



# Journal of Environmental Studies

Vol. 47, No. 4, Winter 2022

Journal Homepage: [www.Jes.ut.ac.ir](http://www.Jes.ut.ac.ir)

Print ISSN: 1025-8620

Online ISSN 2345-6922

## Investigation of Contamination Potential in the Area of Mazraeh Ahar Copper Mine and Determination of Their Origin

**Document Type**  
Research Paper

Ata allah Nadiri<sup>1\*</sup>, Zahra Azari Oskoie<sup>1</sup>, Mohamadreza Hosseinzadeh<sup>1</sup>, Reza Fadaie<sup>2</sup>, Siavosh Hatamzadeh<sup>3</sup>

**Received**  
October 7, 2021  
**Accepted**  
December 21, 2021

1 Department of Earth Sciences, Faculty of Natural Sciences, University of Tabriz,, Tabriz, Iran

2 Department of Environmental Engineering, Faculty of Agriculture, Islamic Azad University, Tabriz branch, Tabriz, Iran

3 Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz,, Tabriz, Iran and Managing Director of Mazraeh Copper Mine, Ahar, Iran

DOI: [10.22059/JES.2022.333150.1008243](https://doi.org/10.22059/JES.2022.333150.1008243)

DOR: [20.1001.1.10258620.1400.47.4.5.7](https://doi.org/20.1001.1.10258620.1400.47.4.5.7)

### Abstract

The present research was conducted to investigate the possible resource of contamination from trace elements and to determine the hydrochemical properties of water resources in the area of the Mazraeh copper mine. The monthly sampling from water sources in the study area was performed to achieve the objectives of the research. Measured parameters included pH, electrical conductivity, major and minor ions, and trace elements. The results of the chemical analysis of elements showed an excessive concentration of elements of cadmium, lead, and cobalt, and also Piper and Stiff diagrams showed the existence of two types of bicarbonate and sulfate water in the area, which was under the formations and geological conditions of the area. Findings from factor analysis also showed 4-factor groups effective in the quality of water resources in the Mazraeh copper mine area. The second and the third factors are geogenic and the first and the fourth factors are affected by both anthropogenic and geogenic factors. In general, the majority of trace elements in water resources are affected by formations and water-rock interactions. The order of clustering method was used to classify the hydrochemical data. The EC  $\square$  sulfate and calcium in the first cluster was more than the second cluster, which indicates the dissolution of sulfide minerals in the area.

**Keywords:** Contamination of water resources, Trace elements, Mazraeh Ahar copper mine, Multivariate statistics.

## Introduction

Investigating contaminations of a region is one of the most significant and basic issues in studying water resources quality. Thus, the contamination must be determined, prior to using any surface or groundwater resources for industry, agriculture and drinking demands. It is essential to ensure if any contamination including trace elements exists in water courses. The trace elements term refers to a general class of elements that exist in low concentration in the environment and their concentrations exceeds the WHO standard permitted for drinking, they could pose risks. This contamination could be exist in aquatic, sedimentary media or animal or plant tissues. These elements cause a major part of the contaminations in nature and analyzing them in the media provide a proper criterion to evaluate quality of people's lives and their health. Trace elements could be classified into two main categories: the first include elements like zinc, copper, chromium, nickel, cobalt etc. which are necessary in very little amounts for a healthy life of living creatures; however, the second group are elements such as mercury, lead and arsenic which could be extremely harmful for living creatures even in the slightest amounts. This harmfulness comes from the sustainable nature they have for they do not disappear easily and concentrate in animal and plant tissues which later on causes problems for the ecosystem and human health. The origin of these elements could be either geogenic or anthropogenic. The origin of geogenic element is the earth's crust exposed through weathering, corrosion or volcano eruptions and its anthropogenic origin could be from industrial, agricultural and mining activities. Contamination emissions in mines are mainly the result of mining and processing.

## Materials and Methods

### Case study

Study area covered the area of Mazraeh Copper Mine in the north of East Azerbaijan province of Iran on southern altitudes of Mogan Plain. It is a mountainous region surrounded by Ahar in the south, Varzeghan in the west and Kaleibar, Arasbaran Mountains and Mogan Plains in the north. Its northwestern part reaches Sungun copper mine. Study area is part of structural unit Alborz-Azerbaijan. The oldest geological units in study area refers to the Cretaceous era and the rocks forming this unit are Marnie sandstones and limestone.

### Sampling and Hydrochemical Analysis

In the present study, 16 samples were collected monthly on average from surface and groundwater resources of the Mazraeh Copper Mine. These samples included eight water samples from piezometers, one sample from tailing dam, one sample from the overflow of the tailing dam, one from the well of the nearest village to the mine and the remaining from springs in the region.

From the point of view of hydrochemistry, nonorganic constituents of water resources could be classified into three classes of major elements, minor elements and trace elements. Some 290 water samples collected were poured into separate polyethylene bottles to measure their composition of major, minor and trace elements along with their chemical parameters. In order to prevent sedimentation of trace elements, about 2 cc of 65% Nitric Acid was added to the samples. The pH and electric conductivity variables were measured in site. On the other hand, various techniques were applied to measure major, minor and trace elements; however, cation-anion balance calculation was utilized to validate results from analysis of major elements.

## Discussion of Results

### Hydrochemistry

The results of water sample analysis show the pH level of samples ranged from 6.69 to 7.99 which indicates a water with neutral characteristics. Electric conductivity varied between 254 and 1774  $\mu\text{S}/\text{cm}$  which was clearly above standard rate of 1000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  for drinking in some samples. Higher

concentration of major cations and anions based on their means went down from Potassium, Magnesium, Sodium and Calcium for cations and Sulfate and Bicarbonate for Anions. Concentration of fluoride in none of these samples was above standard level for drinking. Results for analysis of trace elements revealed that for some samples, concentration of elements like Cadmium, Lead and Cobalt exceeded WHO standard Level.

### **Piper Diagram**

Considering the position of samples from the region in the Piper Diagram, it could be concluded that water resources in the region were of two hydrochemical types: (1) Magnesium, Sulfate and Chloride and (2) Calcium, Bicarbonate and Sulfate. Most of the samples however were classified in the second class with Calcium, Bicarbonate and Sulfate which concord with the geological formation of the region.

### **Stiff Diagram**

According to Stiff Diagram, two origins are detected for the waters in the study area. The dominant type of the samples has Carbonated Calcium type which concord with geological formations of the region; however, some samples were a sulfated type which is a proof for the presence of Sulfide minerals like Pyrite and Chalcopyrite in this region.

### **Multivariate Statistical Models**

#### **Factor Analysis**

According to the results of factor analysis, all four factors were then investigated to analyze and interpret them in study area. effective variables on the first factor include Calcium, Magnesium, Sulfate, Nickel, Bromine and EC which is a sign of effect of solvency of sulfide minerals of the region in surface and underground waters and solution of minerals of existing minerals in these formations. Besides, due to the impact electric conductivity has on this factor, it is the most important reason behind its salinity. Concomitance of Nickel as a trace element with major mineralizers of the region in the first factor proof its natural origin. The second factor included Bicarbonate, Mercury, Manganese, Iron, Chromium and Cadmium. The presence of Bicarbonate shows it has a rainwater type. Moreover, presence of trace elements like Iron and Manganese are indicated that weathering of rocks and minerals containing the same elements. The third factor includes Sodium, Potassium, Magnesium, Lead, Chloride, Fluoride and Nitrate. Finally, the fourth factor includes Cobalt, Copper, Zinc and pH with a negative loading bar. Negative loading bar for pH demonstrates lack of effect of increase in pH in hydrochemistry of the region which in turn proves increased solubility of elements and particularly cations with the decrease in pH level.

#### **Cluster Analysis**

Most of the samples taken from water resources in case study were placed in the first cluster. The samples in this cluster were divided into subgroups for some of the samples had some similarities in some of their parameters and in other cases like concentration of trace elements they were different. The first cluster included most of the samples taken. The second sample however, consisted of all the piezometers in the region. The rate of EC of the Sulfate and Calcium in the first cluster was much higher than the second cluster which demonstrates the effect of solution of Sulfide minerals like Pyrite and Chalcopyrite in this region. On the other hand, the amount of Zinc and Iron elements in the second cluster was much higher than the first cluster which could be attributed to penetration of these elements from piezometer tubes to the water inside them.

**Conclusion**

According to the findings observed in Stiff and Piper diagrams designed for water samples taken from the region, water type is mainly divided into the sulfated and bicarbonate types which reveal the origin of waters in the region is based on its geological formation. The results from chemical analysis and measurements of some 290 water samples demonstrated that the rate of some trace elements like Cadmium, Lead and Cobalt exceeded WHO permitted level of drinking. In this study, probable origin of some of the trace elements were detected using multivariate statistics. Findings of factor analysis proved four of the factors to be effective on the quality of the water resources in the region of Mazraeh Copper Mines of Ahar. The second and third factors were geogenic; yet, the first and fourth factors were a combination of geogenic and anthropogenic and the result of the presence of Bromine, Zinc and Nitrate. In general, most of the trace elements found in water resources are the outcome of geological formations and the water-rock Interaction. Hierarchical clustering put water samples in two groups. The amount of EC of Sulfate and Calcium in the first cluster as much higher than the second cluster which was a proof to the effect of solvency of Sulfide minerals like Pyrite and Chalcopyrite in this region. The amount of Zinc and Iron in the second cluster was much higher in the second cluster compared to the first one.

