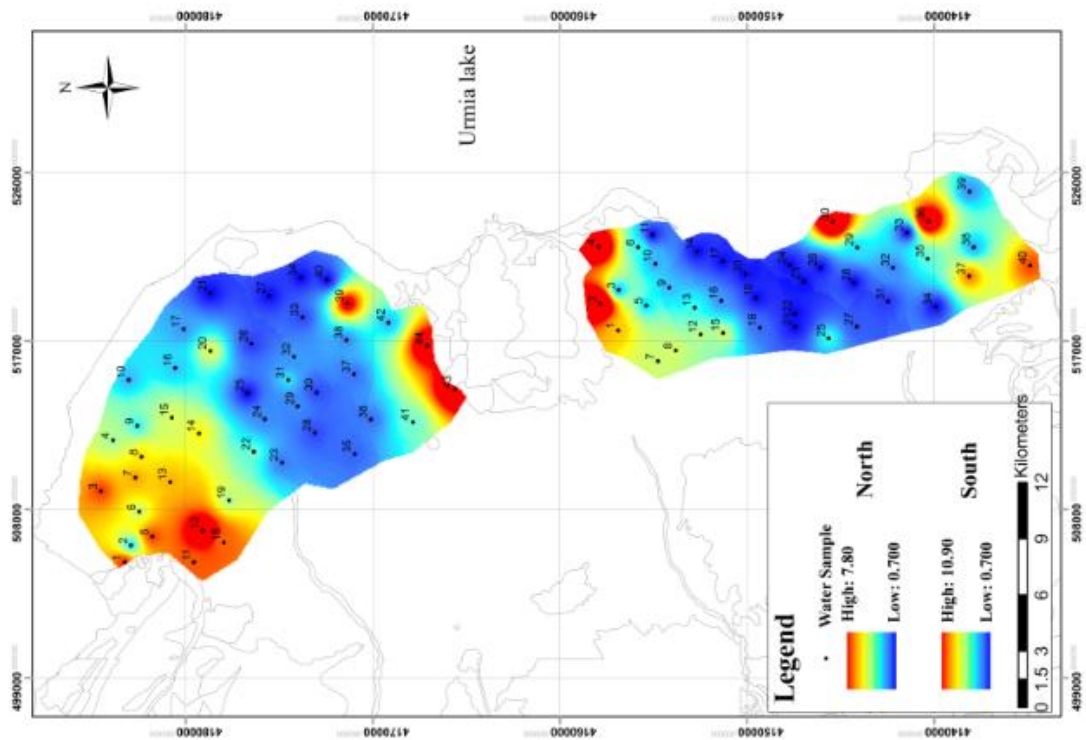
### ۴-۲- غلظت اورانیوم در نمونه‌های سنگ

نتایج آنالیز نمونه‌های سنگ از محدوده مورد مطالعه نشان می‌دهد که مقدار اورانیوم بین کمتر از ۰/۵ و ۴/۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم متغیر است و دارای متوسطی در حدود ۱/۸۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم می‌باشند. مقدار تعیین شده در این نمونه‌ها مشابه مقدار اورانیوم موجود در سنگ‌های آنالیز شده در سایر نقاط دنیا (۱ تا ۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم) می‌باشد (Hess et al., 1985; Drever, 1997). بیشترین مقدار اورانیوم (بیش از ۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم) در سنگ‌های ولکانیکی این محدوده یافت شد. به طور کلی، مقدار اورانیوم گزارش شده در سنگ‌های آذرین در سرتاسر دنیا بیشتر از محدوده ۱ تا ۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم می‌باشد (Popit et al., 2004). کمترین مقدار اورانیوم موجود در نمونه‌های سنگی (کمتر از ۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم) واقع در محدوده ارومیه در سنگ‌های آهکی و دولومیتی مشاهده می‌شود (شکل ۳).

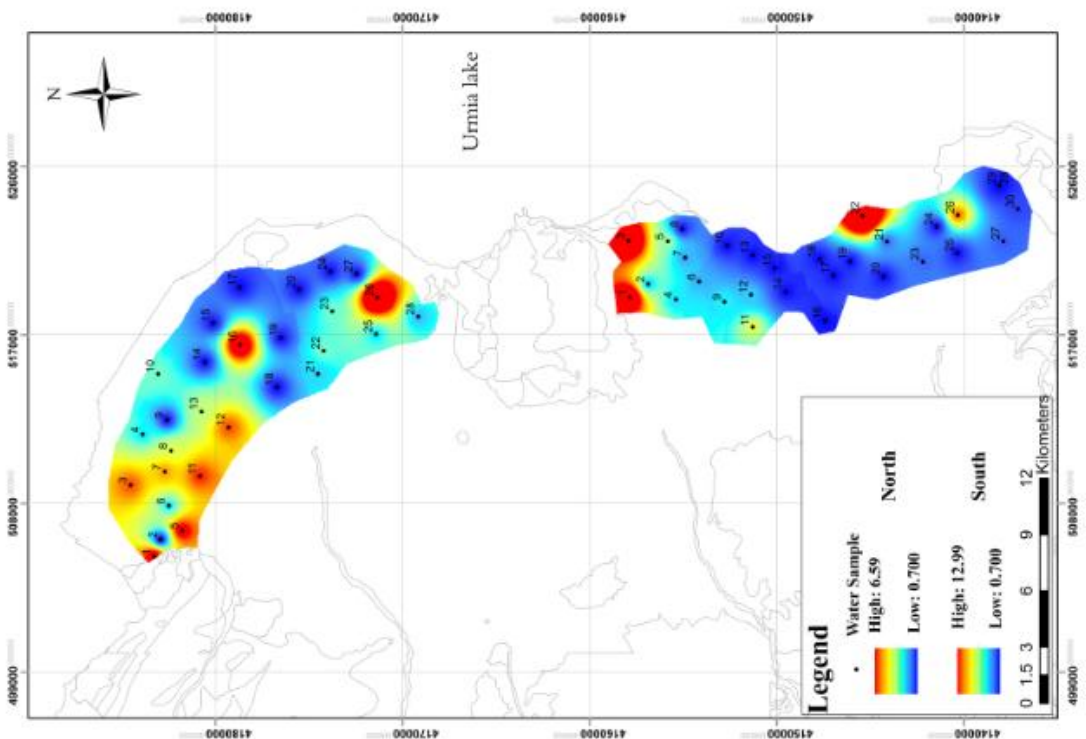
### ۴-۳- هیدروژن‌نوشیمی

دامنه تغییرات pH آب‌های زیرزمینی در آبخوان ارومیه برای سه فصل تر سال ۹۳، فصل خشک سال ۹۳ و فصل تر سال ۹۴ به ترتیب ۸/۴۲-۶/۵۱، ۶/۹۸-۸/۹۲ و ۷/۲۲-۷/۹ می‌باشد. بررسی مقادیر Eh در نمونه‌های آبی برای سه فصل نمونه‌برداری مذکور نشان می‌دهد که این پارامتر دارای دامنه‌ای بین ۶۱/۵ تا ۷۲- میلی‌ولت در فصل تر سال ۹۳، ۰/۶ تا ۸۸- میلی‌ولت در فصل خشک سال ۹۳ و ۱۹/۳ تا ۸۱- میلی‌ولت در فصل تر سال ۹۴ می‌باشد.

