

## ارزیابی اثرات زیست محیطی فلزات سنگین آزاد شده از کانسار پورفیری مس - مولیبدن در منطقه هفت چشمه، شمال غرب و رزقان - آذربایجان شرقی

خدیجه پوررنجبری<sup>۱</sup>، عبدالرضا واعظی هیر<sup>۲\*</sup>، محمدرضا حسین زاده<sup>۳</sup>

تاریخ دریافت: ۹۵/۰۷/۰۱

تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۹/۲۵

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد ژئوشیمی گروه علوم زمین، دانشکده علوم طبیعی، دانشگاه تبریز

۲- دانشیار گروه علوم زمین، دانشکده علوم طبیعی، دانشگاه تبریز

۳- دانشیار گروه علوم زمین، دانشکده علوم طبیعی، دانشگاه تبریز

مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: r.vaezi@tabrizu.ac.ir

### چکیده

کانسار پورفیری مس- مولیبدن هفت چشمه در ۲۸ کیلومتری شمال غرب شهرستان و رزقان در استان آذربایجان شرقی واقع شده است. به منظور ارزیابی ویژگی‌های هیدروژئوشیمیایی و غلظت برخی فلزات سنگین در منابع آب منطقه، تعداد ۱۴ نمونه از آب‌های زیرزمینی (چشمه و سطوح نشتی) و ۱۰ نمونه از آب سطحی منطقه جمع‌آوری و غلظت کاتیون‌ها و آنیون‌های اصلی (Mg, Na, K, Ca, SO<sub>4</sub>, HCO<sub>3</sub>, CO<sub>3</sub>, Cl) و نیز فلزات Zn, Pb, Mo, Cu در آن‌ها تعیین شد. بررسی‌های کیفی این نمونه‌ها نشان داد بیشتر نمونه‌هایی که از محدوده توده کانسار برداشته شده دارای pH پایین‌تر از ۵ می‌باشد، که نشان دهنده آزاد شدن عناصر از سازندها و کانی‌ها شده و کیفیت آب را از نظر مصارف شرب، کشاورزی و صنعتی پایین آورده است، اما با دور شدن از کانسار در جهت جریان، غلظت آلاینده‌ها کم و کیفیت آب در منابع مذکور افزایش می‌یابد. غلظت Pb و Mo در نمونه‌های نزدیک کانسار (۳۵ درصد نمونه‌ها) بالاتر از حد استاندارد ولی غلظت Zn و Cu در تمامی نمونه‌ها پایین‌تر از حد استاندارد بود. مقادیر شاخص آلودگی فلزات سنگین (HPI) و شاخص فلزی (MI) نشان دادند که آب سطحی و زیرزمینی ایستگاه‌های نزدیک کانسار (۳۰ درصد نمونه‌ها) غیر قابل آشامیدن بوده و برای سلامتی انسان مضر می‌باشد. همبستگی غلظت فلزات Cu, Zn و Pb به‌جز مولیبدن با pH منفی بوده و غلظت این فلزات سنگین در زهاب کانسار با کاهش pH افزایش یافت. نتیجه این تحقیق لزوم انجام مطالعات بررسی اثرات زیست محیطی این کانسار پیش از بهره‌برداری آن را نشان می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: شاخص آلودگی فلزات سنگین، شاخص فلزی، فلزات سنگین، ضریب همبستگی، هفت چشمه

<sup>1</sup> - Metal Index

<sup>2</sup> - Heavy Metal Pollution Index

## Evaluation of Environmental Impacts of Heavy Metals Released from the Porphyry Cu- Mo Deposit in Haftcheshmeh Area, North West of Varzaghan-East Azarbayjan

Kh Pourranjbari<sup>1</sup>, A Vaezihir<sup>2\*</sup>, M R Hosseinzadeh<sup>3</sup>

Received: 2016-09-22

Accepted: 2017-12-16

<sup>1</sup>M.Sc. Student, Dept of Earth Sciences., Faculty of Natural Sciences., Univ. of Tabriz, Iran

<sup>2</sup>Assoc. Prof., Dept of Earth Sciences., Faculty of Natural Sciences., Univ. of Tabriz, Iran

<sup>3</sup>Assoc. Prof., Dept of Earth Sciences., Faculty of Natural Sciences., Univ. of Tabriz, Iran

\*Corresponding Author, E-mail: r.vaezi@tabrizu.ac.ir

### Abstract

Haftcheshmeh Cu-Mo deposit is located in East Azerbaijan province, Iran, with 28 km distance in North west of Varzeghan Area. In order to evaluate the hydrogeochemical properties and concentrations of heavy metals in water resources of the studied area, 14 samples of groundwater (springs and the leakage levels) and 10 samples of surface water area were collected. Samples were analyzed for major anions and cations, anion and some heavy metals including Zn, Cu, Pb, and Mo and. This qualitative study showed that majority of samples collected from the range of deposit, under the impact of low pH, caused the release of elements of minerals and change water quality for drinking, agriculture and industry. But at farther distance deposits in the flow direction with decrease of contaminants the quality of water in these resources increased. Concentrations of Pb and Mo were higher than standard values in the sample near the deposit, whereas the concentrations of Cu and Zn were lower than standard values in all of the samples. Determination of "Heavy metal pollution index" (HPI) and "metal index" (MI) revealed that samples of groundwater and surface water near the deposit were not suitable for drinking and it could be harmful for the human health. Spearman correlation analysis of metals showed that the all elements except Mo were negatively correlated to pH, reflecting different geochemical behavior of Mo. The results of this research showed that it was necessary to be studied the environmental effects of this deposit before start of mining.

**Keywords:** Haftcheshmeh, Heavy metals, Heavy metals pollution, Metal Index, Spearman correlation matrix

### مقدمه

سنگین و عناصر بالقوه سمی و ورود آنها به آب‌های سطحی و زیرزمینی هستند. در نتیجه آب‌های آلوده به فلزات سنگین باعث آلوده شدن خاک، گیاهان، جانوران آبرزی و خشکی‌زی و در نهایت انسان می‌شود (کسکین و توپتاش ۲۰۱۲).

نخایر مس پورفیری اصلی‌ترین منبع تأمین مس و مولیبدن دنیا (بیش از ۴۰ درصد تولید مس دنیا) و از سوی دیگر اصلی‌ترین تولید کننده زهاب اسیدی هستند (میلو ۲۰۰۲). این آب‌های اسیدی مسئول انحلال فلزات

زیرزمینی و زمین‌شناسی منطقه باعث شده که آب زیرزمینی این منطقه از نوع قلیایی بی‌کربنات شود. افزایش سرب و روی در این منطقه را به فاضلاب کارخانه‌ها و زمین‌شناسی این منطقه نسبت داد و اشاره کرد که تغییرات فصلی در ترکیب شیمیایی این نمونه‌ها تأثیر گذار می‌باشد. نتایج اکتشاف ذخیره پورفیری هفت‌چشمه نشان‌دهنده وجود کانسار پورفیری مس و مولیبدن می‌باشد که به دلیل قرارگیری این کانسار در بالادست‌ترین نقطه حوضه، آلودگی منابع آب سطحی و زیرزمینی منطقه بسیار محتمل می‌باشد. در این مطالعه غلظت برخی یون‌ها و تعدادی از فلزات سنگین در منابع آب منطقه اندازه‌گیری و علاوه بر تعیین سطح آلودگی، تأثیر ماده معدنی بر افزایش غلظت عناصر آلاینده در آب‌های سطحی و زیرزمینی مورد بررسی قرار گرفت.

