



بررسی ویژگی‌های هیدروشیمیایی آب حوضه‌ی آبریز حاجیلارچای و منشأ عناصر کمیاب

عطا الله ندیری^{۱*}، فاطمه نوین سرند^۲، قدرت برزگری^۳، مهدی اوجاقی^۴، نصیر نوری^۵

- ۱- عطا الله ندیری، دانشیار گروه علوم زمین، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران
۲- فاطمه نوین سرند، دانشجوی کارشناسی ارشد زمین‌شناسی زیست‌محیطی، گروه علوم زمین، دانشگاه تبریز، تبریز
۳- قدرت برزگری، دانشیار گروه علوم زمین، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران
۴- مهدی اوجاقی، دانش آموخته کارشناسی ارشد مدیریت محیط زیست، اداره کل محیط زیست استان آذربایجان شرقی
۵- نصیر نوری، دانش آموخته کارشناسی ارشد پترولوژی، مشاور مدیر عامل شرکت زرین داغ استارکان، تبریز، ایران
وصول مقاله: ۱۴۰۰/۰۷/۳۰ تأیید نهایی مقاله: ۱۴۰۰/۱۱/۱۷

چکیده

حوضه‌ی آبریز حاجیلارچای در قسمت غربی شهرستان ورزقان قرار گرفته است. قرارگیری کارخانه‌ی استحصال طلا‌ی شرکت زرین داغ استارکان در محدوده‌ی این حوضه پتانسیل آلودگی منابع آبی منطقه را افزایش می‌دهد. به‌منظور بررسی منابع آبی حوضه‌ی حاجیلارچای تعداد ۱۲ نمونه از آب‌های سطحی و زیرزمینی در اسفندماه ۱۳۹۹ جمع‌آوری گردید و مورد تجزیه شیمیایی قرار گرفت. نتایج تجزیه شیمیایی نشان داد غلظت برخی از عناصر همچون کبالت، سرب و آرسنیک در برخی از موقعیت‌ها بالاتر از حد مجاز برای آشامیدن است. بررسی‌ها حاکی از این است که منشأ این عناصر مرتبط با سازندهای منطقه و در اثر فرایندهای زمین‌زاد می‌باشد. هدف این تحقیق ارزیابی ویژگی‌های هیدرو شیمیایی منابع آبی با استفاده از روش‌های ترسیمی و بررسی و تعیین منشأ عناصر کمیاب به کمک روش‌های آماری چندمتغیره مانند تحلیل عاملی و تحلیل خوشه‌ای می‌باشد. بر اساس نتایج به‌دست‌آمده از روش‌های ترسیمی، بیشتر نمونه‌های آبی منشأ آهکی داشته و تیپ غالب بی‌کربنات کلسیم را دارا می‌باشند. نتایج حاصل از تحلیل عاملی نشانگر تأثیر ۴ گروه عاملی بر کیفیت منابع آبی حوضه‌ی حاجیلارچای است. عامل‌های اول، سوم و چهارم نشان‌دهنده‌ی تأثیر سازندها بر منابع آبی و فرایندهای زمین‌زاد هستند. عامل دوم از فعالیت‌های انسانی ناشی می‌شود. همچنین تحلیل خوشه‌ای، داده‌ها را به سه دسته تقسیم کرد. داده‌های دسته‌ی اول دارای روند ژئوشیمیایی مشابه و عناصر کمیاب پایینی هستند. در دسته دوم تعادل هیدرو شیمیایی برقرار نمی‌باشد که به‌احتمال زیاد به دلیل تأثیر فعالیت‌های کارخانه می‌باشد. در دسته سوم غلظت عنصر آرسنیک بالا است که از سازندهای منطقه منشأ گرفته است.

کلمات کلیدی: هیدرو شیمی، آمار چندمتغیره، عناصر کمیاب، حوضه‌ی حاجیلارچای، شمال غرب ایران.