U-Wet season 93



U-Dry season 93



## U-Wet season 94

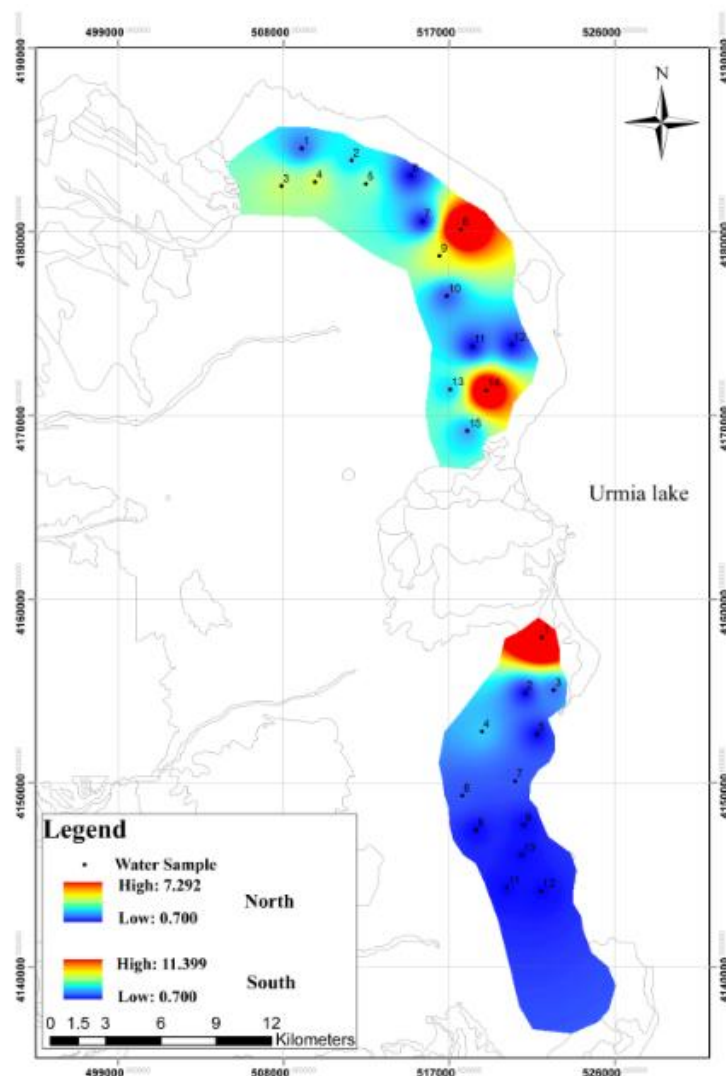


Fig. 2- Distribution of uranium in groundwater samples for three sampling seasons

شکل ۲- پراکندگی عنصر اورانیوم در نمونه‌های آب زیرزمینی برای سه فصل نمونه‌برداری

بررسی‌ها نشان می‌دهد که با تغییر فصل و نوسانات تراز آب، تیپ شیمیایی اغلب نمونه‌های آب زیرزمینی در نقاطی که در سه فصل متوالی نمونه‌برداری شده‌اند، همچنان بیکربنات سدیم باقی می‌ماند و این امر بیانگر غلبه توده‌های آب شیرین در مناطق ساحلی حتی در فصل خشک می‌باشد. نتایج آزمون همبستگی اسپیرمن بین اورانیوم و مهم‌ترین یون‌های اصلی، پارامترهای فیزیکی و برخی عناصر سمی نشان می‌دهد که اورانیوم و Eh دارای همبستگی مثبت قوی بوده و در مقابل، نسبت به تغییرات pH همبستگی منفی قوی از خود نشان می‌دهد. همچنین، همبستگی مثبت قوی اورانیوم را می‌توان با برخی از یون‌های اصلی همچون سولفات، کلسیم و منیزیم نیز مشاهده کرد (جدول ۱).

بنابراین، به نظر می‌رسد آب‌های زیرزمینی در دو فصل تر سال ۹۴ و فصل خشک سال ۹۳ دارای شرایط احیایی می‌باشند. به همین ترتیب، مقدار EC آب‌های زیرزمینی آبخوان ارومیه در سه فصل تر سال ۹۳، فصل خشک سال ۹۳ و فصل تر سال ۹۴ به ترتیب در محدوده ۵۸۷۰-۲۸۹، ۴۲۸-۷۱۸۰ و ۳۳۶۰-۳۷۴ میکروزیمنس بر سانتی‌متر قرار دارد. بررسی موقعیت نمونه‌های آب زیرزمینی بر روی دیاگرام پایپر (شکل ۴) نشان می‌دهد که تیپ غالب هیدروشیمیایی برای سه فصل مذکور بیکربنات و در برخی موارد سولفات کلسیم ( $\text{Ca-HCO}_3/\text{SO}_4$ ) می‌باشد.

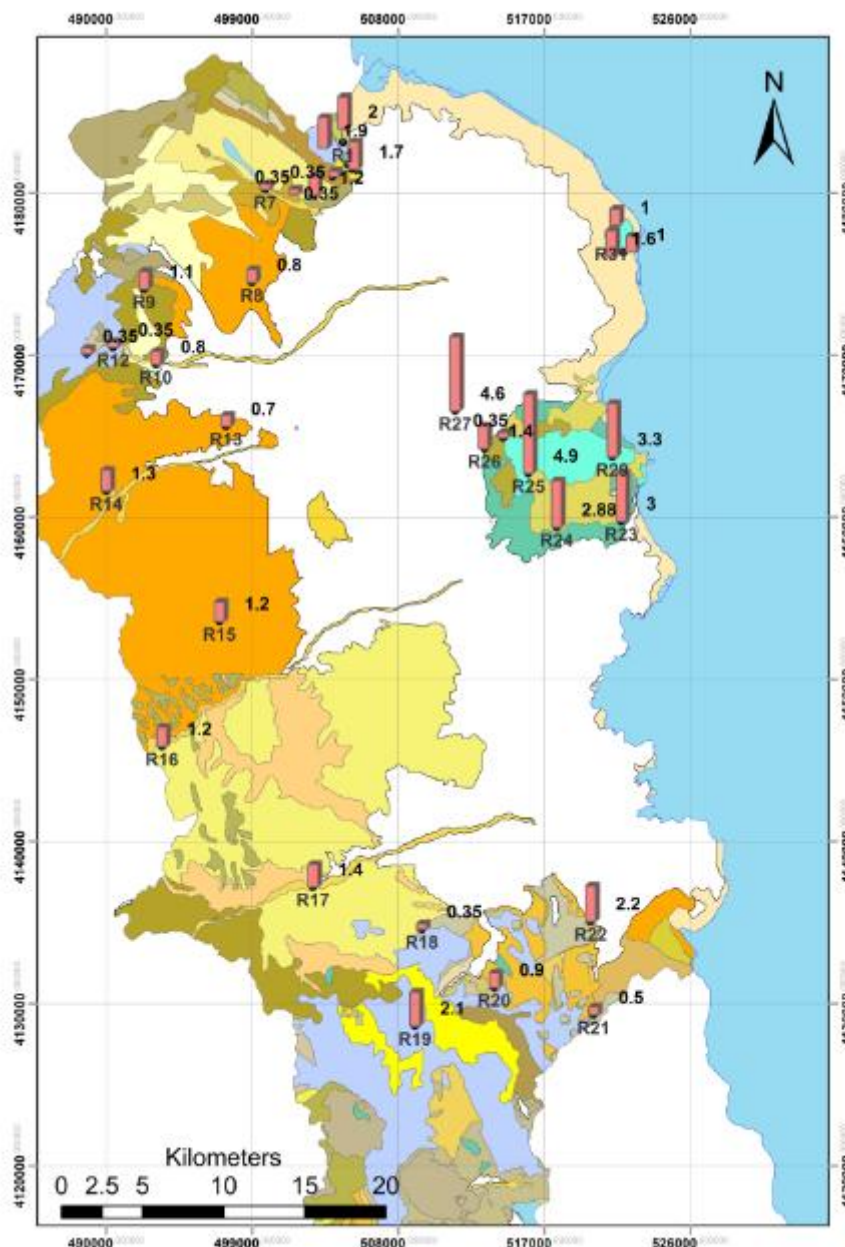


Fig. 3- The concentration of uranium in the rock samples collected from study area