### مواد و روش‌ها

#### منطقه مورد مطالعه

منطقه هفت‌چشمه در ۲۸ کیلومتری شمال ورزقان و ۷ کیلومتری شمال غرب معدن مس سونگون در استان آذربایجان شرقی واقع شده است. بر اساس داده‌های ایستگاه هواشناسی اهر، میانگین بارش سالانه در این منطقه حدود ۲۸۰/۷ میلی‌متر و کمینه و بیشینه درجه حرارت به ترتیب ۱۹- درجه سلسیوس در بهمن ماه و ۳۶+ درجه سلسیوس در تیرماه می‌باشد. بخش عمده محدوده، کوهستانی با توپوگرافی خشن، صعب العبور و دارای دره‌های عمیق می‌باشد. واحدهای سنگی در محدوده هفت‌چشمه با توجه به نقشه زمین‌شناسی ۱:۱۰۰۰۰۰ ورزقان به طور کلی شامل سنگ‌های آذرین نفوذی الیگومیوسن و مقادیر اندکی سنگ‌های ولکانیکی هستند (شکل ۱). مطالعات سنگ‌شناسی، دگرسانی و کانی‌سازی توسط علیپور (۱۳۹۲) و حسن پور و همکاران (۱۳۸۹) و همچنین مطالعات اکتشافی ژئوشیمیایی به وسیله وثوق‌زاده و تدین اسلامی (۱۳۵۳) و آزر و میرزایی‌نوبری (۱۳۷۲) در این منطقه صورت

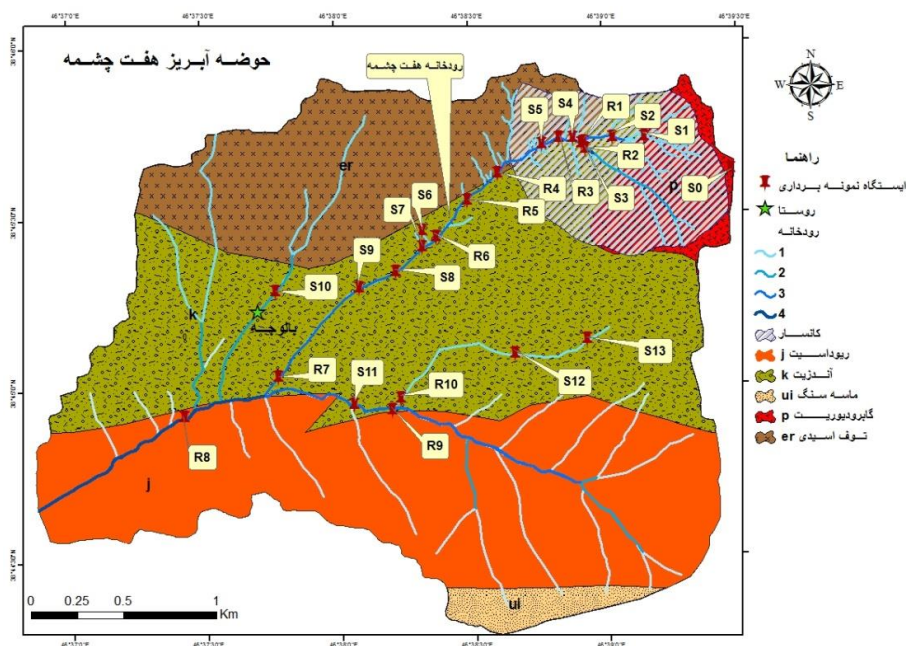
فلزات Pb-Zn-Cu-Mo به‌طور معمول جزء فلزات سنگین طبقه‌بندی می‌شوند. غلظت مس محلول در آب در زون اکسیدان تابع pH است. هر قدر pH آب کمتر باشد به همان مقدار، غلظت مس در آب زیادتر خواهد بود (وایت ۱۹۶۸). بیشترین جذب مولیبدن نیز که در طبیعت به‌صورت کانی‌های مولیبدنیت ( $\text{MoS}_2$ )، ولفنیت ( $\text{PbMoO}_4$ )، پوولیت ( $\text{CaMoO}_4$ )، مولیبدیت ( $\text{MoO}_3$ ) دیده می‌شود در pH ۳-۵ و کمترین آن در pH بالاتر از ۸ صورت می‌گیرد (شیگو و همکاران ۲۰۱۰). گونه غالب سرب در pH بین ۶ تا ۸، گونه کربناتی آن ( $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2$ )، در pH زیر ۶، گونه  $\text{PbSO}_4^{2-}$  و در pH بالای ۸ کمپلکس  $\text{pb}(\text{OH})_2$  گونه غالب است (هم و دوروم ۱۹۷۳). آب‌های با pH پایین، دارای تمرکز بالایی از سرب می‌باشند. روی در آب و در pH زیر ۸ به‌صورت یون غیرکمپلکس  $\text{Zn}^{+2}$  وجود دارد ولی در pH بالاتر بیشتر به‌صورت  $\text{ZnCO}_3$  غالب است (هم و دوروم ۱۹۷۳).

همچنین در آب‌های اسیدی یا آب‌های با سولفات بالا مهمترین کمپلکس سولفات روی می‌باشد. در pH تقریباً خنثی روی در آب نامحلول بوده و با کاهش pH و افزایش اسیدیته حلالیت آن در آب افزایش می‌یابد.

در مورد بررسی‌های زیست محیطی و ویژگی‌های ژئوشیمیایی آب‌های سطحی و زیرزمینی در معادن مختلف مطالعات متعددی در ایران و جهان انجام پذیرفته که از آن جمله مطالعات پیری و همکاران (۱۳۹۲) در معدن مس-مولیبدن سونگون می‌باشد که نشان داد غلظت فلزات سنگین در نزدیکی توده بیشتر و ناشی از باطله‌های انباشت شده می‌باشد. ایبیمی (۲۰۱۳) بر اساس بررسی‌های ژئوشیمیایی از آب‌های سطحی اورلو واقع در جنوب شرقی نیجریا، در نمونه‌های آب جمع‌آوری شده غلظت بالایی از عناصر کمیاب مشاهده کرد که در نهایت منشأ این عناصر را به سنگ‌های موجود در منطقه ارتباط داد. گاگمن (۲۰۰۸) با بررسی ویژگی هیدورژئوشیمیایی و کیفیت منابع آب توربالو واقع در ازبکستان نتیجه گرفت که واکنش بین آب‌های

بالوجه به آبراهه دیگری از شرق منطقه پیوسته و پس از طی ۸ کیلومتر در نهایت به رودخانه ارس می‌ریزد. کانسار هفت‌چشمه در زون فلززایی اهر واقع شده و از نظر کانی‌سازی مشابه کانسار سونگون و از نوع پورفیری مس-مولیبدن است.

گرفته است. تنوع نفوذی‌ها از واحد میکروگابرودیوریت، دیوریت پورفیری، گرانودیوریت پورفیری، گرانیت پورفیری و دایک‌های دیوریتی و آندزیتی هستند (علیپور و همکاران ۱۳۹۲). مساحت حوضه آبریز هفت‌چشمه، حدود ۷ کیلومترمربع است که آبراهه اصلی منطقه با طول ۲/۸۰ کیلومتر از محدوده توده کانساری سرچشمه می‌گیرد و پس از عبور از مجاور روستای



شکل ۱- نقشه زمین‌شناسی محدوده هفت‌چشمه و ایستگاه‌های نمونه‌برداری (اقتباس از نقشه آفاقی و همکاران ۱۳۷۱).