۱- مقدمه

منابع آبی به دلیل کاربرد گسترده و ضرورت آن برای موجودات زنده بسیار بارز می‌باشند؛ لذا مسئله آلودگی آب نیز به تبع آن از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. نوع و غلظت عناصر اصلی^۱، عناصر فرعی^۲ و کمیاب^۳ بسته به عواملی چون منشأ سنگ‌ها و خاک‌هایی که آب در تماس با آن‌ها می‌باشد، در دسترس بودن عناصر موجود در آن‌ها، واکنش‌هایی که طی حمل رخ می‌دهد و شرایط و موقعیت جغرافیایی متفاوت است. یون‌های اصلی که شامل K, Na, Ca, Mg, SO₄, HCO₃, CO₃, Cl می‌باشد، به‌طور معمول ۵ میلی‌گرم بر لیتر محلول را تشکیل می‌دهند. عناصر فرعی که شامل SiO₂, Ba, I و... هستند، مقدار بین ۰/۱ تا ۰/۱ میلی‌گرم بر لیتر محلول را تشکیل می‌دهند و عناصر جزئی که شامل عناصری مانند Cu, As, Ni و... هستند، مقادیر کمتر از ۰/۱ میلی‌گرم بر لیتر محلول را تشکیل می‌دهند (دیویس و دیویس^۴، ۱۹۹۶). بالا بودن غلظت عناصر ذکر شده از استانداردها تحت عنوان آلودگی شناخته شده است. استانداردهای کیفی آب که از نیازهای عمومی جامعه است، توسط یک سازمان دولتی و با توجه به عواملی چون نوع کاربری (شرب، صنعت، کشاورزی)، کشورهای مختلف، توقعات متقاضی، زمان، شرایط اقتصادی محلی، ویژگی‌های خاص در منطقه مصرف و عوامل دیگر تدوین می‌شود. ورود بالای عناصر به منابع سطحی و زیرزمینی می‌تواند با منشأ طبیعی یا زمین‌زاد^۵ و در اثر فعالیت‌های آتشفشانی (ندیری و همکاران، ۲۰۱۸)، فرسایش طبیعی سنگ‌ها (هی و شارلت^۶، ۲۰۱۳) یا انسان‌زاد^۷ در اثر فعالیت‌هایی مانند معدنکاری، کشاورزی، پرورش دام و ورود فاضلاب شهری و صنعتی باشد (امه و اکپا^۸، ۲۰۱۱). بعضی از این فلزات (مس، آهن، روی) به مقدار کم برای موجودات زنده ضروری هستند و کمبود آن‌ها سبب اختلال در عملکرد طبیعی بدن می‌شوند ولی در مقادیر زیاد سمی بوده و منجر به آسیب به اندام‌های بدن و مسمومیت می‌شوند. عناصر کمیاب از طریق تماس آب با خاک وارد بافت‌های گیاهی و جانوری و در نهایت زنجیره غذایی می‌شوند که به دلیل قابلیت زیست تجمع‌پذیری و عدم متابولیسم شدن در محیط (آب، هوا، خاک و بافت‌های زیستی) تجمع می‌یابند (القرنی^۹، ۲۰۰۵). زیست تجمع‌پذیری به این معناست که عناصر پس از ورود به بدن جانوران در بافت‌هایی مثل چربی، عضلات، استخوان انباشته می‌گردند و از بدن دفع نمی‌شوند؛ لذا غلظت آن‌ها در زنجیره غذایی به سمت انتهای زنجیره افزایش می‌یابد که این امر باعث بروز عوارض متعدد در بدن می‌شود. معدن کاری، فرآوری مواد معدنی و استحصال متالورژیکی سه فعالیت اصلی صنایع معادن طلا هستند که پسماند تولید می‌کنند. استحصال متالورژیکی پیوندهای کریستالوگرافی موجود در کانی‌های سنگ معدن را به منظور

1- Major ions
 2- Minor ions
 3- Trace element
 4- Davis and Dewiest
 5- Geogenic

6- He and Charlet
 7- Anthropogenic
 8- Ameh and Akpah
 9- Al-Garni

بازیابی عنصر یا ترکیب مورد نظر می‌شکند (لوترموسر^۱، ۲۰۰۷). مقادیر زیادی باطله در طول این فعالیت تولید می‌شود که حاوی فلزات کمیاب بالایی است. به‌ویژه در معادن طلا که بیش از ۹۹ درصد سنگ معدن استخراج شده را به عنوان ضایعات به محیط‌زیست منتقل می‌کنند (ادلر^۲، ۲۰۰۷).