شکل ۳- غلظت اورانیوم در نمونه‌های سنگ موجود در محدوده مطالعاتی

تغییرات اورانیوم بوده‌اند، مورد بررسی قرار گیرد. در این مطالعه (مشابه نتایج بدست آمده توسط Ioannidou et al. (2011) و Charalambous et al. (2013)، یکی از پارامترهایی که می‌تواند دارای نقش تعیین کننده‌ای در مکانیسم تحرک و همچنین غلظت اورانیوم در آب زیرزمینی داشته باشد، شوری و EC به عنوان نماینده‌ای از آن باشد. همبستگی مثبت و قوی اورانیوم و EC در دو فصل تر سال ۹۳ و فصل تر سال ۹۴ و همبستگی متوسط بین این دو پارامتر در فصل خشک سال ۹۳ مؤیدی بر این مطلب می‌باشد (جدول ۱ و شکل

مطالعه همبستگی اورانیوم با عناصر کمیاب و سنگین نشان می‌دهد که اورانیوم بیش‌ترین همبستگی را با عنصر گوگرد و پس از آن سلیسیم و استرانسیوم از خود نشان می‌دهد، که حاکی از کنترل تغییرات آنها توسط عوامل مشترک می‌باشد. رابطه مثبت و قوی بین S و U نشان از منشأ مشترک این پارامترها دارد و منشأ زمین زاد و یا انسان زاد این عناصر را نشان می‌دهد (Rothbaum et al., 1979). در این مطالعه سعی شده است همبستگی بین اورانیوم و برخی از عناصری که در مطالعات مختلف دارای ارتباط معناداری با



ترمودینامیکی در سیستم U-O-H انجام شد (شکل ۶) و موقعیت نمونه‌های آب زیرزمینی در سه فصل نمونه‌برداری در این سیستم نمایش داده شده است.

به طور کلی، در شرایط اکسیداسیون، یون اورانیل ( $UO_2^{2+}$ ) گونه غالب در pH کم می‌باشد، در حالی که در pH بالاتر،  $UO_2OH$  گونه غالب در محیط خواهد بود. از طرف دیگر، در شرایط احیایی، اورانینیت بدون بار ( $UO_2$ ) در طیف گسترده‌ای از pH غالب است و این در حالی است که اورانوس  $U_4^{+}$  و  $U(OH)_5^{-}$  می‌توانند به ترتیب در شرایط بسیار اسیدی و بسیار قلیایی پایدار باشند. پیچبلند ( $U_3O_8$ ) به عنوان گونه اورانیومی که به صورت جزئی اکسیدی می‌باشد و  $U_4O_9$ ، به عنوان یک گونه کاملاً اکسید شده، می‌توانند در pH بالاتر تشکیل شوند. در شرایط احیایی، غلظت اورانیوم محلول پایین می‌باشد زیرا انحلال‌پذیری اورانینیت کم (کمتر از  $10^{-4}$  میکروگرم در لیتر) است و در نتیجه اورانینیت پایدار می‌ماند (Langmuir, 1978). علاوه بر این، در شرایط احیایی گونه‌های اورانوس تمایل به پیوند با مواد آلی دارند، و همین امر منجر به تحرک احیایی اورانیوم می‌شود (Sheppard et al., 2005). در نتیجه، فقط  $U(VI)$  به طور قابل ملاحظه‌ای در محلول وجود دارد. نمودار pH-Eh (شکل ۶) نشان می‌دهد که در هر سه بازه زمانی اورانینیت کریستاله ( $UO_2$ ) گونه غالب در آبخوان ارومیه می‌باشد.

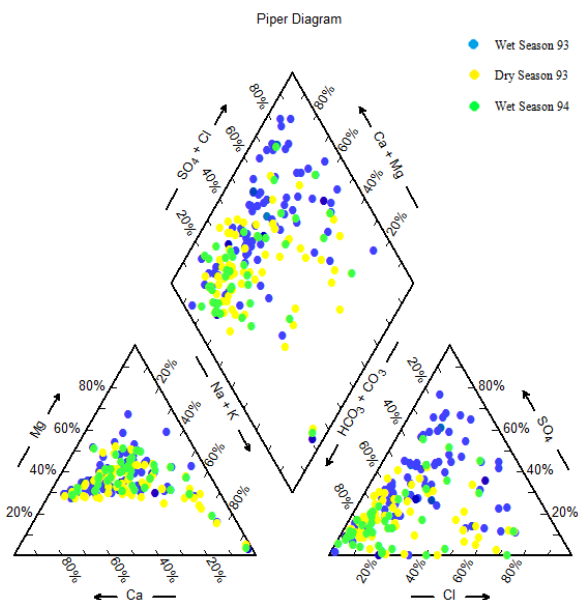


Fig. 4- Distribution of groundwater samples on Piper diagram in three seasons

شکل ۴- توزیع نمونه‌های آب زیرزمینی در دیاگرام پایپر سه فصل نمونه‌برداری

۵). همبستگی اورانیوم و EC و همینطور اورانیوم و  $Ca$ ،  $Mg$  و  $SO_4$  و  $Cl$  می‌تواند نشان‌دهنده تأثیر عواملی از قبیل شورابه دریاچه، برهم‌کنش آب-سنگ، انحلال رسوبات تبخیری، تبادل کاتیونی و غیره باشد. برخی مطالعات به بررسی رابطه بین اورانیوم و شوری در مناطق ساحلی پرداخته‌اند و نشان داده‌اند که اورانیوم دارای دو رفتار پایدار<sup>۱۱</sup> و ناپایدار<sup>۱۲</sup> در آبخوان‌های ساحلی است. در رفتار پایدار، اورانیوم تغییراتی نسبت به تغییر شوری ناشی از فرایندهای مختلفی همچون نفوذ آب شور نشان می‌دهد (Krishnaswami and Cochran, 2011). تغییرات غلظت اورانیوم در آبخوان‌های ساحلی مستعد نفوذ آب شور می‌تواند همراه با واکنش‌های پیچیده شیمیایی و برهم‌کنش آب-رسوب/سنگ باشد (Not et al., 2012). برخی تغییرات در گونه‌زایی اورانیوم (به عنوان مثال ترکیبات کربناته و سولفاته) ممکن است موجب رفتار ناپایدار اورانیوم در مناطق ساحلی شود. با توجه به غلظت اورانیوم و شوری (به صورت EC)، برخی نمونه‌های ساحلی دارای رفتاری پایدار بوده و سایر نمونه‌ها رفتاری ناپایدار از خود نشان می‌دهند (Amiri et al., 2017).

#### ۴-۴- فرآیندهای غنی‌شدگی $^{13}C$ اورانیوم

##### ۴-۴-۱- ریداکس $^{14}C$

پتانسیل اکسیداسیون و احیا (Eh بین ۱۱۶ تا ۱۶۵ میلی‌ولت) و قدرت اسیدی (pH بین ۵/۷ تا ۷/۷) دارای بیشترین تأثیر بر چرخه ژئوشیمیایی اورانیوم می‌باشند (Kovancevic et al., 2009). بررسی‌ها نشان می‌دهد که مقدار Eh نمونه‌های آب زیرزمینی محدوده‌های ساحلی آبخوان ارومیه دارای دامنه تغییراتی بین ۸۸- و ۶۱/۵ میلی‌ولت می‌باشد. از طرف دیگر، مقدار pH در این نمونه‌ها بین ۶/۵۱ و ۸/۹۲ می‌باشد. بنابراین، به نظر می‌رسد شرایط ایده‌آل اکسیداسیون و احیا جهت رخداد بیش‌ترین اثرگذاری بر رفتار ژئوشیمیایی اورانیوم در این بخش از آبخوان ارومیه وجود ندارد. در محیط‌های آبی، اورانیوم در شرایط احیایی عمدتاً به صورت غیر متحرک ( $U^{4+}$ ) است و اما در شرایط اکسیدی بصورت بسیار محلول ( $U^{6+}$ ) وجود دارد و بنابراین دارای تحرک بالایی می‌باشد (Smedley et al., 2006). به طور کلی، اورانیوم در محیط‌های اکسیدی قابلیت تحرک بالایی دارد و این در حالیست که شرایط احیایی موجب ته‌نشین شدن آن در محیط می‌شود. از دیدگاه محتوای شیمیایی آب، آب‌های حاوی اکسیژن که بیانگر آب‌های تغذیه‌ای آبخوان می‌باشند و عموماً محتوای مقادیر بالایی بیکربنات و سولفات می‌باشند، قابلیت بالایی جهت حمل اورانیوم دارا است و در مقابل آب‌های کلروره می‌توانند شرایط را جهت ته‌نشین شدن اورانیوم فراهم کنند (Kacmaz and Nakoman, 2009). در این مطالعه، محاسبات

#### ۴-۴-۲- ترکیب ۱۶

عموماً اورانیوم در آب‌های طبیعی به صورت ترکیب شده با سایر عناصر یافت می‌شود (Langmuir, 1978). تحرک ترکیبات اورانیوم‌دار به طور عمده توسط pH و غلظت لیگاندها کنترل می‌شود.