## روش مطالعه

نمونه نیز به عنوان نمونه زمینه (S0) از بالادست کانسار که رابطه‌ای با کانسار نداشت برداشته شد. نمونه-برداری در بطری‌های پلاستیکی (۱/۵ و ۰/۵ لیتری) صورت گرفت، پارامترهایی مانند EC, TDS و pH با استفاده از دستگاه‌های قابل حمل اندازه‌گیری شدند. نمونه‌ها با فیلتر سایز ۰/۴۵ میکرومتر صاف شده و برای جلوگیری از رسوب فلزات برای آنالیز فلزات سنگین آنها با استفاده از اسید نیتریک غلیظ pH کمتر از ۲ رسانده شد، سپس نمونه‌ها برای انجام آنالیزهای شیمیایی که شامل اندازه‌گیری عناصر اصلی (Mg, Na, K, Ca, SO<sub>4</sub>, HCO<sub>3</sub>, CO<sub>3</sub>, Cl) و فلزات سنگین

به‌منظور بررسی تأثیر شیمیایی سنگ‌های منطقه بر روی آب‌های سطحی و زیرزمینی محدوده کانسار هفت‌چشمه، در آبان ماه ۱۳۹۳ و خرداد ۱۳۹۴، تعداد ۱۴ نمونه از آب‌های زیرزمینی (چشمه و سطوح نشتی) و ۱۰ نمونه از آب سطحی به‌صورت تصادفی از منطقه جمع‌آوری شد (شکل ۱). به دلیل قرارگیری این کانسار در بالادست‌ترین نقطه حوضه، آلودگی منابع آب سطحی و زیرزمینی منطقه بسیار محتمل می‌باشد بنابراین نمونه‌برداری از منابع آب سطحی و زیرزمینی آبراهه‌های شمالی و جنوبی این حوضه انجام شد. یک

اگر HPI بیشتر از ۱۰۰ باشد آب به فلزات سنگین آلوده است، در صورتی که برابر  $\frac{V_i}{S_i}$  باشد آب به فلزات سنگین آلودگی به فلزات سنگین قرار دارد و اگر HPI کمتر از ۱۰۰ باشد، آب فاقد آلودگی به فلزات سنگین است.

به منظور تعیین کیفیت آب‌ها جهت مصارف صنعتی از شاخص لانژیله<sup>۲</sup> (Is) استفاده شد. در این روش براساس رابطه  $Is = pH - pH_s$  شاخص لانژیله محاسبه گردید که در آن pH واقعی آب و  $pH_s$  محاسبه شده از پارامترهای کیفیت آب محاسبه شد (آقازاده و همکاران ۱۳۸۶). در این رابطه چنانچه  $IS > 0$  باشد آب تمایل به پوسته گذاری دارد و اگر  $IS < 0$  باشد آب خورنده بوده و اگر  $IS = 0$  باشد آب حالت خنثی دارد. به دلیل اهمیت خوردگی در صنعت معمولاً تلاش می‌شود که آب مورد استفاده تا حدی رسوبگذار باشد و به همین دلیل شاخص صفر تا ۰/۵ مطلوب ارزیابی می‌شود (وجتوایز ۱۹۹۸).

### نتایج و بحث

نمودار پایپر با استفاده از نرم افزار Rockwarever.14 رسم شد (شکل ۲). بر اساس این نمودار، تیپ آب برای ۵۵/۵۵ درصد از نمونه‌ها بی-کربناتی، ۳۸/۸۸ درصد از آن‌ها سولفاتی و ۵/۵۵ درصد نیز کلریدی (نمونه S0) بود. رخساره آب ۵۰ درصد از نمونه‌ها کلسیک و ۵۰ درصد منیزیک تعیین شد. نمونه‌هایی که نزدیک کانسار قرار گرفته‌اند تیپ سولفاتی و نمونه‌های دور از کانسار دارای تیپ بی‌کربناتی می‌باشند.

طبقه‌بندی کیفی آب‌های منطقه برای مصارف مختلف

(Cu, Mo, Zn, Pb) است، به آزمایشگاه ارسال شد. فلزات سنگین به روش جذب اتمی (کوره گرافیتی) در آزمایشگاه سهند آزما، کاتیون‌های Na, K با دستگاه فلیم فتومتری، سولفات به روش گراویمتری و بقیه عناصر اصلی به روش تیتراسیون در آزمایشگاه دانشکده شیمی دانشگاه تبریز اندازه‌گیری شدند.

برای بررسی میزان آلودگی منابع آب از نظر وجود فلزات سنگین از شاخص فلزی<sup>۱</sup> (MI) جهت ارزیابی قابلیت شرب و از شاخص آلودگی فلزات سنگین<sup>۲</sup> (HPI) برای بررسی اثر فلزات سنگین بر سلامت انسان استفاده شده است. اگر مقادیر به دست آمده برای MI کمتر از یک باشد آب قابل آشامیدن، اگر بیشتر از یک باشد آب غیر قابل آشامیدن و اگر برابر با یک باشد در حد آستانه خطر قرار دارد (تاماسی و چینی ۲۰۰۴). در رابطه ۱، C غلظت هر یک از عناصر در محلول، MAC بیشترین حد مجاز غلظت برای یک عنصر فلزی در حالت استاندارد می‌باشد.

$$MI = \sum \frac{Ci}{(MAC)} \quad [1]$$

با محاسبه شاخص آلودگی فلزات سنگین (HPI) می‌توان اثر فلزات سنگین را بر روی سلامت انسان تعیین کرد.

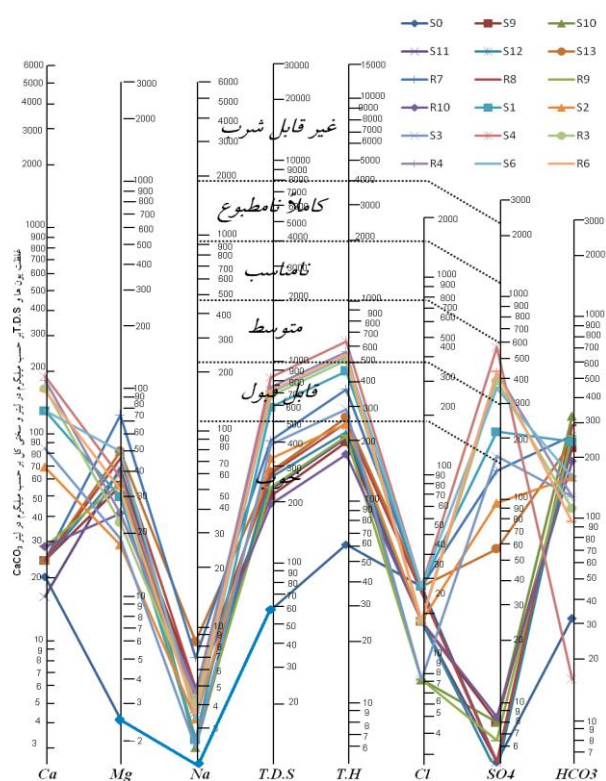
$$HPI = \frac{\sum W_i q_i}{\sum W_i} \quad [2]$$

در رابطه ۲،  $W_i$  نسبت وزنی i امین مؤلفه می‌باشد که از طریق معکوس استاندارد محاسبه می‌شود ( $W_i = \frac{1}{S_i}$ ) و  $q_i$  نرخ کیفی i امین مؤلفه که از رابطه ۳ قابل محاسبه است. در این معادله  $V_i$  غلظت i امین مؤلفه،  $S_i$  مقدار استاندارد i امین مؤلفه است (امه و همکاران ۲۰۱۱، بابلی ۲۰۰۸).

[۳]

سولفات بالا دارای کیفیت قابل قبول تا متوسط بودند (شکل ۳).