در معادن طلا استفاده از سیانید یکی دیگر از نگرانی‌های مهم زیست‌محیطی می‌باشد. سیانید از ترکیبات دسته‌ی نیتریل‌ها است که از ترکیب کربن و نیتروژن تشکیل شده است؛ و به‌طور طبیعی در برخی از میوه‌ها از قبیل بادام تلخ، دانه‌ی سیب، هسته هلو، آلو و اکثر دانه‌های تلخ، ریشه‌ی کاساوا و شاخه‌های بامبو وجود دارد (جونز^۳، ۱۹۹۸). فراورده‌های سیانید در صنایع مختلفی چون معادن طلا و نقره و کارخانه‌های متالورژی مورد استفاده قرار می‌گیرد (زومبک و همکاران^۴، ۲۰۱۶). یون‌های سیانید می‌توانند از طریق فاضلاب وارد محیط‌زیست شده و سبب آلودگی منابع آب، خاک و هوا گردد که به دلیل سمیت بالا، از اهمیت بالایی برخوردارند. طبق مطالعات اخیر که جنبه‌های رفتاری سیانید بر پایه ملاحظات زیست‌محیطی، در عملیات فراوری و مواد معدنی مرتبط با معادن طلا بررسی شده است؛ در محلول‌های سیانیدی راه‌یافته به محیط، غلظت سیانید به‌طور طبیعی، به کمک مکانیسم‌های مختلفی چون فراریت، تشکیل کمپلکس، ته‌نشینی، جذب، تغییر شکل بیولوژیکی و سولفیداسیون کاهش می‌یابد (جانسون^۵، ۲۰۱۵: ۱۹۹). بیشتر سیانید موجود در آب‌های سطحی به صورت سیانید هیدروژن فرار می‌شود. حضور فلزات در محیط امکان تشکیل کمپلکس با سیانید را مهیا می‌کنند و سبب کاهش سمیت آن می‌شوند. از بین عناصر آهن به دلیل فراوان بودن در کانسنگ‌ها، سنگ‌ها، خاک‌ها و رسوبات سهم بیشتری در تشکیل کمپلکس سیانیدی دارد. عناصر مس، روی، نیکل و غیره نیز قادر به تشکیل کمپلکس‌های سیانیدی هستند (جانسون، ۲۰۱۵: ۱۹۹).

آلودگی سیانید در خاک وابسته به مقدار و فعالیت آن بوده و عموماً می‌تواند به صورت کمپلکس‌های آهن در خاک تبدیل به موادی با سمیت کم شود ولی در برابر نور خورشید به بخارات سمی تبدیل شده و از خاک خارج می‌گردد. عموماً در مناطقی با روزهای آفتابی زیاد این آلودگی در غلظت پایین بیش از چند هفته پایدار نیست. در بررسی آلودگی خاک به سیانید و تعیین مقادیر آن عموماً به استاندارد آژانس حفاظت محیط‌زیست کانادا و آمریکا استناد می‌شود. بر این اساس تعیین مقادیر سیانید خاک که منجر به آلودگی آن شده و نیاز به پاکسازی خواهد داشت وابسته به نوع کاربری اراضی دارد؛ که این استانداردها در مناطق صنعتی ۱۰۰، مناطق مسکونی ۱۰ و مناطق کشاورزی ۵ ppm می‌باشد (CCME, 1991). همچنین بر اساس استاندارد خاک سازمان حفاظت

1- Lottermoser
2- Adler
3- Jones

4- Dzombak et al.
5- Johnson

محیط زیست ایران برای خاک‌های اسیدی استاندارد ا ارائه نشده است و برای خاک‌های قلیایی در کاربری‌های مختلف حد استاندارد برابر ۵ ppm ارائه شده است.

سیانید در هوا بیشتر به صورت گازی بوده و می‌تواند تا مسافت‌های طولانی از منبع انتشار، منتقل شود (پترووا و فیمنوا و فیشبن^۱، ۲۰۰۴). مدت زمان ماندگاری سیانید در جو تقریباً ۵ ماه تخمین زده شده است (کارلسون و بوتز^۲، ۲۰۰۴؛ اشنایدر و همکاران^۳، ۱۹۹۷)؛ که در طی این مدت به کربن دی‌اکسید، نیتروژن و آب تجزیه می‌شود و یا توسط بارش وارد چرخه آب‌وخاک می‌شود. آلودگی سیانید در هوا به دلیل اینکه سیانید در هوا ناپایدار است، مطرح نبوده لذا به استاندارد OSHA, 1988 کشور آمریکا که برای حفاظت از سلامت جامعه کارگری ارائه شده است استناد می‌گردد. بر اساس این استاندارد حداکثر غلظت هیدروژن سیانید ۱۰ ppm و حداکثر غلظت سیانید ۵ میلی‌گرم بر مترمکعب ارائه شده است.