علاوه بر این، محاسبات ترمودینامیکی در دمای ۱۰ درجه سانتی‌گراد موقعیت نمونه‌های آب زیرزمینی بر روی سیستم U-C-H<sub>2</sub>O (شکل ۷) نشان می‌دهد که در شرایط ریداکس متوسط و در محدوده وسیعی از pH، یون اورانیل با لیگاندهای کربناته ترکیبات پایدار همچون  $UO_2(CO_3)_2^{2-}$  و  $UO_2(CO_3)_3^{4-}$  را تشکیل می‌دهند و این در حالیست که  $UO_2CO_3$  ممکن است تحت شرایط اکسیدی و pH نسبتاً پایین تشکیل شود. علیرغم اینکه اورانیوم با  $HCO_3^-$  و  $CO_3^{2-}$  همبستگی بالایی را نشان نمی‌دهد (جدول ۱)، اما با توجه به شکل ۷، گونه کربناته-اورانیوم غالب در نمونه‌های آب زیرزمینی ارومیه ترکیب  $UO_2(CO_3)_3^{4-}$  می‌باشد. نتایج مدل‌سازی معکوس ژئوشیمیایی با استفاده از ترکیب شیمیایی نمونه‌های آب زیرزمینی در سه فصل نمونه‌برداری نشان می‌دهد که  $Na_4UO_2(CO_3)_3$  و  $UO_2CO_3$  دو گونه غالب در منابع آب زیرزمینی این محدوده می‌باشند (شکل ۸). وجود گونه  $UO_2CO_3$  شرایط متفاوت اکسیدی و pH اسیدی در آبخوان را نشان می‌دهد. این اختلاف بین توزیع گونه‌های مدل‌سازی و اندازه‌گیری شده نشان می‌دهد که نمونه‌های آب زیرزمینی از تعادل خارج است و نشان دهنده مخلوطی از آب با وضعیت متفاوت ریداکس می‌باشد که در آن، گونه‌های اورانیوم زمان لازم جهت برقراری تعادل با شرایط را نداشته‌اند.

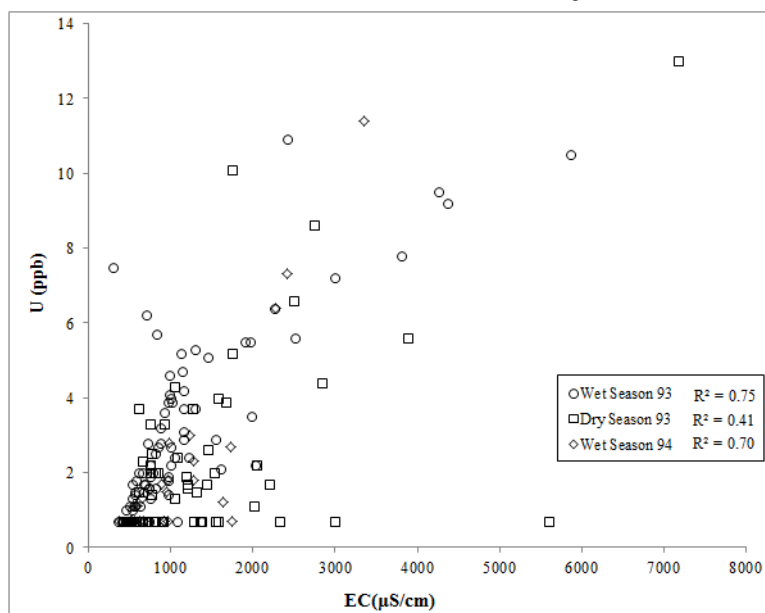
**Table 1- Correlation coefficient of uranium and some selected physicochemical parameters in groundwater samples collected during three sampling seasons**

جدول ۱- ضریب همبستگی بین اورانیوم و برخی پارامترهای فیزیکوشیمیایی نمونه‌های آب زیرزمینی در سه فصل نمونه‌برداری

Parameters	U-Wet season 93	U-Dry season 93	U-Wet season 94
EC	0.75**	0.41**	0.70**
T	-	-	-
DO	-	-	-
pH	-0.70**	-0.68**	-0.77**
Eh	0.69**	0.77**	0.78**
SO <sub>4</sub>	0.83**	0.81**	0.80**
F	0.62**	0.57**	0.44*
Cl	0.69**	0.35**	0.62**
NO <sub>3</sub>	0.55**	0.51**	0.60**
NO <sub>2</sub>	-	-	-
PO <sub>4</sub>	-	-	-
CO <sub>3</sub>	0.19	0.45**	0.50**
HCO <sub>3</sub>	0.39**	0.49**	0.33
Ca	0.80**	0.70**	0.74**
K	0.57**	0.26*	0.38
Mg	0.72**	0.56**	0.59**
Na	0.51**	0.26*	0.50**
B	0.52**	0.22	0.49**
Br	0.37**	0.26*	-0.26
P	-0.27*	-0.44**	-0.42*
S	0.83**	0.81**	0.69**
Se	0.60**	0.20	0.66**
Sr	0.80**	0.49**	0.42*

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

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



**Fig. 5- EC-U relationship in groundwater samples for three sampling seasons**

شکل ۵- رابطه EC-U در نمونه‌های آب زیرزمینی برای سه فصل نمونه‌برداری

می‌باشد زیرا ترکیبات U-sulfate به طور معمول در آب‌های اسیدی و یا معدنی غنی از سولفات یافت می‌شوند (Langmuir, 1978; Drever, 1997; Bernhard et al., 1998).

علیرغم همبستگی بالا و مثبت اورانیوم و سولفات که که حاکی از کنترل تغییرات آن‌ها توسط عوامل مشترک می‌باشد، نتایج مدل‌سازی معکوس ژئوشیمیایی نمونه‌های آب زیرزمینی نشان می‌دهد که تمام نمونه‌های مورد ارزیابی دارای اندیس اشباع منفی نسبت به ترکیب اورانیوم و سولفات با فرمول شیمیایی  $U(OH)_2SO_4$  می‌باشند و این مؤید احتمال پایین وجود این گونه به صورت محلول می‌باشد (شکل ۸). اینگونه شرایط می‌تواند از طرف دیگر بر افزایش احتمال و پتانسیل انحلال اینگونه ترکیبات (در صورت وجود در ساختارهای جامد آبخوان) و یا عدم وجود ترکیبات اورانیوم-سولفات در این منطقه دلالت داشته باشد. علاوه بر این، نتایج مدل‌سازی معکوس ژئوشیمیایی جهت بررسی ترکیبات اورانیوم-فسفات تحت اشباع بوده که این امر بر افزایش پتانسیل انحلال اینگونه ترکیبات در صورت وجود در محیط و همچنین حلالیت پایین اینگونه ترکیبات دلالت دارد (Gorman-Lewis et al., 2008). از آنجایی که ترکیبات اورانوس فلوراید (uranous-fluoride) در آب‌های بدون اکسیژن دارای pH کمتر ۳ تا ۴ یافت می‌شوند، این ترکیبات دارای شرایط لازم جهت انحلال و یا تشکیل در منابع آب زیرزمینی آبخوان ارومیه نمی‌باشند. اینگونه شرایط برای ترکیبات اورانیل فلوراید (uranyl-fluoride) که در pH زیر ۵ غالب هستند (Langmuir, 1978) نیز وجود دارد.