## بررسی پتانسیل آلودگی در محدوده معدن مس مزرعه اهر و تعیین منشأ آن‌ها

عطاله ندیری<sup>۱\*</sup>، زهرا آذری اسکویی<sup>۱</sup>، محمدرضا حسین‌زاده<sup>۱</sup>،  
رضا فدایی دیزناب<sup>۲</sup>، سیاوش حاتم‌زاده<sup>۳</sup>

۱ گروه علوم زمین، دانشکده علوم طبیعی، دانشگاه تبریز، ایران

۲ گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده کشاورزی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تبریز، تبریز، ایران

۳ گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، مدیرعامل معدن مس مزرعه اهر، اهر، ایران

تاریخ وصول مقاله: ۱۴۰۰/۷/۱۵

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۴۰۰/۹/۳۰

### چکیده

پژوهش حاضر به‌منظور بررسی منشأ احتمالی آلودگی حاصل از عناصر کمیاب و تعیین ویژگی‌های هیدروژئوشیمیایی منابع آب موجود در محدوده معدن مس مزرعه اهر انجام شد. به‌منظور دستیابی به اهداف پژوهش در منطقه مورد مطالعه، اقدام به نمونه‌برداری ماهانه از منابع آب منطقه گردید. پارامترهای اندازه‌گیری شده شامل pH، هدایت الکتریکی، عناصر اصلی، فرعی و کمیاب بود. نتایج حاصل از تجزیه شیمیایی عناصر، غلظت بیش‌ازحد مجاز شرب عناصر کادمیم، سرب و کبالت را نشان داد و همچنین نمودارهای پایپر و استیف وجود دو تیپ بیکربناته و سولفات‌ها را نشان داد که مطابق با سازندها و شرایط زمین‌شناسی منطقه بود. یافته‌های حاصل از آنالیزهای آماری چند متغیره تحلیل عاملی نیز ۴ گروه عاملی را در کیفیت منابع آب منطقه معدن مس مزرعه اهر مؤثر نشان دادند. عامل دوم و سوم زمین‌زاد و عامل اول و چهارم متأثر از هر دو عامل زمین‌زاد و انسان‌زاد است. به‌طور کل اکثریت عناصر کمیاب موجود در منابع آبی متأثر از سازندها و اندرکنش آب-سنگ است. برای دسته‌بندی داده‌های هیدروژئوشیمیایی از روش خوشه‌بندی مرتبه‌ای استفاده شد. میزان EC سولفات و کلسیم در خوشه اول بسیار بیشتر از خوشه دوم بود که نشان از انحلال کانی‌های سولفیدی منطقه است.

### کلیدواژه

آلودگی منابع آب، فلزات کمیاب، معدن مس مزرعه، آمار چندمتغیره

### سرآغاز

اصطلاح عناصر کمیاب به‌طور کلی به عناصری اشاره می‌کند که با غلظت‌های کمی در محیط حضور دارند و در غلظت‌های بالاتر از حد مجاز استاندارد شرب می‌توانند خطرناک باشند (Hossain et al., 2021). این محیط می‌تواند شامل محیط آب، محیط رسوب، و بافت جانوری یا گیاهی باشد (Rubalingeswari et al., 2021). این عناصر بخش عمده‌ی آلودگی‌های موجود در طبیعت را سبب می‌شوند و تجزیه و تحلیل دقیق این عناصر در محیط یک معیار مناسب

بررسی کیفیت منابع آب در یک منطقه، یکی از مهم‌ترین و اساسی‌ترین مسائل در مطالعه آلودگی‌های موجود در یک منطقه است؛ بنابراین بهتر است قبل از استفاده از منابع آب موجود، چه سطحی و چه زیرزمینی در هر زمینه‌ای اعم از صنعت، کشاورزی، شرب و ... از وجود یا عدم وجود مواد آلاینده همچون عناصر کمیاب اطمینان حاصل کرد.

عناصر کمیاب یک مشکل جهانی است که صنعت معدن با آن روبرو است و از این رو مطالعه آثار معدن از جنبه محیط زیست بسیار ارزشمند است.

یکی از وظایف استراتژیک در حوزه منابع آب، ارائه اطلاعات شیمیایی به طریقی است که بتوان آن‌ها را به صورت بصری مورد بازسازی قرارداد (Freeze and Cherry, 1979). در ارزیابی ترکیب شیمیایی آب‌های زیرزمینی رخساره‌های هیدروژئوشیمیایی جهت توصیف تفاوت‌ها و گرفتن اطلاعات دقیق مورد استفاده قرار می‌گیرد (Fetter et al., 1999)؛ و همچنین روش‌های آماری چند متغیره یکی از روش‌های دقیق بررسی کیفیت منابع آب است و امروزه به طور گسترده در تحلیل‌های هیدروژئوشیمیایی برای نشان دادن منشأ آلودگی استفاده می‌شود. از جمله روش‌های آماری چند متغیره می‌توان به تحلیل خوشه‌ای و تحلیل عاملی اشاره نمود که برای تجزیه و تحلیل کیفیت منابع آب از آن استفاده می‌شود (Yetis and Akyuz, 2021). در طی پژوهشی، Riahی و Seifi (2020) به پهنه‌بندی و ارزیابی عدم قطعیت ریسک آلودگی‌های فلزات کمیاب موجود در منابع آب سطحی در معدن مس سرچشمه پرداختند که بنابر نتیجه، آلودگی عناصر کمیاب در منابع آب محدوده معدن سبب نفوذ این آلاینده‌ها به منابع آب زیرزمینی دشت رفسنجان شده بود. پیش‌تر، بسیاری از مطالعات، بر آلودگی عناصر کمیاب و خطرات زیست‌محیطی ناشی از عملیات معدنکاری در مقیاس بزرگ تأکید داشتند (Ogunkunle and Fatoba, 2014)؛ برای مثال Tepanosyan و همکاران (2018) دریافتند که بزرگ‌ترین منطقه معدنی مس-مولیبدن در ارمنستان سطوح بالایی از آلودگی خاک را ایجاد می‌کند و خطر سرطان انسان را افزایش می‌دهد. همچنین در مقیاس کوچک‌تر Kamunda و همکاران (2016) گزارش دادند در محدوده معدن طلا و یوآترسرنند<sup>1</sup> در آفریقای جنوبی، فلزات کمیابی مانند مس، روی، کادمیوم و جیوه با عوامل انسانی در اثر فعالیت‌های معدنی مرتبط هستند؛ در حالی که عناصر

برای ارزیابی کیفیت زندگی مردم و سلامت آن‌ها است (Azli et al., 2021). عناصر کمیاب به دودسته تقسیم می‌شوند؛ دسته اول، شامل عناصری مانند روی، مس، کروم، نیکل و کبالت و... است که مقدار کم این عناصر برای زندگی سالم موجودات زنده ضروری است (Guascito et al., 2008; Hossain et al., 2021; Hossain and Patra, 2020). دسته دوم شامل عناصری مانند جیوه، سرب و آرسنیک است، که حتی مقدار بسیار کم این عناصر نیز برای موجودات زنده مضر است (Guo et al., 2017; Li et al., 2018; Liu and Huang, 2014). این مضر بودن به دلیل سمی بودن و طبیعت پایدار این عناصر است که از بین نمی‌روند و در درون بافت‌های گیاهی و جانوری تجمع پیدا می‌کند و تأثیر منفی بر سیستم اکولوژیک و سلامت انسان دارند (Censi et al., 2006; Fu and Wang, 2011; Vallee and Ulmer, 1972). منشأ این عناصر می‌تواند زمین‌زاد یا انسان‌زاد باشد. منشأ زمین‌زاد این عناصر، پوسته‌ی زمین است که در اثر هوازدگی و فرسایش یا فوران آتشفشان به وجود آمده‌اند و منشأ انسان‌زاد نیز می‌تواند ناشی از فعالیت‌های صنعتی، کشاورزی و معدنکاری باشد (Siegel, 2002). انتشار آلودگی در معادن عمدتاً مربوط به دو مرحله استخراج و فرآوری است که میزان آلاینده‌ی مرحله استخراج بسیار بیشتر از مرحله فرآوری است (Mirakovski et al., 2011). استخراج معدن به یکی از عوامل اصلی در چرخه جهانی بیوژئوشیمیایی عناصر بالقوه سمی تبدیل شده است؛ از این رو یکی از فعالیت‌های انسانی با بیشترین تأثیر منفی بر محیط‌زیست محسوب می‌شود (Montalván, 2021). البته مقیاس معدن با میزان آلودگی که معدن تولید می‌کند، رابطه مستقیم دارد (Zharan, 2016). آلودگی آب در معادن به سبب مواردی نظیر دوغاب‌های متحرک در نتیجه فرایند استخراج، نشت سوخت و روغن ماشین‌آلات معدنی، شسته شدن آلاینده توسط آب باران و انتقال به مناطق دیگر و آب‌های زیرزمینی و تخلیه فاضلاب معدن است (Vishwakarma et al., 2021). آلودگی با

نمودار پایپر و استیف از نرم افزار AqQa و از روش‌های آماری چند متغیره نظیر تحلیل عاملی و تحلیل خوشه‌ای برای ارزیابی منشأ عناصر کمیاب از برنامه SPSS 16.0 استفاده گردید.