سیانید موجود در آب‌های سطحی بیشتر به صورت سیانید هیدروژن تبخیر شده و تبدیل به NO_x و CO_x می‌گردد (جانسون، ۲۰۱۵: ۱۹۵). آلودگی سیانید در آب اغلب با دی‌اکسید گوگرد، فرآیند کلرزنی و یا هوادهی پاکسازی می‌شود. کارآمدترین روش، استفاده از اسید کارو (اسید هیدروپراکسی سولفوریک) است. تکنیک‌های مبتنی بر کلرزنی فقط برای سیانورهای آزاد و کمپلکس‌های فلزی ضعیف مؤثر هستند (جاسچاک^۴، ۲۰۱۷). استاندارد استفاده از آب برای کاربردهای مختلف بر اساس استانداردهای محیط‌زیست ایران در آب شرب ۵۰ ppb و آب کشاورزی ۱۰۰ ppb است (استاندارد کیفیت آب برای کاربری کشاورزی) و در صنعت استاندارد وجود ندارد. همچنین برای جلوگیری از آلودگی منابع آبی، استانداردهایی برای فاضلاب‌های ورودی به آب‌های سطحی و زیرزمینی تحت نظارت سازمان محیط‌زیست در نظر گرفته شده است. طبق استانداردهای محیط‌زیست ایران حداکثر مجاز ورود سیانید به آب‌های سطحی ۵۰۰ و چاه‌های جاذب ۱۰۰ ppb است.

نرخ انتشار عناصر کمیاب به همراه ترکیبات سیانید در قرن بیستم به دلیل پیشرفت فعالیت‌های معدنی افزایش یافته است. با افزایش نرخ انتشار این فلزات تأثیر آن‌ها در زندگی گیاهان و جانوران افزایش یافته است (پوررنجبری، ۱۳۹۴). از این رو در پژوهش‌های اخیر به منشأیابی عناصر و ترکیبات متأثر از فعالیت‌های معدنی و صنعتی در آب برای تفکیک میزان انتشار از منشأهای انسانی و زمینی و تعیین سرنوشت آن‌ها پرداخته می‌شوند. به طوری که عثمان و همکاران^۵ (۲۰۰۹) به بررسی تأثیر سیانید بر آب‌های زیرزمینی اطراف معدن طلائی یانکول در شمال عمان پرداختند که نتایج نشانگر بالا بودن سرعت تبخیر و تعرق بوده و سیانید به شکل سیانید هیدروژن

1- Petrova Simenova and Fishbein
2- Karlsson and Botz
3- Schenider et al.

4- Jaszczak
5- Osman et al.

قرار شده و زیر حد تشخیص دستگاهی گزارش شده است. جانسون (۲۰۱۵) سرنوشت سیانور در معادن طلا را مورد بررسی قرار داد. پژوهش‌های ایشان نشان‌دهنده کاهش غلظت سیانید به‌طور طبیعی و به‌مرور زمان در محیط می‌باشد. اموتالا فشولا^۱ و همکاران (۲۰۱۶) در بررسی آلودگی فلزات سنگین در اطراف معادن طلا به این نتیجه رسیدند که استخراج طلا سبب انتشار فلزات سنگین در محیط‌های معدنی شده و تأثیرات عمیقی بر اکوسیستم دارد. مطالعات منابع آب‌های سطحی و زیرزمینی حوضه‌ی آبریز سد سهند نشانگر بالا بودن آرسنیک و شوری در برخی از مناطق مثل قوپوز، ذولبین و شوردرق است. منشأ این آنومالی‌ها در اثر عوامل زمین‌زاد و مرتبط با سازند قرمز فوقانی و انحلال تشکیلات گچی و نمکی می‌باشد (ندیری و همکاران، ۱۳۹۴). طی مطالعاتی که بر روی شهر خرم‌آباد انجام شد بالا بودن غلظت عناصر سنگین مربوط به فعالیت‌هایی چون دفع زباله‌ها، تصفیه آب در تصفیه‌خانه، فرایندهای صنعتی و همچنین عوامل زمین‌زاد می‌باشد (اصغری سراسکانرود و همکاران، ۱۳۹۵). مطالعات ویژگی‌های هیدرو شیمیایی و آنالیز آماری آب زیرزمینی آبخوان دشت نقده نشانگر بالا بودن برخی از فلزات نظیر منگنز، آهن و آلومینیوم از مقدار استاندارد بین‌المللی (WHO) بوده است. غلظت بالای فلزات سنگین در این آبخوان مرتبط با انحلال سازندهای زمین‌شناسی، استخراج معدن سنگ آهن و فعالیت واحدهای صنعتی تشخیص داده شد (اصغری مقدم و همکاران، ۱۳۹۹).