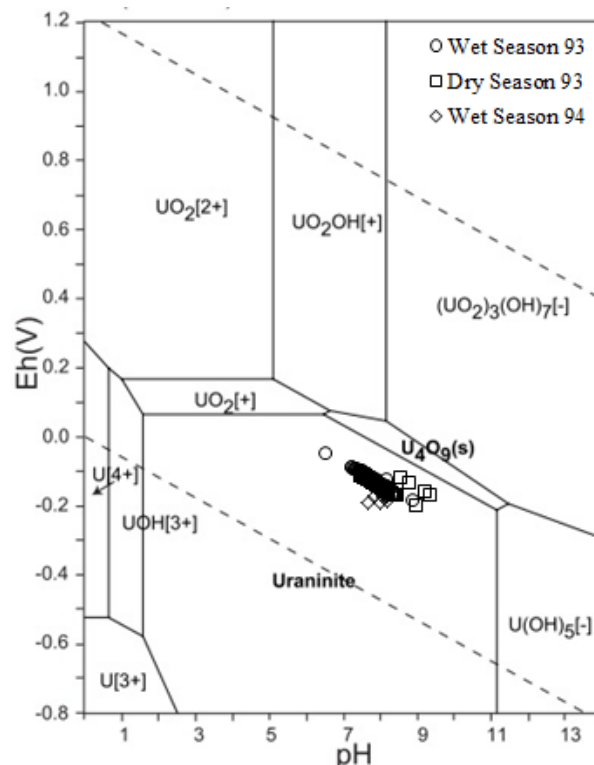


Fig. 6- Eh-pH predominance diagram for U-O-H system,  $U=10^{-10}$ ,  $10^5$  Pa, 298.15K

شکل ۶- نمودار Eh-pH در سیستم U-O-H،  $\Sigma U=10^{-10}$ ، 298.15K،  $10^5$  Pa-

احتمال وجود برخی از ترکیبات اورانیوم همچون اورانیوم-سولفات (U-sulfate) در آب‌های زیرزمینی بخش ساحلی ارومیه بسیار ضعیف

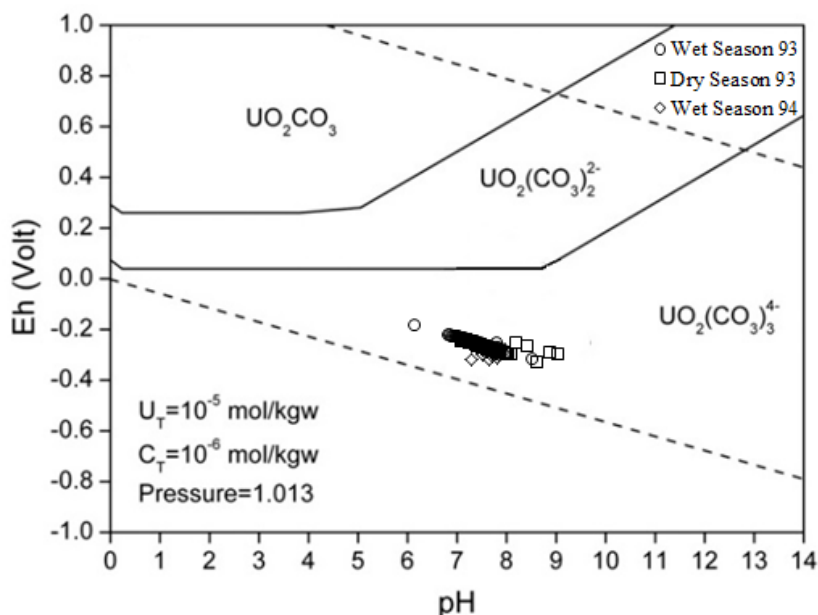


Fig. 7- Eh-pH predominance diagram at 10 °C-1 bar for C-U-H<sub>2</sub>O system  
شکل ۷- نمودار Eh-pH در دمای ۱۰ درجه سانتیگراد، فشار ۱ بار برای سیستم C-U-H<sub>2</sub>O

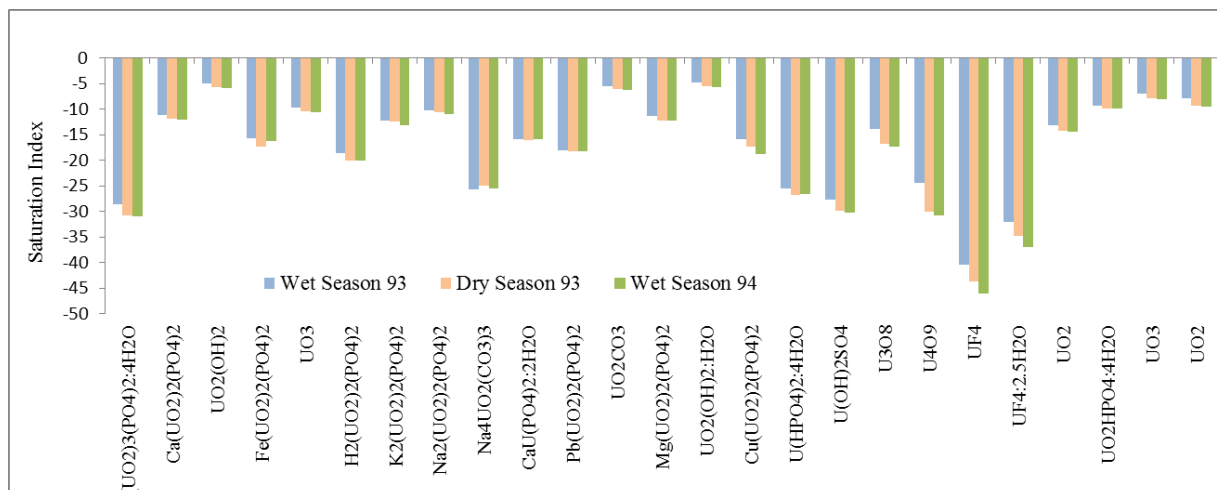


Fig. 8- Saturation indices of dominant species of uranium in groundwater of Urmia aquifer

شکل ۸- اندیس اشباع گونه‌های غالب اورانیوم در آبهای زیرزمینی آبخوان ارومیه

ترکیب کربنات اورانیل بسیار محلول غالب است که این شرایط منجر به جذب  $U(VI)$  می‌شود. با توجه به نمودار  $pe-pH$  (شکل‌های ۷ و ۹) اورانیوم موجود در نمونه‌های آب زیرزمینی تهیه شده در سه بازه زمانی عمدتاً به شکل اورانینیت کریستاله و  $UO_2(CO_3)_3^{4-}$  می‌باشد و گونه  $HFO-U$  سهم اندکی در این سیستم دارد. نتایج مدل‌سازی معکوس ژئوشیمیایی نشان می‌دهد که تمام نمونه‌های آب زیرزمینی در سه بازه زمانی مورد نظر نسبت به هماتیت، گوتیت و  $Fe(OH)_3$  با متوسط اندیس اشباع سه فصل نمونه‌برداری به ترتیب ۱۴، ۶ و ۰/۵ فوق اشباع هستند. بنابراین، رسوب این کانی‌ها ممکن است موجب حذف اورانیوم از آب‌های زیرزمینی آبخوان ارومیه شود. انحلال احیایی آهن (هیدرو)، می‌تواند موجب آزادسازی اورانیوم به درون محیط آبی شود. با این وجود، آب‌های زیرزمینی که دارای غلظت‌های بالای آهن محلول و شرایط احیایی می‌باشند می‌توانند احیا و رسوب  $U(VI)$  را موجب شده و به این ترتیب دارای غلظت‌های کمتری از اورانیوم محلول خواهند بود (شکل ۱۰). با توجه به غنی‌شدگی پیوسته اورانیوم با دیگر عناصر همراه در مناطق تغذیه و مراحل ابتدایی برهمکنش آب-سنگ، غلظت اورانیوم محلول با غلظت نسبی پایین  $Ca+Mg$  افزایش می‌یابد (شکل ۱۱). با این حال، در آب‌های زیرزمینی که نسبت به گونه‌های کربناته ثانویه فوق اشباع هستند، برخی گونه‌های اورانیوم کربناته (همچون  $Ca_2UO_2(CO_3)_3$ ) را می‌توانند همراه با کلسیت یا دولومیت مشاهده کرد (Liu et al., 2008). اورانیوم می‌تواند جایگزین کلسیم موجود در ساختار اینگونه کانی‌ها شود (Smedley et al., 2006). بنابراین، ممکن است ابتدا اورانیل بر روی کلسیت جذب شده و سپس در ساختار آن قرار گیرد و در نتیجه، اورانیوم می‌تواند در نتیجه فرآیند کریستاله شدن جایگزین کلسیم شود. اندیس‌های اشباع محاسبه شده نشان می‌دهد که نمونه‌های آب زیرزمینی نسبت به برخی فازهای کربناته