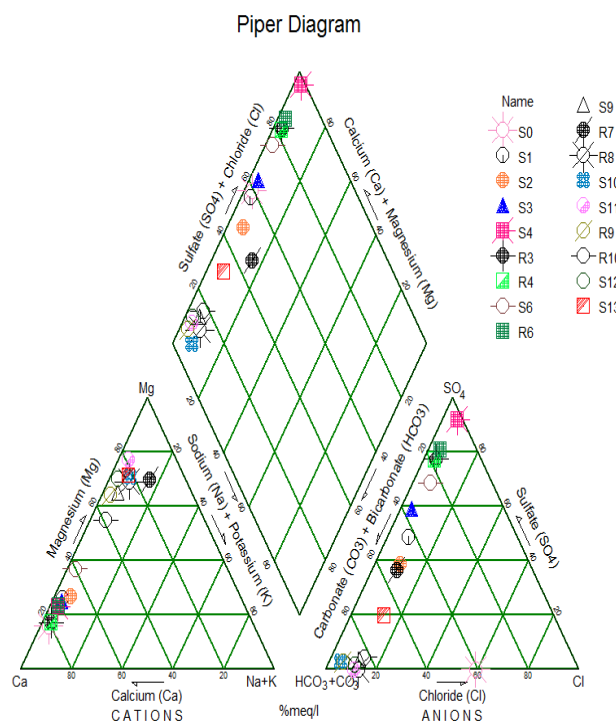
به دلیل افزایش مدت زمان تماس با سازند از بالادست به پایین دست حوضه غلظت کاتیون و آنیون‌های اصلی در نمونه‌های آب افزایش می‌یابد. شاخص لانژلیه تمام نمونه‌ها محاسبه شد. نتایج نشان داد که تمام نمونه آب‌های موجود در منطقه (به جز نمونه R7) عمدتاً خاصیت خورنده دارند و از نظر صنعتی نامناسب می‌باشد (جدول ۱).



شکل ۳- نمودار شولر برای نمونه‌های آب ایستگاه‌های نمونه- برداری در حوضه آبریز هفت چشمه.

کیفیت آب منطقه جهت مصارف کشاورزی از روش طبقه‌بندی ویلکوکس (ویلکوکس ۱۹۹۵) استفاده شد. این نمودار براساس دو پارامتر هدایت الکتریکی (EC) و نسبت جذب سدیم (SAR) رسم می‌شود که در آن EC خطر شوری و SAR به‌عنوان خطر قلیائیت بررسی می‌شود (سانداری و همکاران ۲۰۰۹). میزان کربنات سدیم باقیمانده (RSC) به منظور تعیین خطراتی که غلظت یون

به دلیل این‌که بخشی از آب رودخانه هفت چشمه برای مصارف شرب روستای بالوجه و عشایر منطقه استفاده می‌شود، کیفیت آن برای شرب مورد ارزیابی قرار گرفت. بدین‌منظور از نمودار شولر استفاده گردید. نمودار نیمه لگاریتمی شولر جهت نمایش یون‌های اصلی بر حسب میلی‌اکی والان بر لیتر و برای نمایش اختلاف شیمیایی نمونه‌ها در یک نمودار به کار می‌رود. براساس این نمودار اکثر نمونه‌ها دارای کیفیت خوب تا قابل قبول بوده و نمونه‌های S4, R3, R4, R6, S6 به‌علت



شکل ۲- نمودار پایپر نمونه‌های آب ایستگاه‌های نمونه‌برداری در حوضه آبریز هفت چشمه.

سدیم بیش از حد در آب علاوه بر خطر شوری باعث نامناسب شدن آب جهت آبیاری می‌شود. مقادیر قابل ملاحظه‌ای از سدیم در آب، می‌تواند جانشین کلسیم و منیزیم موجود در خاک شود و در نتیجه باعث فروپاشی (پراکنش) خاکدانه‌های خاک گردیده و نفوذ-پذیری و تهویه خاک را کاهش دهد و در نهایت رشد گیاه نیز کاهش خواهد یافت (مقیمی ۱۳۸۵). برای تعیین

کربنات و بیکربنات بر روی کیفیت آب کشاورزی دارد، محاسبه می‌شود. کیفیت آب ایستگاه‌های نمونه‌برداری بر اساس پارامتر RSC در جدول ۲ آورده شده است. شکل ۴ دیاگرام ویلکوکس<sup>۸</sup> را برای نمونه‌های منطقه هفت چشمه نشان می‌دهد. با توجه به موقعیت نمونه آب‌های منطقه بر روی این دیاگرام، نمونه S0 در کلاس C1S1 قرار دارد و از نظر کشاورزی آبی شیرین و کاملاً بی‌ضرر می‌باشد. ۵۵/۵۶ درصد از نمونه‌ها در کلاس C2S1 با شوری متوسط و قلیائیت پائین قرار گرفته و برای مصارف کشاورزی مناسب هستند، این نمونه‌ها در پایین‌دست آبراهه و دورتر از کانسار قرار دارند (S9, S10, S11, S12, S13, R8, R9, R10). ۳۸/۸۹ درصد از نمونه‌ها در کلاس C3S1 با شوری بالا و قلیائیت کم قرار گرفته و برای مصارف کشاورزی نامناسب می‌باشند. این نمونه‌ها از مجاورت توده کانساری برداشت شده‌اند.

جدول ۱- طبقه‌بندی آب ایستگاه‌های نمونه‌برداری منطقه هفت‌چشمه برای مصارف صنعتی بر اساس IS.

نمونه	قلیائیت بر حسب $\text{CaCO}_3$	Ca ( $\text{mg L}^{-1}$ )	pHs	pH	pH-pHs	کیفیت آب برای مصارف صنعتی
S0	۱/۰۱	۲۰	۹/۹	۷/۴۳	-۲/۴۷	خورنده
S9	۵/۹۸	۲۴	۹/۱	۷/۷۷	-۱/۳۳	خورنده
S10	۱۵	۲۴	۸/۷	۶/۹۳	-۱/۷۷	خورنده
S11	۳/۹۷	۱۶	۹/۵	۸/۰۵	-۱/۴۵	خورنده
S12	۳/۳۹	۲۴	۹/۴	۸/۱۵	-۱/۲۵	خورنده
S13	۸/۷۴	۲۴	۹	۷/۸۶	-۱/۱۴	خورنده
R7	۴۷/۹۷	۲۴	۸/۲	۸/۳۴	۰/۱۴	مناسب
R8	۱۳/۹۳	۲۴	۸/۸	۸/۱۱	-۰/۶۹	خورنده
R9	۳/۵۶	۲۸	۹/۳	۸/۳۸	-۰/۹۲	خورنده
R10	۵/۱	۲۸	۹/۱	۸/۳	-۰/۸	خورنده
S1	۱۰/۶۳	۱۲۸	۸/۲	۷/۶۲	-۰/۵۸	خورنده
S2	۱۰/۱۱	۶۸	۸/۴	۷/۸۲	-۰/۵۸	خورنده
S3	۶/۶۱	۸۴	۸/۵	۷/۶۵	-۰/۸۵	خورنده
S4	۱۱/۶۷	۱۸۸	۸	۵/۱۵	-۲/۸۵	خورنده
R3	۱۰/۸	۱۶۴	۸/۱	۶/۷۹	-۱/۳۱	خورنده
R4	۱۱/۷۸	۱۸۰	۸	۶/۹۶	-۱/۰۴	خورنده
S6	۹/۵۹	۱۲۸	۸/۲	۷/۷۳	-۰/۴۷	خورنده
R6	۱۰/۳۴	۱۶۰	۸/۱	۷/۹۵	-۰/۱۵	خورنده