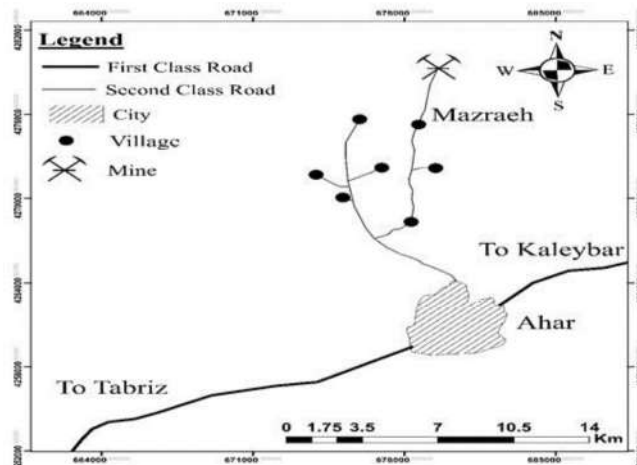
## مواد و روش‌ها

### منطقه مورد مطالعه

معدن مس مزرعه در ۵ کیلومتری روستای مزرعه، ۲۰ کیلومتری شهرستان اهر و ۱۲۰ کیلومتری شهر تبریز (طول جغرافیایی ۴۷ درجه و ۴ دقیقه و عرض جغرافیایی ۳۸ درجه و ۳۹ دقیقه) واقع شده است. محدوده مورد مطالعه شامل محدوده کارخانه تغلیظ مس مزرعه است که در شمال آذربایجان شرقی در ارتفاعات جنوبی دشت مغان قرار گرفته است. این محدوده منطقه‌ای کوهستانی است که از جنوب به دشت اهر، از غرب به ورزقان و از شمال به کلیبر و ارتفاعات ارسباران و دشت مغان محدود شده و از سمت شمال غرب به معدن مس سونگون منتهی می‌گردد و حداکثر ارتفاع توپوگرافی منطقه در قله شیور (۲۶۳۱ متر) در بخش غرب محدوده مورد مطالعه است. نزدیک‌ترین و مناسب‌ترین راه ارتباطی به منطقه از مسیر جاده آسفالت‌ه اهر به روستای مزرعه و جاده معدن مس مزرعه به طول تقریبی ۱۸ کیلومتر است (شکل ۱).

کمیاب سلنیوم، سرب و آرسنیک هم منشأ زمین‌زاد و هم منشأ انسان‌زاد دارند. همچنین Lu و همکاران (۲۰۱۹) با مطالعه آب و خاک محدوده معدن متروکه اسفالریت در نزدیکی کوه‌های یانشان<sup>۲</sup> در چین، با استفاده از ماتریس همبستگی و تحلیل عاملی به این نتیجه رسیدند که میزان عناصر کمیاب فلزی با افزایش فاصله از معدن کاهش می‌یابد؛ و آلودگی موجود در محدوده معدن حاصل از باطله‌ها و شیرابه‌های ناشی از سد باطله است. در پژوهشی دیگر Nadiri و همکاران (۲۰۱۳) از آنالیز خوشه‌ای و تحلیل عاملی برای بررسی هیدروژئوشیمیایی آبخوان دشت تسوج بهره جستند. در تحقیق یادشده سه فاکتور کنترل‌کننده کیفیت آب زیرزمینی دشت تسوج مشخص شد که عامل اول و دوم زمین‌زاد و عامل سوم انسان‌زاد معرفی شد.

معدن مزرعه یکی از معادن مس در کشور ایران است. روزانه مقدار زیاد آب برای تغلیظ مس از طریق شناورسازی استفاده می‌کند که به همراه سایر مواد آلاینده به سمت سد باطله هدایت می‌شود (بی‌نام، ۱۳۹۹)؛ از این رو بررسی عوامل مؤثر بر تکامل هیدروشیمی و کیفیت منابع آب سطحی و زیرزمینی و بررسی ارتباط بین عناصر و آلاینده‌های موجود و تأثیر آن بر کیفیت منابع آب و از همه مهم‌تر منشأ این عناصر و ارتباط آن‌ها با معدن کاری و سد باطله امری ضروری است. در این پژوهش، برای بررسی هیدروشیمی منابع آب منطقه از روش‌های ترسیمی از جمله

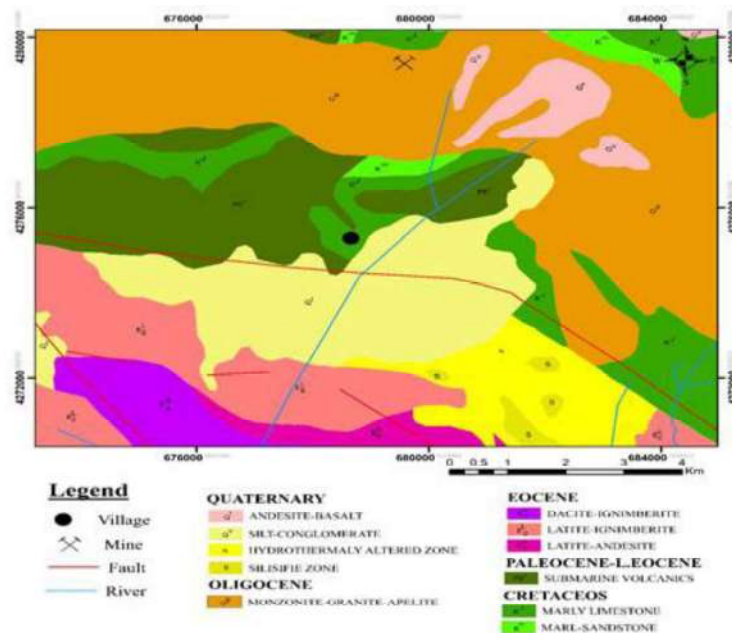


شکل ۱. موقعیت معدن مس مزرعه و راه دسترسی به آن

### زمین شناسی عمومی منطقه

از لحاظ زمین شناسی منطقه مورد مطالعه بخشی از واحد ساختاری البرز- آذربایجان به حساب می آید. شکل ۲ نقشه زمین شناسی محدوده منطقه مورد مطالعه را نشان می دهد. قدیمی ترین واحدهای زمین شناسی در منطقه مورد مطالعه مربوط به کرتاسه است. سنگ های تشکیل دهنده این واحدها شامل ماسه سنگ مارنی و آهک است. سنگ های مربوط به پالئوسن- ائوسن که ماهیت ولکانیکی متوسط تا اسیدی داشته و همچنین بخش محدودی از منطقه با رسوبات مارنی- کربناتی و ماسه سنگی پوشیده شده است. در زمان ائوسن نیز ولکانیسم گسترش یافته و سنگ های

لاتیت، آندزیت و داسیت با بافت ایگمبیریتی در منطقه گسترش یافته است. در زمان الیگوسن محیط اقیانوسی به دریای کم عمق و قاره ای و نیمه قاره ای تغییر کرد؛ توده های آذرین که به سطح زمین نرسیده اند؛ توده های ساب ولکانیکی مونزیتی و گرانیتی به وجود آمده است. قسمت های جنوبی منطقه با آتش فشان ها و گدازه های جاری شده و آذر آوری های پراکنده شده از دهانه آنها در کوتاه ترن مشخص شده است؛ و گدازه های آندزیت و بازالتی در منطقه مشاهده می شود. رسوبات سیلتی و کنگلومرایی را می توان به آخرین مراحل ولکانیسم موجود در منطقه ربط داد (جعفری، ۱۳۹۷).



شکل ۲. نقشه زمین شناسی منطقه مورد مطالعه (Lescuyer et al., 1978)

متغیر است و در بعضی مناطق به ۵۰ متر نیز می رسد و با افزایش عمق بر ضخامت آن افزوده می شود. زون بندی در طول و عرض اسکارن متغیر بوده و به رنگ های قهوه ای، خاکستری تا سبز روی زمین مشاهده می شود. کانی های اصلی تشکیل دهنده اسکارن مزرعه عبارتند از: گرونا، مگنتیت، اپیدوت، کلسیت، کالکوپیریت، هماتیت، پیروکسن و پیریت. از اختصاصات مهم و جالب گرونا های اسکارن

ذخیره معدن مس مزرعه اهر از نوع شاخص اسکارن آهن و مس است. بیرون زدگی اسکارن مزرعه در شیب جنوبی سلسله کوه های شیور داغ که بخشی از سازند قره داغ می باشد، قابل رؤیت است. اسکارن مزبور در شمال همبری توده نفوذی گرانودیوریتی الیگوسن با آهک های کرتاسه به وجود آمده و دارای کنتاکت مشخص با سنگ های اطراف خود است. ضخامت آنها از ۲ تا ۲۵ متر

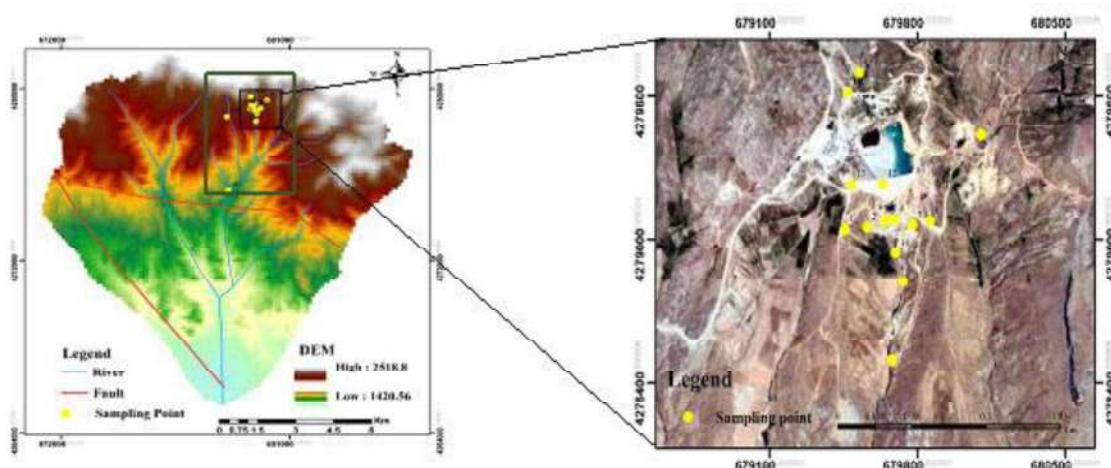


هیدروشیمیایی مواد تشکیل دهنده غیرآلی منابع آبی را می‌توان در سه دسته کلی عناصر اصلی، فرعی و کمیاب دسته‌بندی کرد (Davis and DeWiest, 1966; ندیری و همکاران، ۱۳۹۰). حدود ۲۹۰ نمونه آب اخذ شده جهت اندازه‌گیری عناصر اصلی، فرعی، کمیاب و پارامترهای شیمیایی در ظرف‌های جداگانه پلی‌اتیلنی جمع‌آوری شدند؛ که برای ممانعت از ته‌نشست عناصر کمیاب، حدود ۲ سی‌سی اسید نیتریک ۶۵٪ به نمونه‌ها اضافه شد. پارامترهای pH و هدایت الکتریکی (EC) هم‌زمان با نمونه‌برداری اندازه‌گیری شد. روش مورداستفاده در اندازه‌گیری عناصر اصلی فرعی و کمیاب متفاوت بوده است که در جدول ۱ آورده شده است. برای صحت سنجی نتایج آنالیز عناصر اصلی از محاسبه بالانس یونی کاتیون- آنیون بررسی شد. درصد خطای بالانس یونی برای تمامی نمونه‌های آنالیز شده در محدوده مجاز ۱۰٪-۵٪ است.