محاسبه اندیس اشباع نشان می‌دهد که تمام نمونه‌های آب زیرزمینی در سه بازه زمانی، نسبت به  $UF_4$  کریستاله تحت اشباع هستند و در صورت وجود ساختارهای سنگی حاوی اینگونه ترکیبات در محیط می‌تواند دارای احتمال بالایی جهت انحلال باشد (شکل ۸).

#### ۴-۳-۴- جذب ۱۷

جذب گونه‌های اورانیل بر روی کانی‌های فسفات، اکسید آهن، مواد آلی و کانی‌های رسی که به عنوان عوامل موثر در ورود و خروج اورانیوم به آب‌های زیرزمینی عمل می‌کنند و می‌توانند در بسیاری از موارد موجب کاهش پتانسیل ورود اورانیوم محلول به آب‌های زیرزمینی شوند (Ivanovich et al., 1994). علیرغم اینکه عموماً جذب کربنات اورانیل بر روی سطح کانی‌ها ضعیف می‌باشد (Bachmaf et al., 2008)، در بسیاری از موارد، رقابت بین ترکیبات کربنات اورانیل و دیگر آنیون‌هایی همچون فسفات و سولفات جهت تصاحب موقعیت‌های سطحی کانی‌ها می‌تواند کاهش غلظت گونه‌های اورانیوم به ویژه کربنات اورانیل در محیط‌های آبی را موجب شود (Bachmaf et al., 2008; Kumar et al., 2011; Wu et al., 2006). سطح اکسید آهن بسیار واکنش‌پذیر است و از این رو دارای تأثیر بسیاری بر میزان جذب اورانیوم و به تبع آن غلظت اورانیوم محلول در محیط آب می‌باشد (Smedley et al., 2006). تمام گونه‌های اکسید آهن دارای قابلیت جذب شدید گونه‌های اورانیل محلول همچون  $UO_2OH^+$  و  $UO_2(OH)_5^{+}$  در  $pH$  بالاتر از ۵ تا ۶ می‌باشند (Hsi and Langmuir, 1985). در  $pH$  کمتر از ۸، گونه‌های اورانیوم می‌توانند بر سطح کانی اکسید فریک آبدار  $HFO$  ته‌نشین شود (Smedley et al., 2006). بنابراین،  $HFO-U$  گونه غالب و مستعد جهت جذب اورانیوم خواهد بود (شکل ۹). در  $pH$ ‌های بالاتر،

نمونه سنگ جمع‌آوری و مورد آنالیز قرار گرفته‌اند. گونه‌زایی اورانیوم با استفاده از مدل‌سازی معکوس ژئوشیمیایی مورد بررسی قرار گرفت.

رابطه بین اورانیوم و یون‌های برخی یون‌های همراه با استفاده از آزمون همبستگی اسپیرمن مورد بررسی قرار گرفت. غلظت اورانیوم موجود در نمونه‌های آب زیرزمینی بین کمتر از ۱ تا ۱۳ میکروگرم بر لیتر می‌باشد که با توجه به حد آستانه ۳۰ میکروگرم بر لیتر جهت مصرف شرب، تمام نمونه‌های مورد ارزیابی دارای محتوای اورانیوم کمتری نسبت به این حد آستانه می‌باشند. توزیع اورانیوم در محدوده ساحلی آبخوان ارومیه نشان می‌دهد که بیش‌ترین غلظت این عنصر را می‌توان در نزدیکی بخش‌های سنگی (عمدتاً متشکل از ترکیبات ولکانیکی) و برخی منابع آب زیرزمینی شور مشاهده کرد. به طور کلی می‌توان سه مکانیسم اصلی را جهت تحرک و یا ترسیب اورانیوم در نظر گرفت که از آن جمله می‌توان به واجذب اورانیوم جذب شده بر روی کانی‌های آهن (به عنوان مثال هماتیت و گوتیت)، انتشار اورانیوم از ساختار شبکه کربنات به دلیل جایگزینی با کلسیم و تا حدودی واجذب اورانیوم جذب شده بر روی کانی‌های رسی موجود در آبخوان نام برد. مطالعه تغییرات اورانیوم موجود در منابع آب زیرزمینی آبخوان ارومیه و رفتارشناسی این عنصر در محیط آبی موجب شده است که راه بر هرگونه حدس و گمان در زمینه پتانسیل آلوده‌سازی منابع آب این آبخوان توسط اورانیوم بسته شده و علیرغم سایر مطالعات انجام شده در این حوزه تحقیقاتی، صرفاً متکی بر آنالیز عناصر اصلی موجود در آب نباشد.

همچون دولومیت، کلسیت و آراگونیت تقریباً نزدیک به حالت تعادل تا حدودی اشباع هستند که این بیانگر احتمال رسوب‌گذاری کربنات‌ها در آبخوان است. بنابراین، کانی‌های کربناته می‌توانند در ورود و خروج اورانیوم از آب زیرزمینی آبخوان ساحلی ارومیه موثر باشند. تمام نمونه‌های آب زیرزمینی بررسی شده در این مطالعه نسبت به کانی‌های رسی از جمله ایلیت و کائولینیت در حالت فوق اشباع قرار دارند. فوق اشباع بودن محیط آبی نسبت به کانی‌های رسی در منطقه مورد مطالعه به نظر می‌رسد در جذب اورانیوم مؤثر هستند (Bachmaf et al., 2009).

## ۵- نتیجه‌گیری

قرارگیری منابع آب زیرزمینی موجود در حوزه دریاچه ارومیه به عنوان یکی از بزرگترین دریاچه‌های بسیار شور دنیا و همچنین تأمین سهم بالای از نیاز آبی بخش‌های کشاورزی و شرب، ضرورت انجام مطالعات زیست‌محیطی و همچنین در نظر گرفتن مسائل بهداشت و سلامت انسانی را گوشزد می‌کند. در همین راستا، مطالعه رفتار شیمیایی اورانیوم به عنوان یکی از مهمترین پارامترهای شیمیایی موجود در منابع آب زیرزمینی که دارای منابع طبیعی و مصنوعی متنوعی است؛ در اولویت قرار گرفت. در این مطالعه به بررسی مکانیسم گونه‌زایی اورانیوم در منابع آب زیرزمینی آبخوان ساحلی ارومیه پرداخته شده است. به همین منظور، نمونه آب زیرزمینی در بازه زمانی (فصل تر سال ۹۳، فصل خشک سال ۹۳ و فصل تر سال ۹۴) ۱۱ نمونه آب دریاچه و ۳۲