### بررسی منشأ فلزات سنگین

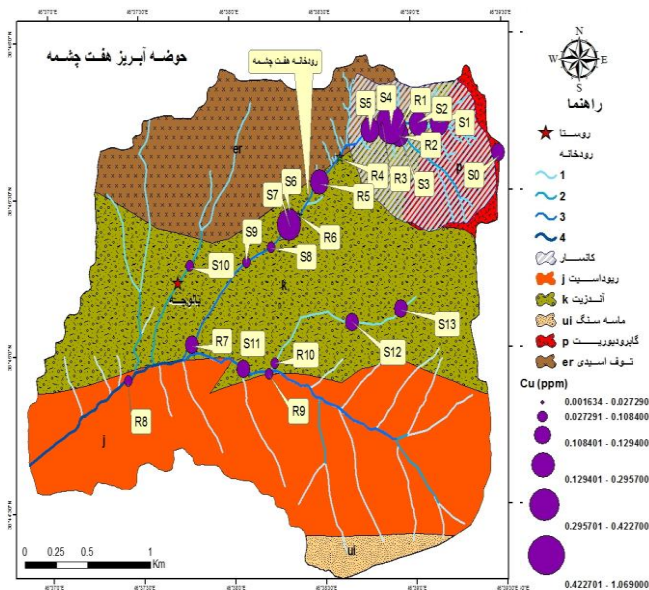
برای بررسی منشأ آنومالی Cu, Mo, Pb, Zn در منابع آبی منطقه، مطالعات قبلی انجام گرفته بر روی سازندهای موجود (علیپور و همکاران ۱۳۹۲)، با آنومالی‌های به‌دست آمده مقایسه شد. در مطالعات صحرائی شواهدی از پیریت و مولیبدنیت در شکستگی-ها و درز و شکاف منطقه مشاهده گردید. در مطالعات مینرالوگرافی، سولفیدهای مس (کالکوپیریت، کالکوسیت، بورنیت)، مولیبدن (مولیبدنیت)، سرب (گالن) و روی (اسفالریت) مشاهده شده است (علیپور و همکاران ۱۳۹۲). با توجه به نتایج حاصل از بررسی‌های صحرائی، مطالعات میکروسکوپی و بررسی‌های ژئوشیمیایی انجام شده در منطقه عوامل کنترل‌کننده و تمرکز کانه‌ها در منطقه عمدتاً شامل ماگماتیسم و

فعالتهای گرمابی (دگرسانی و کانه زائی) و به‌صورت ثانویه تکنونیک و عوامل سوپرژن می‌باشند. در شرایط اسیدی و اکسیدی انحلال‌پذیری مس بالا بوده و لذا این عنصر ضمن آزاد شدن از سولفیدها وارد محلول می‌شود. تغییرات عنصر مس نشان دهنده بیشترین میزان آنومالی در نزدیک کانسار می‌باشد (شکل ۵). بیشترین غلظت مس ( $1/06 \text{ mg L}^{-1}$ ) مربوط به ایستگاه S4 می‌باشد که می‌تواند به دلیل حضور سولفیدهای مس در داخل توده‌های کوارتزدیوریت، گرانودیوریت و کوارتزمونزونیت در بالادست آبراهه باشد. سازمان بهداشت جهانی (بی‌نام ۲۰۱۱) حداکثر مقدار مجاز مس را در آب آشامیدنی  $2 \text{ mg L}^{-1}$  تعیین کرده است. با توجه به نمونه‌های برداشته شده از آب سطحی و زیرزمینی منطقه مورد مطالعه غلظت مس در تمامی نمونه‌ها پایین‌تر از حد استاندارد می‌باشد.

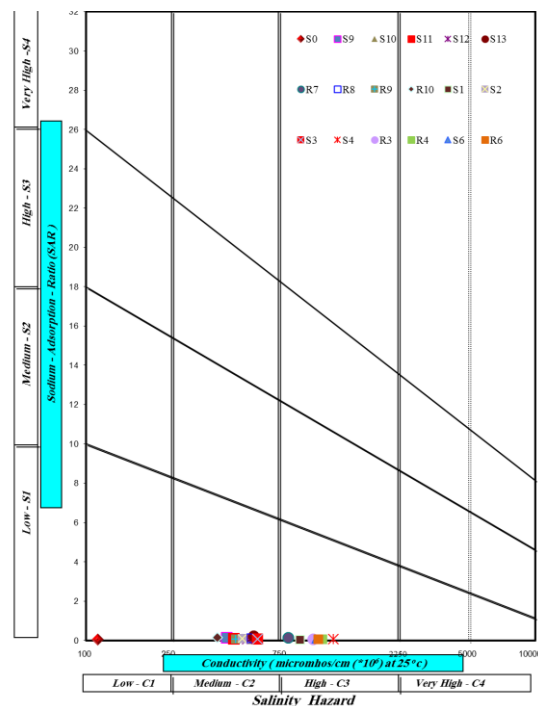


جدول ۲- طبقه‌بندی آب ایستگاه‌های نمونه‌برداری برای مصارف کشاورزی بر اساس SAR, %Na, RSC.

نمونه	SAR	%Na	کیفیت بر اساس %Na	RSC (meq L <sup>-1</sup> )	کیفیت بر اساس RSC
S0	۰/۰۴	۳/۰۹	عالی	-۰/۶۸	مناسب
S9	۰/۱۴	۵/۶۷	عالی	-۰/۳	مناسب
S10	۰/۰۶	۷/۵۷	عالی	-۰/۰۴	مناسب
S11	۰/۱	۳/۸۲	عالی	-۰/۱۵	مناسب
S12	۰/۰۷	۲/۹۱	عالی	-۰/۲۷	مناسب
S13	۰/۲۲	۶/۶	عالی	-۰۱/۳۳	مناسب
R7	۰/۱۵	۱۵/۷۸	عالی	-۳/۰۷	مناسب
R8	۰/۱۳	۸/۲۳	عالی	-۰/۲۵	مناسب
R9	۰/۰۸	۳/۱۵	عالی	-۰/۰۷	مناسب
R10	۰/۱۵	۵/۸۹	عالی	-۰/۳	مناسب
S1	۰/۰۵	۴۸/۳	عالی	-۴/۹۳	مناسب
S2	۰/۰۹	۶/۱۹	عالی	-۲/۲۲	مناسب
S3	۰/۰۶	۳/۵۶	عالی	-۳/۶۳	مناسب
S4	۰/۰۷	۲/۸۹	عالی	-۱۲/۱۴	مناسب
R3	۰/۰۸	۳/۳۵	عالی	-۸/۱۹	مناسب
R4	۰/۰۸	۳/۳۴	عالی	-۸/۹۳	مناسب
S6	۰/۰۶	۲/۸۳	عالی	-۷/۸۲	مناسب
R6	۰/۰۷	۲/۹۹	عالی	-۹/۰۵	مناسب



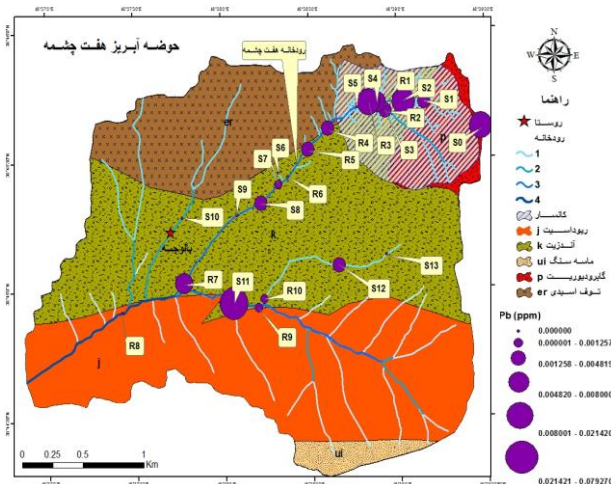
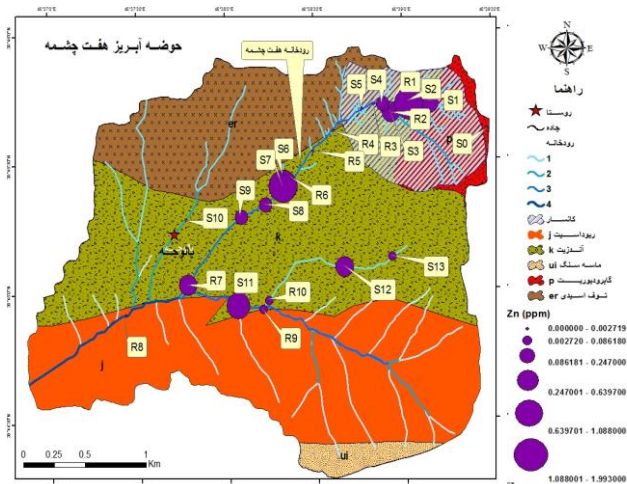
شکل ۵- تغییرات غلظت مس (Cu) در نمونه‌های آب محدوده کانسار هفت چشمه.