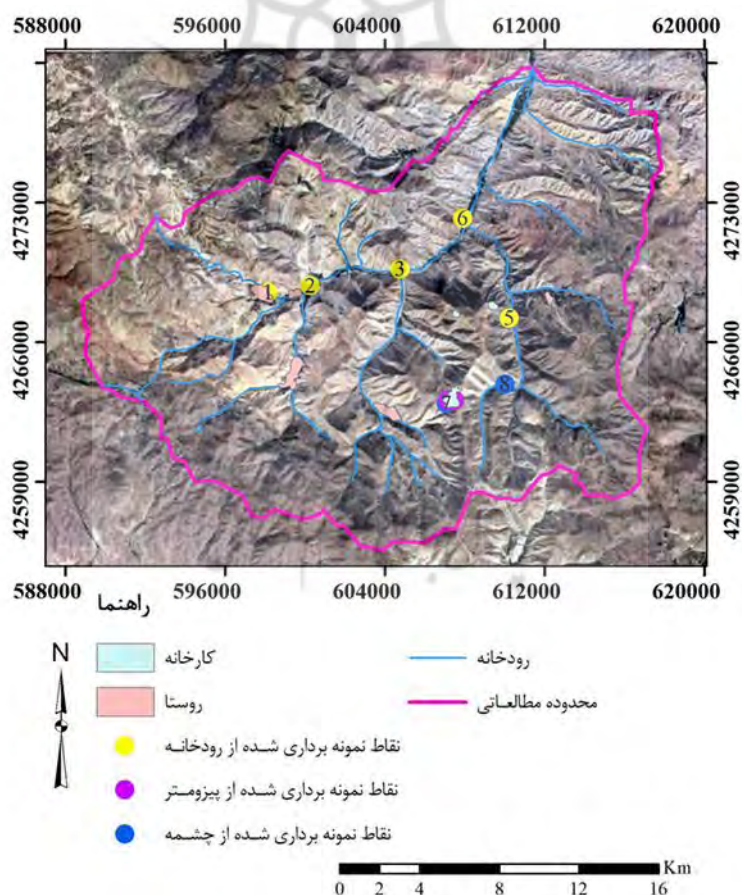
تحلیل عاملی و تحلیل خوشه‌ای از رایج‌ترین تکنیک‌های آماری چندمتغیره می‌باشد که برای منشأیابی عناصر کمیاب و الگوی ارتباطی آن‌ها باهم مورد استفاده قرار می‌گیرد. مقاله حاضر به بررسی خصوصیات هیدرو شیمیایی حوضه پرداخته سپس با استفاده از تکنیک‌های آماری چندمتغیره به شناخت منابع احتمالی عناصر پرداخته می‌شود. تا به حال مطالعه برای بررسی هیدرو شیمی حوضه‌ی آبریز حاجیلارچای صورت نگرفته است؛ بنابراین این پژوهش می‌تواند به عنوان مطالعه‌ی اولیه در جهت تعیین کیفیت و ارتقاء آب منطقه حائز اهمیت باشد.

۲- مواد و روش

۲-۱- موقعیت منطقه مطالعاتی

محدوده‌ی مورد مطالعه در استان آذربایجان شرقی، در شمال تبریز و قسمت غربی شهرستان ورزقان و با فاصله تقریبی ۲۶ کیلومتر در مختصات جغرافیایی ۴۶ درجه و ۱۷ دقیقه تا ۴۶ درجه و ۱۴ دقیقه طول شرقی و ۳۸ درجه و ۳۰ دقیقه تا ۳۸ درجه و ۳۵ دقیقه عرض شمالی قرار گرفته است. حوضه‌ی آبریز این محدوده از ۵ زیر حوضه‌ی گوی چای، بویرک چای، میوه رود، ابری چای و حاجیلارچای تشکیل شده است که در نهایت پس از