مزرعه این است که اغلب ناهمسان همراه با زون بندی و دارای ماکل و دو شکستی می‌باشند. وجود این دو نوع گرونا در این محدوده دلیل بر دو محیط فیزیکوشیمیایی مختلف در مراحل تشکیل گرونا است (ملایی و همکاران، ۱۳۷۷).

### نمونه‌برداری و تجزیه هیدروژئوشیمیایی

به‌طورکلی در این پژوهش، از فروردین ۱۳۹۹ تا مردادماه ۱۴۰۰ به‌طور میانگین حدود ۱۶ نمونه آب (به‌طورکلی ۲۹۰ نمونه) به‌طور ماهانه از منابع آب سطحی و زیرسطحی محدوده معدن مس مزرعه اخذ گردید؛ در شکل ۳ نقاط نمونه‌برداری مشاهده می‌شود، نمونه‌های اخذ شده، شامل ۸ نمونه آب از پیزومترهای حفر شده در محدوده، ۱ نمونه از سد باطله، ۱ نمونه از سرریز سد باطله، ۱ نمونه از آب چاه نزدیک‌ترین روستا به معدن و مابقی از چشمه‌های موجود در منطقه است. از روش‌های استاندارد نمونه‌برداری EPA استفاده شده است (Sundaram et al., 2009). از نظر



شکل ۳. موقعیت نمونه‌های برداشت شده در محدوده مطالعاتی

(کادر سبزرنگ محدوده مورد مطالعه و کادر سیاه‌رنگ به دلیل همپوشانی نقطه‌ها به علت کاهش مقیاس رسم گردیده است.)

استیف و ...) معمولاً برای تفسیر فرآیندهای هیدروژئوشیمیایی استفاده می‌شوند (Piper, 1944; Stiff, 1951). از نمودار پایپر می‌توان برای تعیین تیپ آب، انحلال یا

برای بررسی پتانسیل آلودگی و تعیین منشأ آن از روش‌های گرافیکی و روش‌های آماری چندمتغیره استفاده می‌شود. روش‌های گرافیکی (به‌عنوان مثال، نمودار پایپر

چرخشی واریماکس برای متمایز نمودن متغیرهایی با بار عاملی زیاد (نزدیک به ۱ تا -۱) از متغیرهایی با بارهای عاملی کم (نزدیک به ۰) اتخاذ شده است. از تحلیل خوشه‌ای برای طبقه‌بندی مجموعه داده‌های بزرگ بر اساس شباهت‌های خوشه‌ها استفاده قرار می‌شود (Li et al., 2019; Wu et al., 2014). هر خوشه نشان‌دهنده تعامل و ارتباط متغیرها با یکدیگر است (Huang et al., 2010; Nair et al., 2015). در این قسمت از مطالعه برای بررسی و دسته‌بندی داده‌های هیدروژئوشیمیایی از روش خوشه‌بندی مرتبه‌ای استفاده شده است. در به‌کارگیری خوشه‌بندی مرتبه‌ای از روش Ward's method برای اندازه‌گیری تفاوت بین گروه‌ها استفاده شده است. در این روش از روی محاسبه مجموع مربعات تفاضل گروه‌ها، خوشه‌بندی مرتبه‌ای انجام شده و در نهایت نتایج آنالیز به صورت نمودار گرافیکی درختی به دست آمده است. از مزایای روش آنالیز خوشه‌ای مرتبه‌ای این است که در این روش یک نمونه به تنهایی می‌تواند تشکیل یک خوشه را بدهد. آنالیز خوشه‌ای سلسله مراتبی، توانایی نشان دادن تأثیر غلظت یون‌ها در طبقه‌بندی نمونه‌ها را داراست درحالی‌که روش‌های گرافیکی از این توانایی برخوردار نیستند. به‌طور کلی روش‌های آماری چندمتغیره کامل‌کننده‌ی روش‌های گرافیکی هستند. آن‌ها می‌توانند داده‌های شیمیایی و غیر شیمیایی را به هم مرتبط کنند، متغیرهای شیمیایی و فیزیکی بیشتری (مانند pH، EC و دما و ...) را ترکیب کنند و روابط بین متغیرها و نمونه‌ها را شناسایی کنند (Dalton and Upchurch, 1978; Matalas and Reihner, 1967).

## بحث و نتیجه‌گیری

### هیدروشیمی

جدول ۱ خلاصه آماری نتایج حاصل از اندازه‌گیری‌ها و تجزیه شیمیایی نمونه‌ها را نشان می‌دهد. با توجه به نتایج آنالیزهای انجام‌شده، مقادیر pH نمونه‌ها بین ۶/۶۹ تا ۷/۹۹ (با مقدار میانه ۷/۴۶) که نشانگر آب با ویژگی‌های خنثی

رسوب‌گذاری، اختلاط بین دو نوع آب و تبادل یونی استفاده کرد. رخساره‌های هیدروژئوشیمیایی تعیین‌کننده توده‌های آبی با ماهیت هیدروژئوشیمیایی متفاوت بوده و جهت توصیف تفاوت‌ها در ترکیب شیمیایی آب مورد استفاده قرار می‌گیرند (Pang et al., 2021).

یکی از روش‌های بررسی کیفیت شیمیایی منابع آب، بررسی تیپ و رخساره آن‌هاست. نمودار استیف یکی از روش‌های سریع تعیین تیپ آب است. با رسم نمودار استیف علاوه بر تشخیص سریع تیپ آب، با توجه به پلی‌گون‌ها (اندازه و شباهت) می‌توان به منشأ نمونه‌های آبی پی برد (Madlala et al., 2021). روش‌های گرافیکی برای تفسیر فرآیندهای هیدروژئوشیمیایی استفاده می‌شوند، اما محدودیت‌های متعددی دارند زیرا نمی‌توان از آن‌ها برای تجزیه و تحلیل گونه‌های شیمیایی خنثی (مانند SiO<sub>2</sub> و NO<sub>3</sub> و ...) و داده‌های غیر شیمیایی (مانند دما pH و ...) استفاده کرد (Voudouris et al., 1997). از این رو از روش‌های آماری چندمتغیره (به‌عنوان مثال، تجزیه و تحلیل عاملی و تجزیه و تحلیل خوشه‌بندی) استفاده می‌شود. این روش‌ها قادر به تکمیل محدودیت‌های روش‌های گرافیکی برای تفسیر فرآیند هیدروژئوشیمیایی هستند (Johnson, 1992; Cloutier et al., 2008). تجزیه و تحلیل آماری چندمتغیره قادر به توضیح همبستگی بین تعداد زیادی از متغیرها و کاهش تعداد متغیرها به تعداد کمی از عوامل، بدون از دست دادن اطلاعات ضروری است (Wiley and Jackson, 1991). تجزیه و تحلیل آماری چند متغیره را می‌توان برای ساده‌سازی و سازمان‌دهی تعداد زیادی از متغیرها برای به دست آوردن ارتباط معنادار بین داده‌ها استفاده کرد (Laaksoharju et al., 1999). تحلیل عاملی یک روش متداول در مطالعات کیفیت آب است که هدف آن ساده کردن روابط پیچیده و مختلف در بین متغیرهای در دسترس است (Ismail et al., 2020). انطباق مثبت و منفی زیاد بین متغیرها و عامل‌ها بر اساس بارهای عاملی زیاد به‌طور نسبی نزدیک به ۱ یا -۱ است. علاوه بر این روش

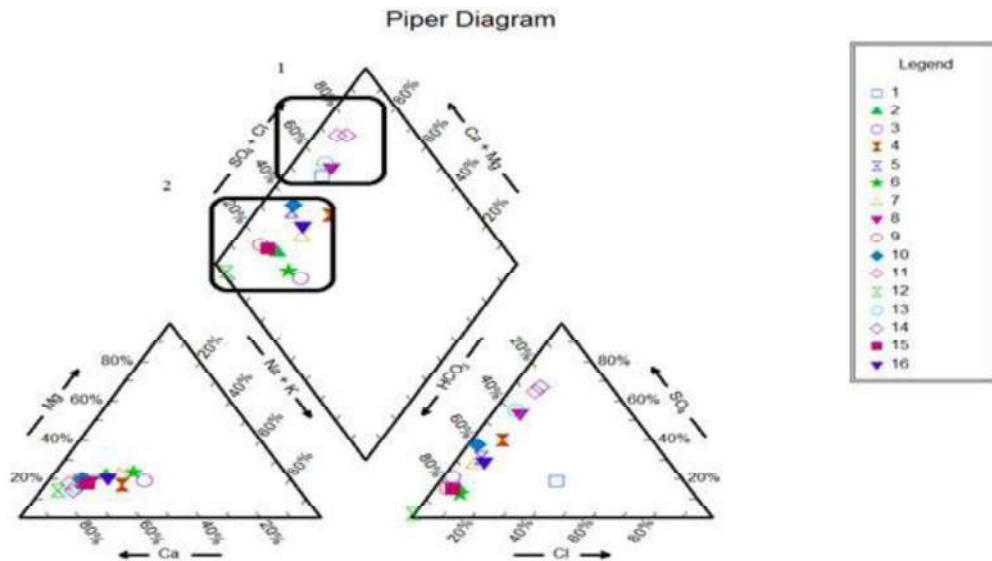
جدول ۱. توصیف آماری نتایج آنالیز هیدروژنوشیمیایی نمونه‌های برداشت‌شده از محدوده معدن مزرعه