شکل ۴- نمودار ویلکوکس برای نمونه‌های آب ایستگاه‌های نمونه‌برداری در حوضه آبریز هفت چشمه.

۲۰۱۱) بیشینه غلظت مجاز سرب را در آب آشامیدنی  $0.1 \text{ mg L}^{-1}$  تعیین کرده است. بنابراین با توجه به مقدار غلظت سرب نمونه‌های S11, S2, S0, R3 بر اساس استاندارد آب آشامیدنی بیشتر از حد مجاز می‌باشد. غلظت سرب در بقیه نمونه‌ها کمتر از  $0.1 \text{ mg L}^{-1}$  می‌باشد که پایین‌تر از حد مجاز هستند.

طبق مطالعات علیپور و همکاران (۱۳۹۲) مهم-ترین کانی سرب در منطقه، گالن PbS می‌باشد. در pH اسیدی انحلال سرب بالا بوده و با بالا رفتن pH و قلیایی شدن آب‌ها انحلال آن کاهش می‌یابد. پراکنش غلظت سرب روی نقشه زمین شناسی در شکل ۶ آورده شده است. بیشترین مقدار سرب مربوط به نمونه S11 می‌باشد که می‌تواند به دلیل شدت کانه‌زائی گالن در توده عمقی باشد. سازمان بهداشت جهانی (بی‌نام



### شکل ۶- تغییرات غلظت سرب (Pb) در نمونه‌های آب محدوده کانسار هفت چشمه.

مهم‌ترین کانی روی در منطقه، اسفالریت (ZnS) می‌باشد. روی نیز همانند مس و سرب در pH اسیدی، حالیت بالایی داشته و در چنین محیط‌هایی از سولفیدها شسته شده و وارد محلول می‌شود. بر اساس نقشه توزیع روی، بیشترین مقدار این عنصر در نمونه S2 مشاهده شده است که به دلیل حضور واحد کوارتزدیوریتی حاوی کانی سازی اسفالریت می‌باشد (شکل ۷). سازمان بهداشت جهانی (بی‌نام ۲۰۱۱) بیشینه مقدار مجاز غلظت روی را در آب آشامیدنی  $3 \text{ mg L}^{-1}$  تعیین کرده است. با توجه به مقادیر غلظت روی در محدوده مورد مطالعه، همه نمونه‌ها دارای غلظتی پایین تر از حد استاندارد می‌باشد.

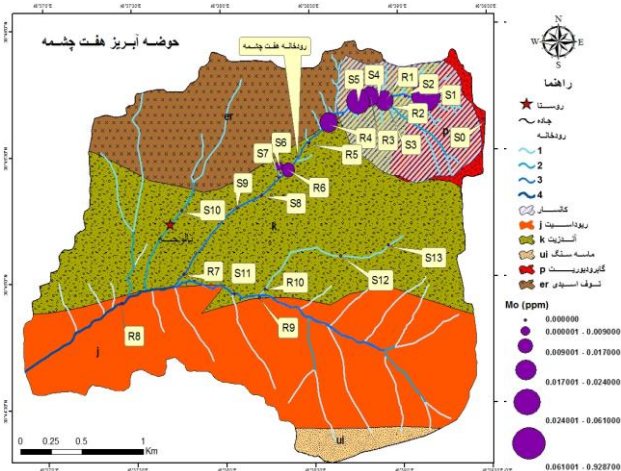
مولیبدن در شرایط قلیایی از کانی‌ها آزاد شده و وارد محلول می‌شود. بر اساس نقشه توزیع مولیبدن، بیشترین مقدار این عنصر در نمونه S1 مشاهده شد که علت آن حضور واحدهای کوارتزدیوریت، گرانودیوریت و کوارتزمونزونیت واجد کانی سولفیدی مولیبدنیت می‌باشد (شکل ۸). سازمان بهداشت جهانی (بی‌نام ۲۰۱۱) بیشینه مقدار مجاز غلظت مولیبدن را در آب آشامیدنی  $0.07 \text{ mg L}^{-1}$  تعیین کرده است. بنابراین با توجه به مقدار غلظت مولیبدن نمونه S1 بر اساس استاندارد آب آشامیدنی بیشتر از حد مجاز می‌باشد. غلظت مولیبدن در بقیه نمونه‌ها کمتر از  $0.07 \text{ mg L}^{-1}$  می‌باشد که پایین‌تر از حد مجاز است.

### بررسی همبستگی داده‌ها

در پژوهش حاضر ماتریس همبستگی به روش اسپیرمن و با استفاده از نرم افزار SPSS 20 مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در جدول ۳ آمده است. بر اساس این جدول به جز مولیبدن، ضریب همبستگی

### شکل ۷- تغییرات غلظت روی (Zn) در نمونه‌های آب محدوده کانسار هفت چشمه.

فلزات Cu, Pb و Zn با pH منفی است. چون تغییرات غلظت مولیبدن در آب نسبت به pH با سایر فلزات متفاوت است، به طوری که بر خلاف سایر فلزات غلظت این فلز در آب با pH رابطه مستقیم دارد. همان‌طور که مشاهده می‌شود مولیبدن با بی‌کربنات همبستگی مثبت دارد بنابراین مولیبدن در محیط‌های قلیایی که بی-کربنات بالایی دارد دیده می‌شود. یعنی هر چه pH افزایش یابد و از حالت اسیدی به سمت حالت قلیایی پیش رود، قابلیت انحلال فلزات سنگین و غلظت این فلزات (به جز مولیبدن) کاهش خواهد یافت. همچنین pH همبستگی منفی با سولفات نشان داد که ناشی از اکسایش کانی‌های سولفیدی است. با در نظر گرفتن همبستگی مثبت مس و سولفات و همچنین بالا بودن مقادیر سولفات در آب (میانگین  $287 \text{ mg L}^{-1}$ )، می‌توان آلودگی مس در منطقه را ناشی از آلتراسیون کانی‌های سولفیدی و رگه‌های هیدروترمال دانست. بالاترین همبستگی بین کلسیم و سولفات ( $0.922$ ) و پایین‌ترین همبستگی بین بی‌کربنات و سولفات ( $-0.783$ ) است.



### شکل ۸- تغییرات غلظت مولیبدن (Mo) در نمونه‌های آب محدوده کانسار هفت چشمه.

جدول ۳- ضریب همبستگی اسپیرمن بین مشخصه‌های هیدروشیمیایی.