به هم پیوستن به رودخانه‌ی ارس ملحق شده و به دریای خزر سرازیر می‌شوند. بستر رودخانه‌ی حاجیلارچای با ارتفاع ۱۲۶۰ متر و قله‌ی کوه نوروز کلیبی با ارتفاع ۲۵۲۷ متر به ترتیب پست‌ترین و مرتفع‌ترین نقاط محدوده‌ی مطالعاتی هستند. به علت واقع شدن کارخانه استحصال طلای شرکت زرین داغ آستارکان در اراضی کوهستانی حوضه، با شرایط توپوگرافیک نسبتاً تند، امکان تأثیرگذاری مستقیم کارخانه بر حوضه‌ی آبریز وجود دارد. بر این اساس پایش آب‌های سطحی و زیرزمینی در منطقه اهمیت بیشتری یافته است. محل نمونه‌های انتخابی به‌گونه‌ای انتخاب گردیده است که توزیع مناسبی از کل حوضه‌ی آبریز محدوده‌ی اکولوژیک داشته باشد. موقعیت نقاط نمونه‌برداری در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل (۱): موقعیت منطقه‌ی مورد مطالعه و محل‌های نمونه‌برداری
 Fig. (1): Location of the study area and sampling sites

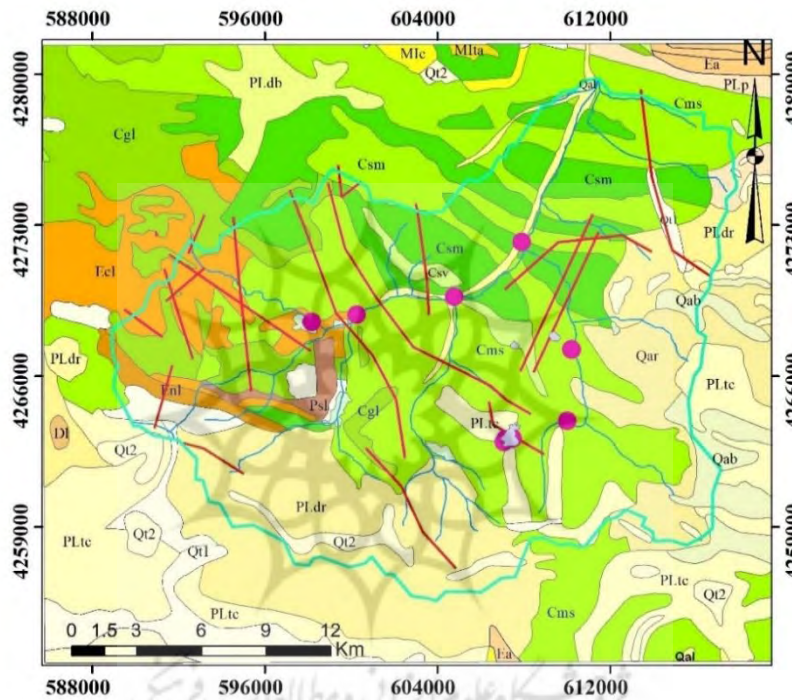
۲-۲- زمین‌شناسی و هیدروژئولوژی منطقه

محدوده‌ی موردنظر در تقسیم‌بندی واحدهای تکتونیکی-رسوبی ایران در زون البرز-آذربایجان قرار می‌گیرد (نبوی، ۱۳۵۵: ۱۰۷). زون آذربایجان شامل زون‌های پوسته‌ی اقیانوسی خزر جنوبی است که با رسوبات مزوزوئیک تا کواترنری، زون آتشفشانی ترشیری-کواترنری، حوضه‌های بین کوهستانی نئوژن-کواترنری پوشیده شده است. قدیمی‌ترین واحدهای سنگی که در این حوضه دیده می‌شود مربوط به آهک، ماسه و شیل‌های پالئوزوئیک دوره‌ی دونین و کربونیفر کوه قره‌داغ هستند (شکل ۲).