پارامتر	کمترین	میانگین	بیشترین	انحراف معیار	حد استاندارد شرب (WHO, 2017)	روش اندازه‌گیری	دقت اندازه‌گیری دستگاه	
Cd(μg/l)	۳/۱۹	۶/۱۸	۸/۴۰	۳۴/۹۲	۷/۵۵	۳	اسپکتوفتومتری- دستگاه NOvaAA400	۱ μg/l
Cr(μg/l)	۰/۰۰	۱/۵۱	۳/۸۱	۲۵/۲۶	۶/۲۹	۵	اسپکتوفتومتری- دستگاه NOvaAA400	۱ μg/l
Fe(μg/l)	۴۳	۷/۴۹	۸/۳۷	۴۱۹۲/۶۸	۱	۳۰۰	اسپکتوفتومتری- دستگاه NOvaAA400	۱ μg/l
Pb(μg/l)	۳۷/۲	۶۳/۶۵	۶۹/۷۶	۱۶۲/۷۵	۲/۸۷	۱۰	اسپکتوفتومتری- دستگاه NOvaAA400	۱ μg/l
Ni(μg/l)	۹/۲۸	۱۷/۰۳	۱۹/۸۷	۳۸/۷۹	۸/۸۶	۷۰	اسپکتوفتومتری- دستگاه NOvaAA400	۱ μg/l
Co(μg/l)	۱۳/۵۵	۲۵/۸۷	۵۱/۲۹	۳۱۸/۲۸	۷/۴۹	۱۰	اسپکتوفتومتری- دستگاه NOvaAA400	۱ μg/l
Mn(μg/l)	۱۵/۴۱	۷۵/۱۰	۱/۲۰	۳۰۶/۲۶	۱/۰۲	۴۰۰	اسپکتوفتومتری- دستگاه NOvaAA400	۱ μg/l
Cu(μg/l)	۵/۸۱	۳/۱۹	۴/۳۲	۱۳۴۸/۷۵	۴/۷۵	۲۰۰۰	اسپکتوفتومتری- دستگاه NOvaAA400	۱ μg/l
Zn(μg/l)	۴۳/۸۶	۱/۸۳	۳/۲۵	۹۳۸۳/۲۲	۳/۴۸	۳۰۰۰	اسپکتوفتومتری- دستگاه NOvaAA400	۱ μg/l
Hg(μg/l)	۰/۰۱	۰/۵۳	۰/۷۹	۳/۳۸	۰/۸۵	۱	-ICp-MS دستگاه Perkin Elmer AAAnalyst-300-800	۱ μg/l
Mg <sup>2+</sup> (mg/l)	۶/۵	۱۳/۰۷	۱۴/۹۸	۲۴/۹۴	۵/۳۳	۳۰	یون کروماتوگرافی- دستگاه 930Compact Flex	۱ mg/l
Ca <sup>2+</sup> (mg/l)	۴۱/۵۲	۷۵/۸۸	۹۴/۰۴	۲۱۹/۵۲	۵/۲۵	۳۰۰	یون کروماتوگرافی- دستگاه 930Compact Flex	۱ mg/l
K <sup>+</sup> (mg/l)	۰/۶۲	۳/۷۹	۵/۰۵	۱۹/۰۷	۴/۷۱	۱۲	یون کروماتوگرافی- دستگاه 930Compact Flex	۱ mg/l
Na <sup>+</sup> (mg/l)	۴/۸۲	۱۹/۹۲	۲۱/۸۱	۴۷/۱۷	۱/۱۶	۲۰۰	یون کروماتوگرافی- دستگاه 930Compact Flex	۱ mg/l
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)	۲/۴۷	۷۷/۹۹	۱۲۰	۴۱۹/۷۸	۱/۲۰	۲۵۰	یون کروماتوگرافی- دستگاه 930Compact Flex	۱ mg/l
Br <sup>-</sup> (mg/l)	۰/۰۰	۰/۰۷	۳/۳۱	۱۵/۸۴	۵/۶۰	۰/۱	یون کروماتوگرافی- دستگاه 930Compact Flex	۱ mg/l
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	۰/۱۷	۱۴/۳۳۵	۱۸/۶۱۳۶	۵۹/۴	۱/۶۲	۵۰	یون کروماتوگرافی- دستگاه 930Compact Flex	۱ mg/l
Cl <sup>-</sup> (mg/l)	۰/۰۰	۱۸	۲۱/۹۹۵	۶۰/۳۹	۱/۶۰	۲۵۰	یون کروماتوگرافی- دستگاه 930Compact Flex	۱ mg/l
F <sup>-</sup> (mg/l)	۰/۰۹	۰/۲۸۵	۰/۳۵	۰/۷	۰/۱۷	۱/۵	یون کروماتوگرافی- دستگاه 930Compact Flex	۱ mg/l
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	۱۱۲	۱۶۵/۶۷	۲۳۰/۷۵	۵۰۰	۴/۲۲	-	تیتراسیون-تیتراسنج	۱ mg/l
pH	۶/۶۹	۷/۴۶	۷/۴۰	۷/۹۹	۰/۳۵	-۸/۵ ۶/۵	pH متر 86502-AZ	۰/۰۱
EC(μS/Cm)	۲۵۴	۵/۴۶	۷/۰۵	۱۷۷۴	۴/۵۷	۱۰۰۰	متر- EC 86503-AZ	۱ μS/Cm

### نمودار پایپر

در شکل ۴، نمودار پایپر محدوده اکولوژیک معدن مزرعه اهر ترسیم شده است. با توجه به قرارگیری نمونه‌های منطقه در نمودار پایپر، نتیجه گرفته می‌شود که منابع آب منطقه‌ی مطالعاتی شامل ۲ تیپ هیدروژئوشیمیایی منیزیم سولفات و کلراید (۱) و کلسیم- بیکربنات- سولفات (۲) است. اغلب نمونه‌ها شامل تیپ ۲ بوده که شامل کلسیم بیکربنات و سولفات بوده که مطابق با سازندهای زمین‌شناسی منطقه بوده و سختی کربناتی از ۵۰٪ تجاوز می‌کند؛ به عبارت دیگر قلیایی‌های خاکی و اسیدهای ضعیف در این منطقه حاکم هستند. سختی آب در آن منطقه موقت است. تعداد کمی از نمونه‌ها در تیپ ۱ جای می‌گیرند که احتمالاً منشأ آن کانی‌های سولفات بخصوص پیریت و کالکوپیریت است. این تیپ در منطقه ۶ که سختی غیر کربناته دائمی در این منطقه بیش از ۵۰٪ است.

است. مقدار هدایت الکتریکی نیز بین ۲۵۴ تا ۱۷۷۴ میکروزیمنس بر سانتی‌متر متغیر است که در برخی از نمونه‌ها بالاتر از استاندارد مجاز ۱۰۰۰ میکروزیمنس بر سانتی‌متر (WHO, 2017) برای آشامیدن است. فراوانی غلظت کاتیون‌ها و آنیون‌های اصلی برحسب میانه به ترتیب، پتاسیم > منیزیم > سدیم > کلسیم برای کاتیون‌ها و کلراید > سولفات > بیکربنات برای آنیون‌ها می‌باشد. غلظت فلوراید در هیچ یک از نمونه‌ها بیش‌ازحد مجاز استاندارد برای آشامیدن نیست. نتایج آنالیز عناصر کمیاب (برحسب میانه) نیز نشان می‌دهد که برخی از نمونه‌ها نسبت به بعضی از فلزات کمیاب همچون کادمیم، سرب و کبالت، غلظت بالاتر از حد مجاز استاندارد آشامیدن است که با توجه به وجود آلودگی‌های زیست‌محیطی این عناصر کمیاب، استفاده از روش‌های مناسب برای حذف و یا کنترل این عناصر در محیط‌زیست امری ضروری محسوب می‌شود (Asgharai Moghaddam et al., 2020).