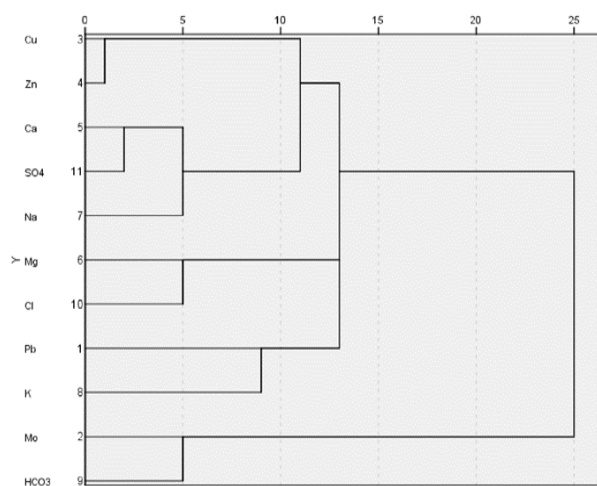
	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	pH	Pb	Mo	Cu	Zn
Ca <sup>2+</sup>	۱											
Mg <sup>2+</sup>	۰/۵۱	۱										
Na <sup>+</sup>	۰/۸۴	۰/۲۱	۱									
K <sup>+</sup>	۰/۵۱	۰/۲۲	۰/۳۸	۱								
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	*-۰/۵۸	*۰/۶۴	-۰/۵۸	-۰/۰۱	۱							
Cl <sup>-</sup>	۰/۳۵	۰/۸۱	۰/۱۷	۰/۴۸	۰/۰۷	۱						
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	**۰/۹۲	۰/۶۴	۰/۷۴	۰/۳۹	**۰/۷۸	۰/۳۷	۱					
pH	-۰/۶۹	-۰/۰۹	-۰/۴۸	-۰/۴۸	*۰/۳۲	-۰/۲۷	*-۰/۴۱	۱				
Pb	۰/۵۱	۰/۰۹	۰/۲۸	۰/۷۶	-۰/۰۱	۰/۳۲	۰/۲۵	**۰/۷۶	۱			
Mo	-۰/۵۵	-۰/۷۴	-۰/۴۱	-۰/۱۴	**۰/۶۳	-۰/۴۲	**۰/۷۱	*۰/۴۱	۰/۳۱	۱		
Cu	۰/۲۸	۰/۰۴۵	-۰/۰۵	۰/۳۱	-۰/۴۲	۰/۱۶	۰/۲۳	**۰/۵۴	*۰/۵۸	۰/۰۴	۱	
Zn	۰/۵۸	۰/۴۱	۰/۳۳	۰/۴۲	*-۰/۵۸	۰/۵۳	۰/۵۷	**۰/۵۷	۰/۲۶	-۰/۵۷	۰/۵۷	۱

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

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

## تحلیل خوشه‌ای

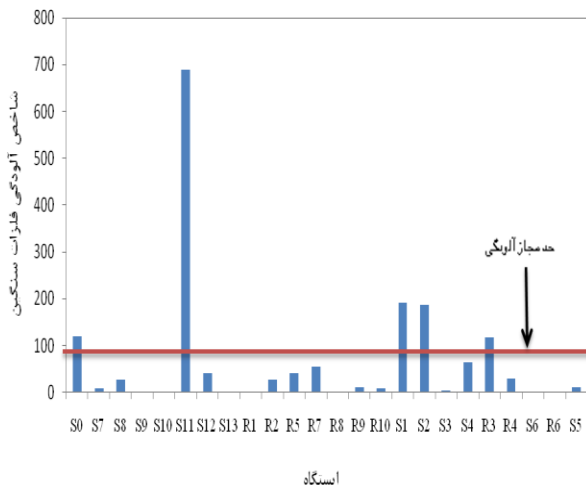
نتیجه با نتایج مربوط به همبستگی داده‌ها مورد تأیید می‌باشد.



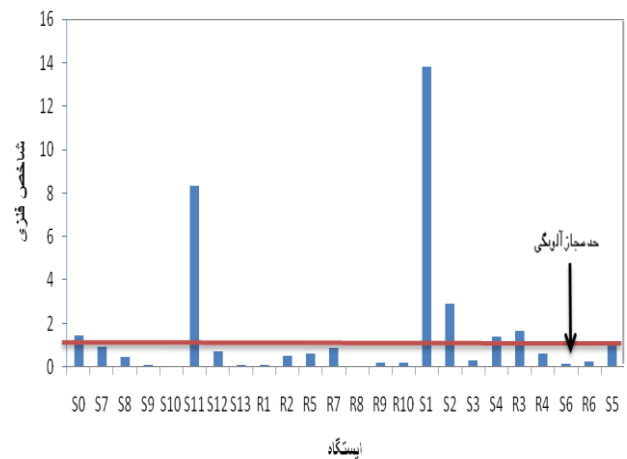
شکل ۹- نمودار درختی بین مشخصه‌های

هیدروشیمیایی و فلزات سنگین در محدوده کانسار هفت-چشمه.

تحلیل خوشه‌ای ابزاری قدرتمند برای شناخت و انتخاب گروه‌های همگن از داده‌های خام هیدروشیمی است. این روش تعدادی از الگوریتم‌های مختلف را در بر می‌گیرد و با استفاده از آن‌ها، داده‌های خام را به ترتیب میزان ارتباط آن‌ها با یکدیگر، طبقه‌بندی می‌کند. با استفاده از این روش می‌توان پارامترهای مختلف را بر حسب میزان ارتباط بیشینه با یکدیگر، طبقه‌بندی کرد. در این صورت، مجموعه داده‌های به وجود آمده با استفاده از این روش، با مجموعه‌های دیگر ارتباط بسیار کمتری دارند. تحلیل خوشه‌ای با استفاده از نرم‌افزار SPSS 20 مورد بررسی قرار گرفت. همان‌طور که در شکل ۹ نشان داده شده اکثر نمونه‌ها در یک خوشه قرار گرفته‌اند و در خوشه دیگر نمونه‌های ۲ و ۹ جای گرفته‌اند. اما آنچه به وضوح دیده می‌شود اختلاف مولیبدن با سایر فلزات موجود می‌باشد که سبب شده است مولیبدن به تنهایی در یک گروه مجزا و جدا از بقیه فلزات قرار گیرد. مولیبدن با بی‌کربنات در یک گروه قرار می‌گیرد و این



شکل ۱۱- نمودار مقادیر شاخص آلودگی فلزات سنگین برای ایستگاه‌های نمونه برداری.



شکل ۱۰- نمودار مقادیر شاخص فلزی برای ایستگاه‌های نمونه برداری.

(۲۰۱۱) را می‌دهد. با محاسبه شاخص فلزی مشخص شد ایستگاه‌های S5, R3, S11, S4, S2, S1, S0 دارای مقادیر بالاتری از حد مجاز هستند و غیر قابل آشامیدن می‌باشند. علت اصلی بالابودن MI در منابع آب بالا بودن غلظت فلز مولیبدن و سرب نسبت به استاندارد WHO در نمونه‌ها می‌باشد.

دارند سولفات- کلسیک و نمونه‌هایی که دور از کانسار قرار گرفته‌اند بی‌کربناته- منیزیک می‌باشند. بررسی‌های کیفی این نمونه‌ها نشان داد بیشتر نمونه‌هایی که از محدوده توده برداشته شده به علت pH پایین باعث آزاد شدن عناصر از سازندها و کانی‌ها شده و کیفیت آب را از نظر مصارف شرب، کشاورزی و صنعتی پایین آورده است، اما با دور شدن از کانسار در جهت جریان، غلظت آلاینده‌ها کم و کیفیت نمونه‌ها افزایش می‌یابند.