تشکیلات مربوط به کرتاسه پسین بیشتر شامل تیپ فلیش، ماسه‌سنگ‌های آهکی و سنگ‌های آتشفشانی زیردریایی با ترکیب اسیدی تا متوسط هستند. نهشته‌های تیپ فلیشی در حوضه شمالی عموماً متشکل از آهک، سیلتستون و شیل و در قسمت جنوبی حوضه عموماً مارن، ماسه‌سنگ و سنگ‌های آتشفشانی همراه با رخساره‌های آتشفشانی-رسوبی است. فعالیت‌های حوضه رسوبی در این دوره سبب تشکیل رخساره‌های متنوع، رسوبی و آذرین شده است. از سنگ‌های مربوط به پالئوسن این منطقه می‌توان به رخساره‌های رسوبی، ماسه‌سنگ و میکرو کنگلومرای قرمز اشاره کرد. در تشکیلات مربوط به دوره‌ی ائوسن دو نوع رخساره برون‌زد دارد ۱- رخساره‌های رسوبی بیشتر در نواحی شمالی و جنوبی باختری و ۲- رخساره‌های آتشفشانی در نواحی مرکزی. این تشکیلات به‌صورت دگرشیبی زاویه‌دار بر روی نهشته‌های کرتاسه بالایی و پالئوسن قرار گرفته‌اند. رخساره‌های مربوط به الیگوسن به دو بخش مهم تقسیم می‌شوند. ۱- نهشته‌های رسوبی: این نهشته‌های رسوبی که شامل مارن و ماسه‌سنگ است با یک ناپیوستگی هم‌شیب بر روی رخساره‌های ائوسن قرار گرفته است. ۲- توده‌های نفوذی: فعالیت آذرین در این دوره سبب شده تا توده‌های آذرین در نواحی شمالی به‌صورت سنگ‌های نفوذی، در بخش‌های مرکزی به‌صورت فعالیت‌های آتشفشانی و در نواحی جنوبی به‌صورت سنگ‌های آتشفشانی برشی ظاهر شود. فعالیت‌های ماگمایی پس‌از این دوره سبب تشکیل سنگ‌های نفوذی و ماگمایی در منطقه شده است. رخساره‌های قاره‌ای قرمز رنگ از نهشته‌های مربوط به دوره میوسن است. دوره پلیوسن غالباً به علت فعالیت‌های گسترده آتشفشانی، نهشته‌هایی با منشأ ولکانیکی و ولکانیک رسوبی با میان لایه‌های سیلتی و مارن خاکستری همراه بوده است. رخساره‌های دوره کواترنری به علت فعالیت آتشفشانی عموماً آندزیتی تا بازالتی است (اندزیانی، ۱۳۹۵: ۱۸).

عوامل آب و هوایی از فاکتورهای تأثیرگذار بر منابع آب به صورت‌های مستقیم و یا غیرمستقیم هستند. برای بررسی تأثیر این عوامل داده‌های هواشناسی ایستگاه شهرستان ورزقان مورد استفاده قرار گرفته است. با استفاده از آمار ۸ ساله (۱۳۹۸ تا ۱۳۹۱) ایستگاه ورزقان و با متوسط درجه حرارت سالانه ۱۰ درجه سانتی‌گراد، رطوبت

نسبی ۶۳/۳۳٪، تبخیر از تشتک ۱۱۸۳/۱ میلی متر و بارش ۳۰۶ میلی لیتر، اقلیم منطقه به روش آمبرژه^۱، ۱۹۳۰ نیمه خشک سرد تعیین گردید.



Legend

سنگ‌شناسی		سنگ‌شناسی	
کواترنری	Qa1 پادگان های آبرفتی جوان تا قدیمی	اندزیت	Ea
	Qa2 تراکی اندزیت داسیت	سنگ آهک کنگلومرا	Ecl
	Qar اندزیت ریوداسیت	سنگ آهک نومولیتی	Fnl
	Qal نهشته های آبرفت و رودخانه ای اخیر	ماسه سنگ آهکی	Psl
	Qab گدازه های اندزیتی تا اندزیت بازالتی	آتشفشان زیر دریایی	Csv
سینوزوئیک	PLtc توف کنگلومرا	ماسه سنگ مارن	Cms
پلیوسن	PLdb داسیت پرشی	سنگ آهک گلوبو ترونکانا	Cgl
	PLp پیروکلاستیک	ماسه سنگ مارن	Csm
	PLdr داسیت ریوداسیت	سنگ آهک ماسه سنگ شیل	DI
میوسن	Mlc کنگلومرا	کارخانه	
	Mlta تراکی اندزیت	نقاط نمونه برداری	
پلیوسن	OLSl سنگ آهک ماسه ای	محدوده مطالعاتی	
		روستا	
		رودخانه	
		گسل	