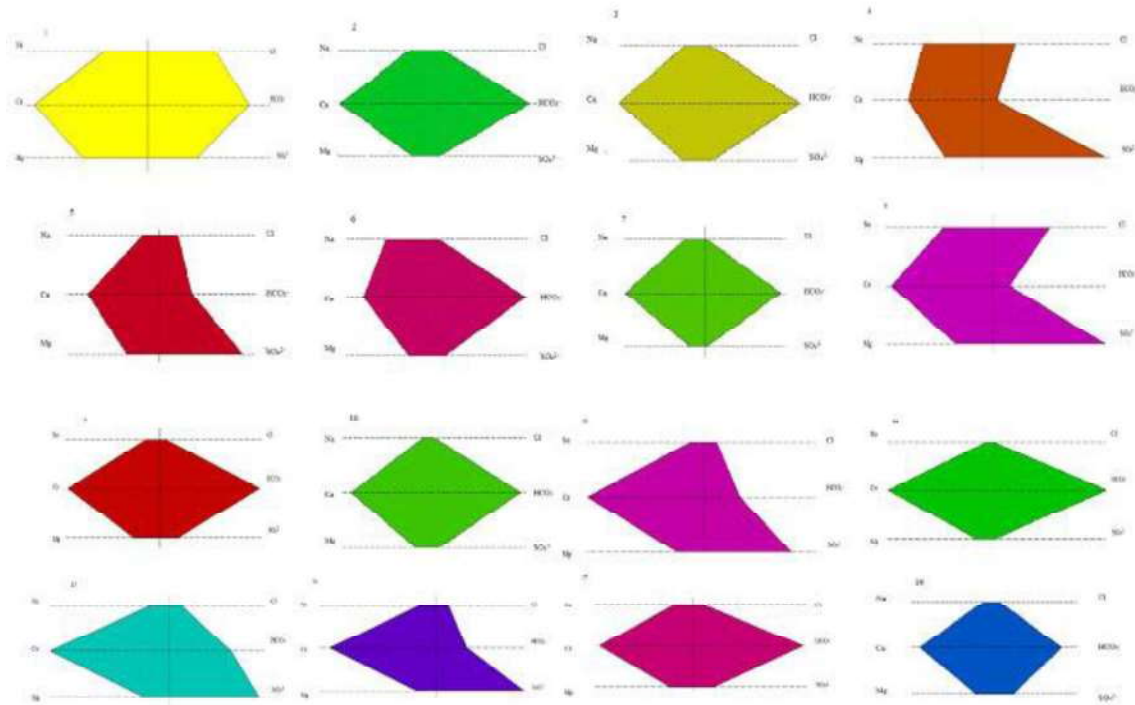


شکل ۴. نمودار پایپر نمونه‌های برداشت‌شده از محدوده معدن مزرعه

گرفت. تیپ غالب نمونه‌ها کربنات کلسیم است که مطابق با سازندهای زمین‌شناسی منطقه است؛ و برخی از نمونه‌های برداشت شده تیپ سولفات داشته که نشان از کانی‌های سولفیدی نظیر پیریت و کالکوپیریت منطقه است.

### نمودار استیف

شکل ۵، نمودارهای استیف انتخابی نمونه‌های برداشت شده از منطقه مورد مطالعه را نشان می‌دهد. با توجه به نمودار استیف، ۲ منشأ برای آب‌های منطقه می‌توان در نظر



شکل ۵. نمودار استیف نمونه‌های برداشت‌شده از محدوده معدن مزرعه

در توده‌های گرانیتوئیدی وجود دارد (Colson, 1992). همچنین برم با علامت منفی در این عامل حضور دارد که علامت منفی آن نشان از مغایرت منشأ این یون با دیگر یون‌ها و عناصر موجود در این عامل است؛ و احتمالاً منشأ برم استفاده ایلات و عشایر منطقه از داروی برم هگزانت برای جلوگیری از برونشیت عفونی حیوانات دامی به دلیل سردی هوای منطقه است و احتمال ضعیف بر منشأ زمین‌زاد آن دارد. عامل دوم شامل بیکربنات جیوه منگنز آهن کروم کادمیم است. وجود بیکربنات در آب ناشی از تیپ آب باران است که در مناطق ابتدای مسیر جریان آب زیرزمینی و یا محل تغذیه باعث ایجاد تیپ بیکربناته شده و نیز از انحلال کانی‌های سیلیکاتی یا کانی‌های کربناتی موجود در منطقه نیز می‌تواند ناشی شود. همچنین وجود عناصر کمیاب همچون آهن و منگنز ناشی از هوازدگی سنگ‌ها و کانی‌های حاوی همان عناصر است. عامل سوم شامل سدیم پتاسیم منیزیم سرب کلراید فلوراید و نیترات است. بارهای عاملی تقریباً قوی بین سدیم و پتاسیم هوازدگی طبیعی

## روش‌های آماری چند متغیره

### تحلیل عاملی

در ابتدا داده‌های مورد استفاده، استاندارد و سپس عوامل از آن‌ها استخراج شد (Mama et al., 2021). بر اساس نتایج حاصل از تحلیل عاملی، عوامل شامل ۴ فاکتور بود که جهت تحلیل و تفسیر در منطقه مطالعاتی استفاده شد. نتایج حاصل از تحلیل عاملی در جدول ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که در جدول ۲ مشاهده می‌شود پارامترهای مؤثر در عامل اول شامل یون‌های کلسیم منیزیم سولفات نیکل برم و EC می‌باشد که هم نشانگر تأثیر انحلال کانی‌های سولفیدی منطقه در آب‌های زیرزمینی و سطحی و انحلال کانی‌های موجود در سازندهای منطقه مورد مطالعه می‌باشد. همچنین به علت تأثیر هدایت الکتریکی در آن، این عامل مؤثرترین عامل شوری نیز محسوب می‌شود. همراهی عنصر کمیاب نیکل با عناصر اصلی کانی‌ساز منطقه نیز در عامل اول نشان از منشأ طبیعی آن است البته لازم به ذکر است نیکل عنصری لیتوفیل بوده و احتمال حضور آن

جدول ۲. نتایج تجزیه به عوامل پس از چرخش واریماکس

متغیر	فاکتور			
	۱	۲	۳	۴
Cd	۰/۲۴	۰/۴۳	-۰/۱۳	۰/۳۲
Cr	-۰/۰۰۵	۰/۹۰	۰/۰۱	۰/۱۹
Fe	-۰/۱۲	۰/۹۰	۰/۰۱۶	۰/۲۶
Pb	-۰/۲۳	-۰/۱۹	۰/۴	۰/۱۸
Ni	۰/۷۹	۰/۳۶	-۰/۱	-۰/۰۵
Co	-۰/۰۰۸	-۰/۰۴	۰/۰۱	۰/۶۶
Mn	۰/۲۴	۰/۶۵	۰/۲۹	۰/۱۸
Cu	۰/۰۱۸	-۰/۰۹	-۰/۰۸	۰/۷۲
Zn	-۰/۴۳	۰/۲۶	۰/۲۸	۰/۷۳
Hg	۰/۱۴	۰/۷۳	-۰/۰۲	-۰/۲۶
Mg	۰/۷۵	۰/۰۶۵	۰/۵۱	-۰/۱
Ca	۰/۹۴	-۰/۰۶	۰/۱۷	-۰/۰۹
K	۰/۲۷	۰/۰۴	۰/۸۳	-۰/۳۹
Na	۰/۲۳	۰/۲۱	۰/۶۳	۰/۱۶
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	۰/۹۱	-۰/۰۳	۰/۲	-۰/۰۳
Br	-۰/۳۳۹	۰/۰۱	-۰/۰۳	۰/۱۶
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-۰/۱۹	-۰/۱۰	۰/۸۵	۰/۱۱
Cl	۰/۴۳	-۰/۲۱	۰/۵۹	۰/۳۸
F	۰/۳۵	۰/۳۵	۰/۶۲	-۰/۴۱
pH	۰/۱۹	-۰/۰۹	-۰/۰۹	-۰/۶۱
EC	۰/۶۸	-۰/۰۸	-۰/۱	-۰/۰۴
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-۰/۴۰	۰/۵۳	۰/۱۴	-۰/۴۲
مقدار ویژه	۵/۳۳	۳/۵۹	۳/۰۲	۲/۶۶
درصد واریانس هر عامل	۲۴/۲۳	۱۶/۳۵	۱۳/۷۳	۱۲/۱۱
درصد تجمعی واریانس	۲۴/۲۳	۴۰/۵۸	۵۴/۳۲	۶۶/۴۳

Extraction Method: Principal Component Analysis.  
Rotation Method: Varimax with Kaiser Normalization

pH در هیدروشیمی منطقه است؛ که نشانگر افزایش انحلال‌پذیری عناصر به‌ویژه کاتیون‌ها با کاهش pH می‌باشد. البته در نمونه‌برداری ماهانه میزان عنصر روی فقط در پیرومترها بالاتر از حد مجاز استاندارد شرب بود نظر به این‌که عنصر روی پتانسیل اکسیداسیون و احیای بسیار پایین (در حدود ۱/۱۹۹- میلی ولت) دارد. به‌راحتی می‌تواند به‌عنوان رادیکال آزاد عمل کرده و وارد آب شود (Klingshirn et al., 2010)؛ و درصد بسیار کمی از آن از سنگ‌های منطقه منشأ گرفته است. نتایج حاصل از تحلیل عاملی ۴ گروه عاملی را در کیفیت منابع آب منطقه معدن مس مزرعه اهر مؤثر نشان دادند. عامل دوم و سوم زمین‌زاد

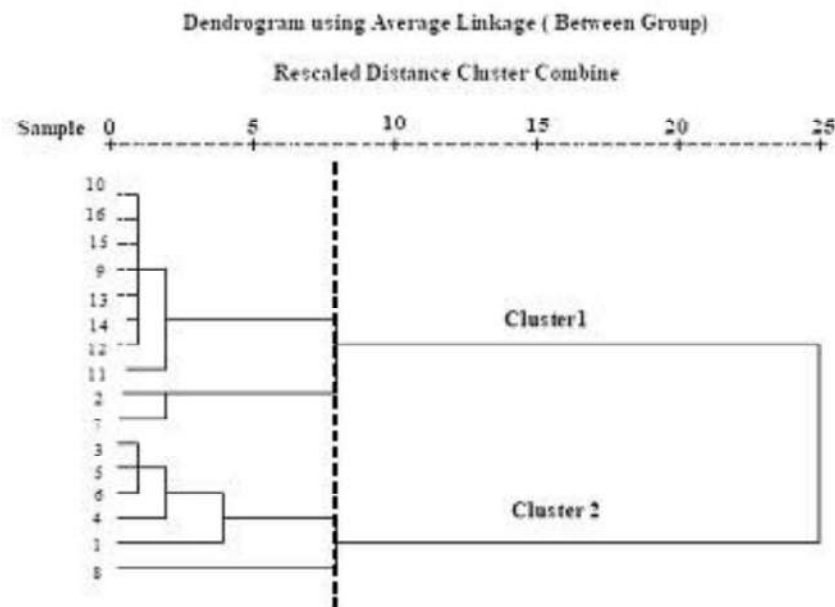
کانی‌های سنگ‌ها و فرایندهای تعویض یونی گوناگون را بیان می‌کند (نوراللهی و همکاران، ۱۳۹۷). همچنین بار عاملی بالای یون فلوراید نشان‌دهنده آبشویی کانی‌های حاوی فلوراید همچون بیوتیت در سازندهاست (Barzegar et al., 2019). همچنین تشکیل کمپلکس‌های کلرایدی نقش مهمی در آزادسازی اکثر عناصر کمیاب دارد (Esmaceli et al., 2018). و به دلیل وجود نداشتن فعالیت کشاورزی و عدم استفاده از کودهای کشاورزی نتیجه گرفته می‌شود منشأ یون نیترات از فاضلاب حیوانی و انسانی می‌باشد. عامل چهارم نیز شامل کبالت مس و روی و pH با بار منفی است. pH منفی بیانگر عدم تأثیر افزایش