با توجه به استاندارد آب آشامیدنی (بی‌نام Mo) (۲۰۱۱) غلظت Pb در نمونه‌های S11, S2, S0, R3 و S1 در نمونه آب زیرزمینی S1 بالاتر از حد استاندارد بوده و غلظت Cu و Zn در تمامی نمونه‌ها پایین‌تر می‌باشد. به منظور ارزیابی کیفی آلودگی فلزات سنگین در منابع آب منطقه مورد مطالعه از شاخص فلزی (MI) و آلودگی

### تعیین شاخص‌های آلودگی

برای تعیین میزان آلودگی منابع آب از نظر وجود فلزات سنگین از شاخص فلزی (MI) جهت ارزیابی قابلیت شرب و از شاخص آلودگی فلزات سنگین (HPI) برای بررسی اثر عناصر سنگین بر سلامت انسان استفاده شده است. شکل ۱۰ مقادیر محاسبه شده شاخص فلزی بر اساس استاندارد (بی‌نام) شکل ۱۱ مقادیر محاسبه شده شاخص آلودگی فلزات سنگین را بر اساس استاندارد (بی‌نام) (۲۰۱۱) را نشان می‌دهد. با توجه به شکل نمونه‌های S1, S0, R3, S2 رودخانه هفت چشمه به علت عبور از میان توده کانساری و نمونه S11 متأثر از عوامل زمین‌زاد و وجود توده احتمالی در این منطقه دارای فلز سنگین بالا می‌باشد و برای سلامتی انسان مضر هستند. استفاده مداوم از منابع آب این منطقه می‌تواند اثرات زیان‌باری را برای زیست‌مندان در پی داشته باشد.

### نتیجه‌گیری کلی

نتایج حاصل از مطالعات هیدروشیمی منطقه مورد مطالعه نشان داد تیپ و رخساره نمونه‌هایی که از توده کانساری عبور کرده‌اند یا نزدیک این کانسار قرار

بنابراین بر اساس نتایج به دست آمده می‌توان کانسار مس- مولیبدن پورفیری هفت چشمه را از عوامل مهم و تأثیرگذار بر کیفیت آب سطحی و زیرزمینی منطقه دانست. عملیات استخراج و بهره برداری از این منطقه معدنی بدون توجه به اثرات زیست محیطی آن باعث قرار گرفتن بیشتر کانه‌های حاوی عناصر سنگین در معرض هوازدگی و ورود عناصر بیشتر به منابع آب خواهد شد.

فلزات سنگین (HPI) استفاده شد. شاخص آلودگی فلزات سنگین، نمونه‌های R3, S1, S11, S0, S2 مربوط به رودخانه هفت چشمه (آبراهه شمالی توده) دارای مقادیر بالایی فلز سنگین (Pb, Mo) می‌باشد و برای سلامتی انسان مضر است. با محاسبه شاخص فلزی مشخص شد ایستگاه‌های S5, R3, S4, S0, S11, S2, S1 دارای مقادیر بالاتری از حد مجاز هستند و غیر قابل آشامیدن می‌باشند. علت اصلی بالابودن MI در منابع آب نزدیک بودن به توده معدنی و بالا بودن غلظت فلز مولیبدن و سرب نسبت به استاندارد در نمونه‌ها می‌باشد.

#### منابع مورد استفاده

- آزم و میرزایی نوبری، ۱۳۷۲. گزارش اکتشاف معدنی- اکتشافات ژئوشیمیایی سیستماتیک ورقه ۱/۱۰۰۰۰۰۰ و رزقان (شمال غرب اهر). سازمان زمین شناسی و اکتشافات معدنی کشور.
- آفاقی آ، منوچهری م و افشاریان زاده م، ۱۳۷۱. نقشه زمین شناسی و رزقان ۱:۱۰۰۰۰۰۰، سازمان زمین شناسی و اکتشافات معدنی کشور.
- آقازاده ن، اصغری مقدم ا و کیمیایی ا، ۱۳۸۷. ارزیابی هیدروشیمیایی آبهای زیرزمینی منطقه سلماس و تعیین کیفیت برای مصارف مختلف. مجله پژوهشی دانشگاه اصفهان، جلد ۳۴، شماره ۵.
- پیری لیواری ح، واعظی ع، حسین زاده م، مظاهری ن و عبدلی ع، ۱۳۹۲. بررسی تأثیر باطله‌های معدنی بر پارامترهای کیفی آبهای سطحی در محدوده معدن مس- مولیبدن پورفیری سونگون. هفدهمین همایش انجمن زمین شناسی ایران. دانشگاه شهید بهشتی.
- حسن پور ش، رسا ا، حیدری م، متکان ع و موید م، ۱۳۸۹. زمین‌شناسی، دگرسانی و کانی‌سازی در ذخیره مس - مولیبدن پورفیری "هفت چشمه". فصل‌نامه زمین‌شناسی ایران، سال ۴. شماره ۱۵. پاییز ۱۳۸۹. صفحه‌های ۱۵ تا ۲۸.
- علیپور س، حسین زاده م و موید م، ۱۳۹۲. بررسی دگرسانی و کانی‌سازی در منطقه هفت چشمه با نگرش خاص بر ژنز مولیبدنیت. پایان نامه کارشناسی ارشد دانشگاه پیام نور.
- وثوق زاده و تدین اسلامی، ۱۳۵۳. گزارش اکتشافی و ژئوشیمیایی تفصیلی و نیمه تفصیلی مناطق شمال غرب اهر: بورملک، کیقال، سونگون و بالوجا. سازمان زمین شناسی و اکتشافات معدنی کشور.
- مقیمی، ه، ۱۳۸۵. هیدروژئوشیمی. انتشارات دانشگاه پیام نور. چاپ اول.

Ameh E G and Akpah FA, 2011. Heavy metal pollution indexing and multivariate statistical evaluation of hydrogeochemistry of River PovPov in Itakpe Iron- ore mining area, Kogi State, Nigeria". *Advances in Applied Science Research*. 2(1): 33-46.

Anonymous. 2011. Guidelines for drinking water quality. 4rd ed. CA: Retrieved from www.who.net.

Bably P, 2008. Evaluation of heavy metal pollution index for surface and spring water near limestone mining area of lower Himalayas. Scientist central mining research institute Dhanbad 826-001, India.

Gokmen T, Tugba K and Alper B, 2008. Groundwater quality and hydrogeochemical properties of Torbalı Region, Izmir, Turkey. *Environ Monit Assess*. 146:157-169.

Hem J, D and Durum W H, 1973. Solubility and occurrence of lead in surface water. *Am. Water Works Assoc. J*. 65, 562-568.

Ibeneme S, 2013. Hydrogeochemical Study of Surface Water Resources of Orlu, Southeastern Nigeria. *International Journal of Water Resources and Environmental Engineering*.

Keskin, T. & Toptaş, E., 2012. Heavy Metal Pollution In The Surrounding Ore Deposits And Mining Activity: A Case Study From Koyulhisar (Sivas-Turkey) *Environ Earth Science* 67, 859-866.

- Millu V, Leroy JL, Priffert C, 2002. Water contamination downstream from a copper mine in the Apuseni mountain, Romania. *Journal of Environmental geology* 42. Pp 773-782.
- Shiguo X U, Changwu Y U and Yoshinari H, 2010. Migration Behavior of Fe, Cu, Zn, and Mo in Alkaline Tailings from Lanjiagou Porphyry Molybdenum Deposits, Northeast China. *Memoirs of the Faculty of Engineering, Kyushu University*.
- Sundaray S K, Nayak B and Bhatta D, 2009. Environmental studies on river water quality with reference to suitability for agricultural purposes: Mahanadi river estuarine system, India – a case study. *Environ Monit. Assess.*
- Tamasi G, Cini R, 2004. Heavy metals in drinking waters from Mount Amiata (Tuscany, Italy). Possible risks from arsenic for public health in the Province of Siena, *Science of the Total Environment*.
- White D E, 1968. Environments f generation of some base-metal ore deposits; *econ. Geol.*, v. 63, p. 301-335.
- Anonymous. 2011. Guidelines for drinking water quality. 4rd ed. CA: Retrieved from [www.who.net](http://www.who.net).
- Wilcox L, 1955. Classification and Use of Irrigation Waters. US Department of Agriculture. Cire.969, Washington D.C. USA.19 p.
- Wojtowicz J A. 1998. A Revised and Updated Saturation Index Equation. *Journal of the Swimming Pool and Spa Industry*, Volume 3 Number 1.