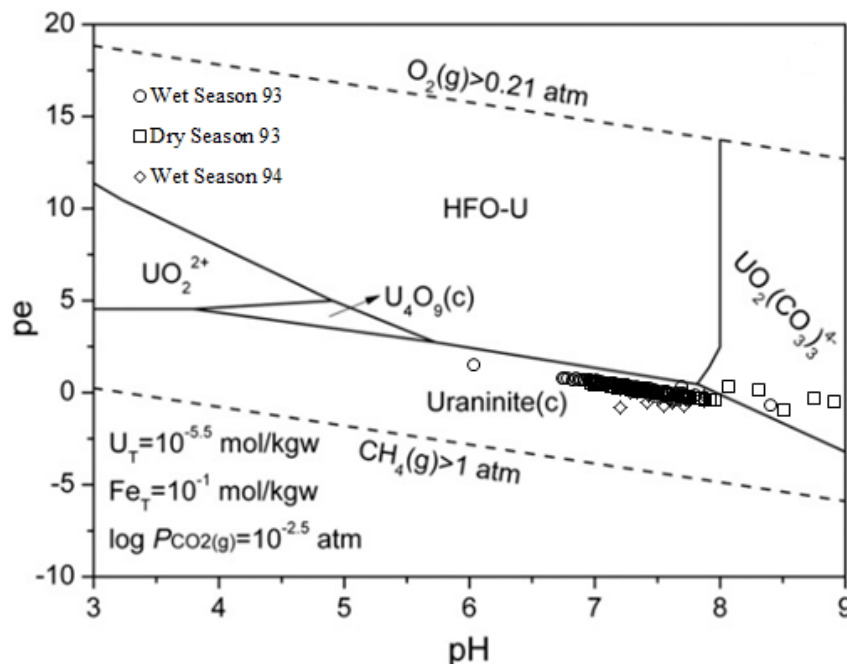


Fig. 9- pe-pH predominance diagram at 10 °C-1 bar for U in the presence of iron (Smedley et al., 2006)  
 شکل ۹- نمودار pe-pH در ۱۰ درجه سانتیگراد، فشار ۱ بار برای اورانیوم در حضور آهن (Smedley et al., 2006)

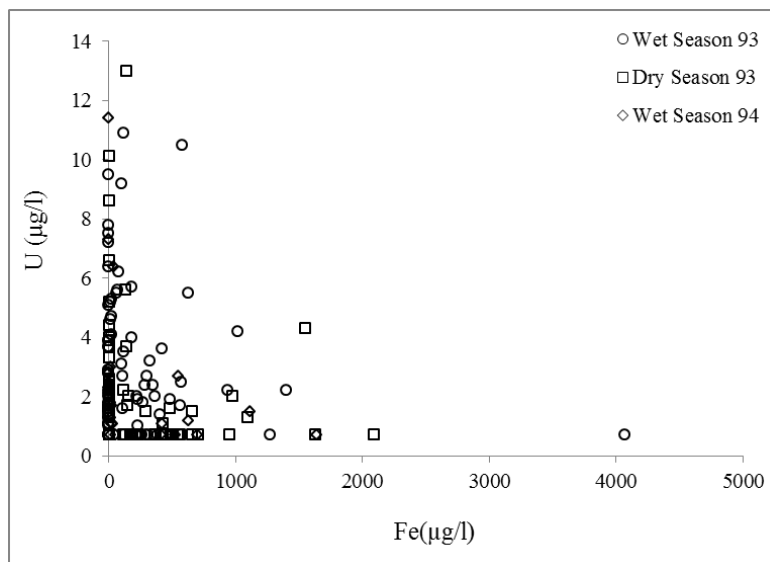


Fig. 10- Bivariate plots of U versus Fe

شکل ۱۰- نمودار دو متغیره اورانیوم-آهن

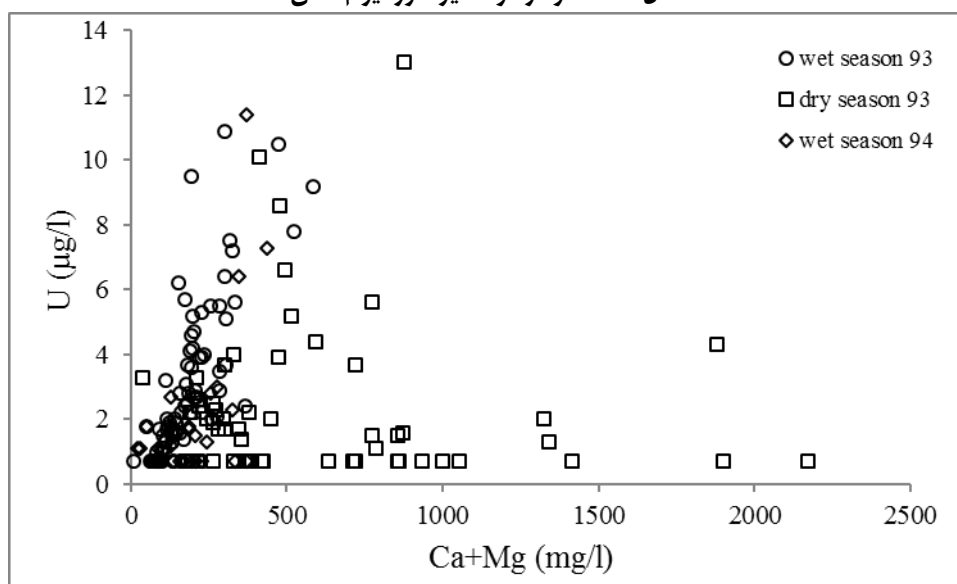


Fig. 11- Bivariate plots of U versus Ca+Mg

شکل ۱۱- نمودار دو متغیره اورانیوم - (Ca+Mg)

#### پی‌نوشت‌ها

1. Autunite
2. Pitchblende
3. Uraninite
4. Coffinite
5. Uranophane
6. Hexavalent
7. Tetravalent
8. Nephrotoxic
9. World Health Organization (WHO)
10. US Environmental Protection Agency (EPA)
11. Conservative
12. Non-Conservative

نتایج این مطالعه می‌تواند بستری مناسب جهت مدیریت بهینه منابع آب زیرزمینی از منظر کیفیت شرب فراهم آورده و راه را برای بهینه‌سازی شبکه پایش کیفی در این محدوده هموار سازد.

#### ۶- تشکر و قدردانی

به موجب حمایت‌های مادی و معنوی، نویسندگان این مقاله مایل‌اند تشکر و قدردانی خود را از پرسنل و مسئولین سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور به ویژه سرکار خانم دکتر لک ابراز دارند.

- Gorman-Lewis D, Burns PC, Fein JB (2008) Review of uranyl mineral solubility measurements. *The Journal of Chemical Thermodynamics* 40:335–352
- Hess CT, Michel J, Horton TR, Prichard HM, Coniglio WA (1985) The occurrence of radioactivity in public water supplies in the United States. *Health Physics* 48:553–586
- Hsi CKD, Langmuir D (1985) Adsorption of uranyl onto ferric oxyhydroxides: application of the surface-complexation site-binding model. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49:1931–1941
- Ioannidou A, Samaropoulos I, Efstathiou M, Pashalidis I (2011) Uranium in ground water samples of Northern Greece. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 289:551–555
- ISO (International Standards Organisation) (1993) Water quality—sampling—part 11: guidance on sampling of groundwaters. ISO 5667-11
- Ivanovich M, Frohlich K, Hendry M (1991) Uranium-series radionuclides in fluids and solids, Milk River aquifer, Alberta. Canada, *Applied Geochemistry* 6(4):405–418
- Jung HB, Boyanov MI, Konishi H, Sun Y, Mishra B, Kemner KM, Roden EE, Xu H (2012) Redox behavior of uranium at the nanoporous aluminum oxide-water interface: implications for uranium remediation. *Environmental Science & Technology* 46(13):7301–7309
- Kacmaz H, Nakoman M (2009) Hydrochemical characteristics of shallow groundwater in aquifer containing uranyl phosphate minerals, in the Koprubas (Manisa) area, Turkey. *Environmental Earth Sciences* 59:449–457
- Kamei T, Ikeda J, Ishida H, Ismda S, Onishi I, Partoazar H, Sasajima S, Nishimur S (1973) A general report on the geological and paleontological survey in Maragheh Area, North-West Iran. Internal Report, Geological Survey of Iran
- Kovačević J, Nikić Z, Papić P (2009) Genetic model of uranium mineralization in the Permo-Triassic sedimentary rocks of the Stara Planina eastern Serbia. *Sedimentary Geology* 219(1-4):252–261
- Krestou A, Papias D (2004) Uranium (VI) speciation diagrams in  $UO_2^{2+}/CO_3^{2-}/H_2O$  System at 25 °C. *European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection* 4(2):113–129
- Krishnaswami S, Cochran JK (2011) U-Th series nuclides in aquatic systems. Volume 13 of *Radioactivity in the Environment*, 440 p
- Kumar A, Rout S, Narayanan U, Mishra MK, Tripathi RM, Singh J, Kumar S, Kushwaha HS (2011)
13. Enrichment
  14. Redox
  15. Uranous
  16. Complexation
  17. Adsorption
  18. Hydrrous Ferric Oxide (HFO)