محدوده مورد مطالعه در خوشه اول قرار گرفته‌اند. نمونه‌های موجود در خوشه یک، خود به گروه‌هایی تقسیم شده‌اند، علت این امر این است که ممکن است در نمونه‌هایی که در چند پارامتر شباهت دارند، در موارد دیگر از جمله غلظت عناصر کمیاب متفاوت باشند. خوشه اول شامل اکثر نمونه‌های برداشت شده است. خوشه دوم نیز شامل تمامی پیرومترهای حفاری شده در منطقه می‌باشد. میزان EC سولفات و کلسیم در خوشه اول بسیار بیشتر از خوشه دوم است که نشان از تأثیر انحلال کانی‌های سولفیدی نظیر پیریت و کالکوپیریت منطقه است. میزان عنصر روی و آهن نیز در خوشه دوم بیش از خوشه اول است که احتمالاً نشان از ورود این عناصر از لوله‌های پیرومترها به آب داخل پیرومترهاست.

و عامل اول و چهارم متأثر از هر دو عامل زمین‌زاد و انسان‌زاد به دلیل وجود برم روی و نیترات. به‌طور کل اکثریت عناصر کمیاب موجود در منابع آبی متأثر از تأثیر سازندها و اندرکنش آب-سنگ است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که فرایندهای زمین‌زاد عمده کنترل‌کننده شیمی منابع آب منطقه است.

### تحلیل خوشه‌ای

در اولین اقدام، ۱۶ موقعیت نمونه‌برداری موردنظر در خوشه‌های مختلف دسته‌بندی شده که در شکل ۶ نشان داده شده است. کل ۱۶ موقعیت بررسی شده در ۲ خوشه که تفاوت معناداری دارند، قرار می‌گیرند. با توجه به نتایج شکل ۶، بیشترین نمونه‌های برداشت شده از منابع آب



شکل ۶. نمودار درختی حاصل از خوشه‌بندی سلسله مراتبی نمونه‌های برداشت شده از منطقه مورد مطالعه

برای حذف و یا کنترل این آلاینده‌ها صورت بگیرد. زمین‌زاد بودن اکثر آلاینده‌های موجود در منطقه روند کنترل و از بین بردن آن‌ها را بسیار سخت می‌کند اما می‌توان برای کاهش ریسک آلاینده‌های موجود اقداماتی همچون جلوگیری از پمپاژ از چاه‌های منطقه و مدیریت برای کاهش ارتباط آب‌های سطحی و زیرزمینی انجام داد.

بر اساس یافته‌های کلی این تحقیق غلظت بیش از حد استاندارد آب شرب برخی فلزات همچون کادمیوم سرب و کبالت مشاهده گردید. آلودگی‌های موجود در منابع آب سطحی و زیرزمینی غالباً زمین‌زاد بوده و درصد بسیار کمی از آلودگی‌های موجود در منطقه ناشی از فعالیت انسان است. با توجه به آلاینده‌های موجود در منطقه باید اقداماتی

## نتیجه‌گیری

بر اساس نتایج به‌دست‌آمده از نمودارهای پایپر و استیف رسم شده برای نمونه‌های آب برداشت‌شده از منطقه، تیپ آب عمدتاً به دودسته سولفات و بی‌کربناته تقسیم شد؛ که منشأ آب‌های موجود در منطقه منطبق بر سازندهای زمین‌شناسی منطقه است. نتیجه اندازه‌گیری‌ها و تجزیه شیمیایی حدوداً ۲۹۰ نمونه آب (برحسب میانه) نشان دادند که برخی از فلزات کمیاب همانند کادمیم، سرب و کبالت غلظت بالاتر از حد مجاز شرب را دارند. در این مطالعه منشأ احتمالی برخی از عناصر کمیاب با استفاده از آمار چندمتغیره انجام گرفت. نتایج حاصل از تحلیل عاملی ۴ گروه عاملی را در کیفیت منابع آب منطقه معدن مس مزرعه اهر مؤثر نشان دادند. عامل دوم و سوم زمین‌زاد و عامل اول و چهارم متأثر از هر دو عامل زمین‌زاد و انسان‌زاد به دلیل وجود برم روی و نیترات بود. به‌طور کل اکثریت عناصر کمیاب موجود در منابع آبی متأثر از تأثیر

سازندها و اندرکنش آب-سنگ است. روش خوشه‌بندی سلسله مراتبی، نمونه‌های آب را در دودسته قرارداد. میزان EC سولفات و کلسیم در خوشه اول بسیار بیشتر از خوشه دوم است که نشان از تأثیر انحلال کانی‌های سولفیدی نظیر پیریت و کالکوپیریت منطقه است. میزان عنصر روی و آهن نیز در خوشه دوم بیش از خوشه اول است که احتمالاً نشان از ورود این عناصر از لوله‌های پیزومترها به آب داخل پیزومترهاست. زمین‌زاد بودن اکثر آلاینده‌های موجود در منطقه روند کنترل و از بین بردن آن‌ها را بسیار سخت می‌کند اما می‌توان برای کاهش ریسک آلاینده‌های موجود اقداماتی همچون جلوگیری از پمپاژ از چاه‌های منطقه و مدیریت برای کاهش ارتباط آب‌های سطحی و زیرزمینی انجام شود.

## یادداشت‌ها

1. Witwatersrand
2. Yanshan

## منابع

- بی‌نام. (۱۳۹۹). عملکرد مس مزرعه اهر در سال ۹۸ و برنامه‌های جهش تولید. پایگاه خبری تحلیلی آناج. <https://felezatkhavarmianeh.ir/000TmP>
- جعفری، ف. (۱۳۹۷). مطالعات سنگ‌شناسی - کانی‌شناسی و منشأ سیالات کانه ساز در اسکارن مزرعه شمال شهرستان اهر، پایان‌نامه کارشناسی ارشد. گروه زمین‌شناسی، دانشگاه پیام نور واحد قزوین
- ملایی، ح.، V.K.S.Dave، یعقوب پور، ع.، درویش زاده، ع. (۱۳۷۷). توزیع سیالات درگیر و نقش آن‌ها در تشکیل کانسار اسکارنی آهن و مس در معدن مزرعه واقع در شمال اهر (آذربایجان شرقی) دومین همایش انجمن زمین‌شناسی ایران.
- ندیری، ع.، مقدم، ا.، صادقی، ف.، آقایی، ح. (۱۳۹۰). بررسی آنومالی آرسنیک موجود در منابع آب سد سهند. محیط‌شناسی، ۳۸(۳)، ۶۱-۷۴.
- نوراللهی، ش.، اصغری مقدم، ا.، فیجانی، ا.، و برزگر، ر. (۱۳۹۷). بررسی عوامل مؤثر بر کیفیت آب زیرزمینی آبخوان دشت مشگین شهر (استان اردبیل) با تأکید بر منشأ احتمالی برخی فلزات سنگین. فصلنامه علمی علوم زمین، ۲۹(۱۱۴)، ۱۴۳-۱۵۲.

Asgharai Moghaddam, A., Nadiri, A. A., & Sadeghi Aghdam, F. (2020). Investigation of hydrogeochemical characteristics of groundwater of Naqadeh plain aquifer and heavy metal pollution index (HPI). *Journal of Geoscience*, 29(115), 97-110.



- Azli, T., Bouhila, Z., Mansouri, A., Messaoudi, M., Zergoug, Z., Boukhadra, D., & Begaa, S. (2021). Application of instumetal neutron activation analysis method for determination of some trace elements in lichens around three sites in Algiers. *Radiochimica Acta*, 109(9), 719-725.
- Barzegar, R., Moghaddam, A. A., Soltani, S., Fijani, E., Tziritis, E., & Kazemian, N. (2019). Heavy metal (loid) s in the groundwater of Shabestar area (NW Iran): source identification and health risk assessment. *Exposure and Health*, 11(4), 251-265.
- Censi, P. A. O. L. O., Spoto, S. E., Saiano, F. I. L. I. P. P. O., Sprovieri, M., Mazzola, S., Nardone, G., ... & Ottonello, D. (2006). Heavy metals in coastal water systems. A case study from the northwestern Gulf of Thailand. *Chemosphere*, 64(7), 1167-1176.
- Cloutier, V., Lefebvre, R., Therrien, R., & Savard, M. M. (2008). Multivariate statistical analysis of geochemical data as indicative of the hydrogeochemical evolution of groundwater in a sedimentary rock aquifer system. *Journal of Hydrology*, 353(3-4), 294-313.
- Colson, R. O. (1992). Solubility of neutral nickel in silicate melts and implications for the Earth's siderophile element budget. *Nature*, 357(6373), 65-68.
- Dalton, M. G., & Upchurch, S. B. (1978). Interpretation of hydrochemical facies by factor analysis. *Groundwater*, 16(4), 228-233.
- Davis, S. N., & DeWiest, R. J. M. (1966). *Hydrogeology* John Wiley Sons New York NY.
- Esmaeili, S., Moghaddam, A. A., Barzegar, R., & Tziritis, E. (2018). Multivariate statistics and hydrogeochemical modeling for source identification of major elements and heavy metals in the groundwater of Qareh-Ziaeddin plain, NW Iran. *Arabian Journal of Geosciences*, 11(1), 5.
- Fetter, C. W., Boving, T. B., & Kreamer, D. K. (1999). *Contaminant hydrogeology* (Vol. 500). Upper Saddle River, NJ: Prentice hall.
- Freeze, R. A., & Cherry, J. A. (1979). *Groundwater* Prentice-Hall Inc. *Eaglewood Cliffs, NJ*.
- Fu, F., & Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *Journal of environmental management*, 92(3), 407-418.
- Guascito, M. R., Malitesta, C., Mazzotta, E., & Turco, A. (2008). Inhibitive determination of metal ions by an amperometric glucose oxidase biosensor: study of the effect of hydrogen peroxide decomposition. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 131(2), 394-402.
- Guo, Z., Yang, M., & Huang, X. J. (2017). Recent developments in electrochemical determination of arsenic. *Current Opinion in Electrochemistry*, 3(1), 130-136.
- Hossain, M., Karmakar, D., Begum, S. N., Ali, S. Y., & Patra, P. K. (2021). Recent trends in the analysis of trace elements in the field of environmental research: A review. *Microchemical Journal*, 106086.
- Hossain, M., & Patra, P. K. (2020). Water pollution index—A new integrated approach to rank water quality. *Ecological Indicators*, 117, 106668.
- Huang, Y. C., Yang, C. P., Lee, Y. C., Tang, P. K., Hsu, W. M., & Wu, T. N. (2010, August). Variation of groundwater quality in seawater intrusion area using cluster and multivariate factor analysis. In *2010 Sixth International Conference on Natural Computation* (Vol. 6, pp. 3021-3025). IEEE.
- Ismail, N. A. S., Rhasid, N. N. A., Razali, N. Z. M., & Kairan, O. (2020). Application of Factor Analysis in Identification of Pollution Sources for Pengkalan Chepa River Basin. *Journal of Mathematics & Computing Science*, 6(1), 1-9.
- Johnson, R. (1992). *WICHERN, DW-1998-Applied multivariate statistical analysis. Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 7632, 594.*

- Kamunda, C., Mathuthu, M., & Madhuku, M. (2016). Health risk assessment of heavy metals in soils from Witwatersrand Gold Mining Basin, South Africa. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 13(7), 663.
- Klingshirn, C. F., Waag, A., Hoffmann, A., & Geurts, J. (2010). Zinc oxide: from fundamental properties towards novel applications.
- Laaksoharju, M., Tullborg, E.-L., Wikberg, P., Wallin, B., & Smellie, J. (1999). Hydrogeochemical conditions and evolution at the Äspö HRL, Sweden. *Applied Geochemistry*, 14(7), 835-859.
- Lescuyer, J., Riuo, R., & Babakhani, A. (1978). Report of Ahar geological map, scale 1/250000. *Geological Survey of Iran*.
- Li, L., Wu, J., Lu, J., Min, X., Xu, J., & Yang, L. (2018). Distribution, pollution, bioaccumulation, and ecological risks of trace elements in soils of the northeastern Qinghai-Tibet Plateau. *Ecotoxicology and environmental safety*, 166, 345-353.
- Li, P., Tian, R., & Liu, R. (2019). Solute geochemistry and multivariate analysis of water quality in the Guohua phosphorite mine, Guizhou Province, China. *Exposure and Health*, 11(2), 81-94.
- Liu, Z. G., & Huang, X. J. (2014). Voltammetric determination of inorganic arsenic. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 60, 25-35.
- Lu, J., Lu, H., Lei, K., Wang, W., & Guan, Y. (2019). Trace metal element pollution of soil and water resources caused by small-scale metallic ore mining activities: a case study from a sphalerite mine in North China. *Environmental science and pollution research*, 26(24), 24630-24644.
- Madlala, T., Kanyerere, T., Oberholster, P., & Butler, M. (2021). Assessing the groundwater dependence of valley bottom wetlands in coal-mining environment using multiple environmental tracers, Mpumalanga, South Africa. *Sustainable Water Resources Management*, 7(4), 1-23.
- Mama, A. C., Bodo, W. K. A., Ghepdeu, G. F. Y., Ajonina, G. N., & Ndam, J. R. N. (2021). Understanding Seasonal and Spatial Variation of Water Quality Parameters in Mangrove Estuary of the Nyong River Using Multivariate Analysis (Cameroon Southern Atlantic Coast). *Open Journal of Marine Science*, 11(3), 103-128.
- Matalas, N. C., & Reihel, B. J. (1967). Some comments on the use of factor analyses. *Water resources research*, 3(1), 213-223.
- Mirakovski, D., Hadzi-Nikolova, M., Doneva, N., Despodov, Z., & Mijalkovski, S. (2011). Air pollutants emission estimation from mining industry in Macedonia.
- Montalván-Olivares, D., Santana, C., Velasco, F., Luzardo, F., Andrade, S., Ticianelli, R., Armelin, M., & Genezini, F. (2021). Multi-element contamination in soils from major mining areas in Northeastern of Brazil. *Environmental Geochemistry and Health*, 1-24.
- Nadiri, A. A., Moghaddam, A. A., Tsai, F. T., & Fijani, E. (2013). Hydrogeochemical analysis for Tasuj plain aquifer, Iran. *Journal of earth system science*, 122(4), 1091-1105.
- Nair, I. S., Rajaveni, S. P., Schneider, M., & Elango, L. (2015). Geochemical and isotopic signatures for the identification of seawater intrusion in an alluvial aquifer. *Journal of Earth System Science*, 124(6), 1281-1291.
- Ogunkunle, C. O., & Fatoba, P. O. (2014). Contamination and spatial distribution of heavy metals in topsoil surrounding a mega cement factory. *Atmospheric pollution research*, 5(2), 270-282.
- Pang, Y. X., Foo, D. C., Yan, Y., Sharmin, N., Lester, E., Wu, T., & Pang, C. H. (2021). Analysis of environmental impacts and energy derivation potential of biomass pyrolysis via Piper diagram. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 154, 104995.

- Piper, A. M. (1944). A graphic procedure in the geochemical interpretation of water- analyses. *Eos, Transactions American Geophysical Union*, 25(6), 914-928.
- Rubalingeswari, N., Thulasimala, D., Giridharan, L., Gopal, V., Magesh, N., & Jayaprakash, M. (2021). Bioaccumulation of heavy metals in water, sediment, and tissues of major fisheries from Adyar estuary, southeast coast of India: An ecotoxicological impact of a metropolitan city. *Marine Pollution Bulletin*, 163, 111964.
- Seifi, A., & Riahi, H. (2020). Zoning and uncertainty analysis of heavy metal pollution risk in surface water resources of copper mine by Bayesian analysis and sequential Gaussian simulation. *Environmental Sciences*, 18(1), 165-186.
- Siegel, F. R. (2002). *Environmental geochemistry of potentially toxic metals* (Vol. 32). Berlin: Springer.
- Sundaram, B., Feitz, A., Caritat, P. D., Plazinska, A., Brodie, R., Coram, J., & Ransley, T. (2009). Groundwater sampling and analysis—a field guide. *Geosci Aust Rec*, 27(95), 104.
- Stiff, H. A. (1951). The interpretation of chemical water analysis by means of patterns. *Journal of petroleum technology*, 3(10), 15-3.
- Tepanosyan, G., Sahakyan, L., Belyaeva, O., Asmaryan, S., & Saghatelyan, A. (2018). Continuous impact of mining activities on soil heavy metals levels and human health. *Science of the Total Environment*, 639, 900-909.
- Vallee, B. L., & Ulmer, D. D. (1972). Biochemical effects of mercury, cadmium, and lead. *Annual review of biochemistry*, 41(1), 91-128.
- Vishwakarma, A., Shukla, S. K., Tripathi, V. K., Dwivedi, C. S., Jha, S. K., & Tripathi, A. (2021). Effects of Acid Mine Drainage on Hydrochemical Properties of Groundwater and Possible Remediation. *Groundwater Geochemistry: Pollution and Remediation Methods*, 232-264.
- Voudouris, K., Panagopoulos, A., & Koumantakis, J. (2000). Multivariate statistical analysis in the assessment of hydrochemistry of the Northern Korinthia prefecture alluvial aquifer system (Peloponnese, Greece). *Natural Resources Research*, 9(2), 135-146.
- WHO. (2017). *Guidelines for drinking-water quality: first addendum to the fourth edition*.
- Wiley, J., & Jackson, J. E. (1991). *User's Guide to Principal Components (Wiley series in probability and mathematical statistics. Applied probability and statistics)*. John Wiley & Sons Incorporated.
- Wu, J., Li, P., Qian, H., Duan, Z., & Zhang, X. (2014). Using correlation and multivariate statistical analysis to identify hydrogeochemical processes affecting the major ion chemistry of waters: a case study in Laoheba phosphorite mine in Sichuan, China. *Arabian Journal of Geosciences*, 7(10), 3973-3982.
- Yetis, A. D., & Akyuz, F. (2021). Water quality evaluation by using multivariate statistical techniques and pressure-impact analysis in wetlands: Ahlat Marshes, Turkey. *Environment, Development and Sustainability*, 23(1), 969-988.
- Zharan, K. (2016). Renewable energy (re) for the mining industry: case studies, trends and developments, and business models. In *14 Symposium Energieinnovation* (Vol. 31, No. 1, pp. 193-237).