## ۷- مراجع

- Amiri V, Nakhaei M, Lak R, Kholghi M (2016) Geophysical, isotopic, and hydrogeochemical tools to identify potential impacts on coastal groundwater resources from Urmia hypersaline Lake, NW Iran. *Environmental Science and Pollution Research* 23:16738–16760
- Amiri V, Nakhaei M, Lak R (2017) Using radon-222 and radium-226 isotopes to deduce the functioning of a coastal aquifer adjacent to a hypersaline lake in NW Iran. *Journal of Asian Earth Sciences* 147:128–147
- APHA (American Public Health Association) (1985) Standard methods of the examination of water/wastewater (16th ed.). New York: APHA, AWWA, and WPCF, 1268p
- Bachmaf S, Planer-Friedrich B, Merkel BJ (2008) Effect of sulfate, carbonate, and phosphate on the uranium (VI) sorption behavior onto bentonite. *Radiochim Acta* 96:359–366
- Bernhard G, Geipel G, Brendler V, Nitsche H (1998) Uranium speciation in waters of different uranium mining areas. *Journal of Alloys and Compounds* 271–273:201–205
- Brugge D, Buchner V (2011) Health effects of uranium: new research findings. *Rev. Environ. Health* 26(4):231–249
- Charalambous C, Aletrari M, Piera P, Nicolaidou-Kanari P, Efstathiou M, Pashalidis, I (2013) Uranium levels in Cypriot groundwater samples determined by ICP-MS and  $\alpha$ -spectroscopy. *Journal of Environmental Radioactivity* 116:187–192
- Drever JI (1997) *The geochemistry of natural waters: surface and groundwater environments*. 3rd ed. New Jersey, Prentice Hall, 436p
- Gebeshuber I (2007) *Europhysics news the origin of the elements of life*. Technische Universitat Wien, Vienna
- Gómez P, Garralón A, Buil B, Turrero MJ, Sánchez L, Delacruz B (2006) Modeling of geochemical processes related to uranium mobilization in the groundwater of a uranium mine. *Science of the Total Environment* 366:295–309

- soils from long-continued applications of superphosphate. *Journal of Soil Science* 30:147–153
- Salas J, Ayora C (2004) Groundwater chemistry of the Okelobondo uraninite deposit area (Oklo, Gabon): two-dimensional reactive transport modeling. *Journal of Contaminant Hydrology* 69:115–137
- Sartipi AH, Haghfarshi E, Karimi H, Shiva E, Seidi Sahbari P, Vakil Baghmisheh F, Zamani mehr S (2014) Geological report of the Urmia map (1:25000); 5065 III SW (In Persian)
- Sheppard SC, Sheppard MI, Gallerand M-O, Sanipelli B (2005) Derivation of ecotoxicity thresholds for uranium. *Journal of Environmental Radioactivity* 79:55–83
- Smedley PL, Smith B, Abesser C, Lapworth D (2006) Uranium occurrence and behaviour in British groundwater. British Geological Survey [Report No.: CR/06/050 N]
- USEPA (2009) National primary drinking water regulations. Washington DC
- Villalobos M, Trotz MA, Leckie JO (2001) Surface complexation modeling of carbonate effects on the adsorption of Cr(VI), Pb(II) and U(VI) on goethite. *Environmental Science & Technology* 35:3849–56
- Waite TD, Davis JA, Payne TE, Waychunas GA, Xu N (1994) Uranium (VI) adsorption to ferrihydrite: application of a surface complexation model. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58:5465–5478
- Wanty RB, Schoen R (1992) A review of the chemical processes affecting the mobility of radionuclides in natural waters, with applications. In: Gundersen, L.C.S., Wanty, R.B. (Eds.), *Field Studies of Radon in Rocks, Soils, and Water*. CRC Press, 183p
- Welch AH, Lico MS (1998) Factors controlling As and U in shallow ground water, southern Carson Desert, Nevada. *Applied Geochemistry* 13:521–539
- WHO (2005) Uranium in drinking-water, background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality. World Health Organization, Geneva
- WHO (2011) Guidelines for drinking water quality, 4th edn. World Health Organization, Geneva
- WMO (World Meteorological Organization) (2014) <http://worldweather.wmo.int/en/city.html?cityId=1454>
- Wu WM, Carley J, Gentry T, Ginder-Vogel MA, Fienen M, Mehlhorn T et al. (2006) Pilot-scale in situ bioremediation of uranium in a highly contaminated aquifer. 2. Reduction of U(VI) and geochemical control of U(VI) bioavailability. *Environmental Science & Technology* 40:3986–3995
- Geochemical modeling of uranium speciation in the subsurface aquatic environment of Punjab State in India. *Journal of Geology and Mining Research* 3:137–146
- Kurtio P, Komulainen H, Leino A, Salonen L, Auvinen A, Saha H (2005) Bone as a possible target of chemical toxicity of natural uranium in drinking water. *Environmental Health Perspectives* 113(1):68-72
- Langmuir D (1978) Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42(12):547–569
- Lauria DC, Almeida RMR, Sracek O (2004) Behavior of radium, thorium and uranium in groundwater near the Buena Lagoon in the Coastal Zone of the State of Rio de Janeiro, Brazil. *Environmental Geology* 47(1):11–19
- Leggett R, Harrison J (1995) Fractional absorption of ingested uranium in humans. *Health Physics* 68:484–498
- Liu C, Zachara JM, Qafoku NP, Wang Z (2008) Scale-dependent desorption of uranium from contaminated subsurface sediments. *Water Resources Research* 44(8)
- Martinez R, Sánchez-Mata D, Costa M (1999) North American boreal and western temperate forest vegetation (syntaxonomical synopsis of the potential natural plant communities of North America II) *Itinera*. *Geobotanica* 12:5-316
- Merkel B, Hasche-Berger A (2008) Uranium, mining and hydrogeology. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 955p, ISBN 978-3-540-87745-5
- Murphy WM, Shock EL (1999) Environmental aqueous geochemistry of actinides. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 38:221-253
- NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) (2012) Oroomieh climate normals 1961-1990, Retrieved December 27
- Not C, Brown K, Ghaleb B, Hillaire-Marcel C (2012) Conservative behavior of uranium vs. salinity in Arctic sea ice and brine. *Marine Chemistry* 130-131:33-39
- Popit A, Vaupotič J, Kukar N (2004) Systematic radium survey in spring waters of Slovenia. *Journal of Environmental Radioactivity* 76:337–347
- Porcelli D, Swarzenski PW (2003) The behavior of U- and Th-series nuclides in groundwater. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 52:317–361
- Rothbaum HP, McGaveston DA, Wall T, Johnston AE, and Mattingly GEG (1979) Uranium accumulation in



- water: a study of kidney bioeffects in humans. Toxicological Sciences 43(1):68-77
- Zhou P, Gu BH (2005) Extraction of oxidized and reduced forms of uranium from contaminated soils: effects of carbonate concentration and pH. Environmental Science & Technology 39:4435-4440
- Yang Q, Smitherman P, Hess CT, Culbertson CW, Marvinney RG, Smith AE, Zheng Y (2014) Uranium and radon in private bedrock well water in Maine: geospatial analysis at two scales. Environmental Science & Technology 48:4298-4306
- Zamora M, Tracy B, Zielinski J, Meyerhof D, Mossf M (1998) Chronic ingestion of uranium in drinking