شکل (۲): نقشه‌ی زمین‌شناسی منطقه و محدوده‌ی محل‌های نمونه‌برداری

Fig. (2): Geological map of the area and sampling sites

برای بررسی هیدرو شیمیایی آب در اسفندماه ۱۳۹۹ از منابع آب سطحی و زیرزمینی ۱۲ نمونه برداشت گردید. به این منظور تعداد ۵ نمونه از رودخانه، ۳ نمونه از چشمه و ۳ نمونه از پیرومتر برداشت گردید که موقعیت آن‌ها در شکل شماره ۲ ارائه شده است. همچنین یک نمونه تکراری نیز از چشمه‌ها برای تعیین دقت آنالیزها برداشت شد. روش نمونه‌برداری در حوضه‌ی حاجیلارچای به صورت تصادفی بوده؛ ولی در داخل کارخانه به علت شناخت قبلی به روش Judgmental نمونه‌برداری گردید. نمونه‌ها در دو ظرف مجزای نیم لیتری پلاستیکی (پلی اتیلنی) برای تجزیه و تحلیل عناصر اصلی-فرعی-کمیاب و سیانید برداشته شد. به نمونه‌های برداشته شده برای عناصر کمیاب به منظور جلوگیری از رسوب کردن عناصر اسید نیتریک غلیظ اضافه شد تا pH آب به زیر ۲ کاهش یابد (اصغری مقدم و همکاران، ۱۳۹۹). این نمونه‌ها در آزمایشگاه خدمات شیمی (عناصر کمیاب)، آزمایشگاه مرکزی (عناصر اصلی)، آزمایشگاه دانشکده‌ی علوم طبیعی (سیانید) دانشگاه تبریز و آزمایشگاه معتمد استان (آرسنیک) مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. پارامترهای آنالیز شده شامل مشخصه‌های فیزیکی EC و pH و مشخصه‌های شیمیایی شامل کاتیون‌های اصلی Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^{1+} , Na^{1+} با استفاده از جذب اتمی به روش شعله، SO_4^{2-} و NO_3^- به روش استوکیمیتری، HCO_3^- به روش تیتراسیون و عناصر کمیاب (Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn, As) و سیانید به روش اسپکتوفتومتری هستند. صحت تجزیه شیمیایی یون‌های اصلی با محاسبه بالانس یونی با خطای مجاز کمتر از ۰.۵٪ بررسی شد. در این پژوهش برای بررسی خصوصیات هیدرو شیمیایی منابع آبی از روش‌های ترسیمی از جمله نمودار پایپر و نمودار استیف توسط نرم‌افزار AqQA استفاده گردید. نمودار پایپر^۱ یک نمودار گرافیکی است که اولین بار توسط هیل و سپس پایپر برای تعیین مشخصات شیمیایی آب ترسیم شد (اصغری مقدم ۱۳۸۹). از نمودار پایپر می‌توان برای تعیین نوع آب، مسیرهای تکامل هیدروژئوشیمیایی و رخساره‌های هیدرو شیمیایی بهره گرفت. تیپ آب نشان‌دهنده‌ی شرایط مناطق تغذیه و تخلیه و همچنین سازندهای زمین‌شناسی که آب با آن‌ها در تماس است، می‌باشد؛ و نمودار استیف^۲ نموداری برای نمایش داده‌های آنالیز شیمیایی است که برای اولین بار توسط استیف در سال ۱۹۵۱ رسم شد. نمودار استیف یکی از بهترین روش‌های تعیین تیپ نمونه‌های آب می‌باشد. همچنین به‌وسیله‌ی این نمودار، سنگ منشأهای مختلف قابل تشخیص است.

همچنین برای منشأیابی آنومالی‌های موجود از روش‌های آماری چندمتغیره (تحلیل عاملی و تحلیل خوشه‌ای) توسط نرم‌افزار SPSS استفاده گردید. تحلیل عاملی^۳ یکی از روش‌های آماری برای تجزیه اطلاعات موجود در مجموعه داده‌هاست. این روش برای تعیین تأثیرگذارترین متغیرها در زمانی که تعداد متغیرهای مورد بررسی زیاد و روابط بین آن‌ها ناشناخته است، مورد استفاده قرار می‌گیرد که برای اولین بار توسط کارل پیرون

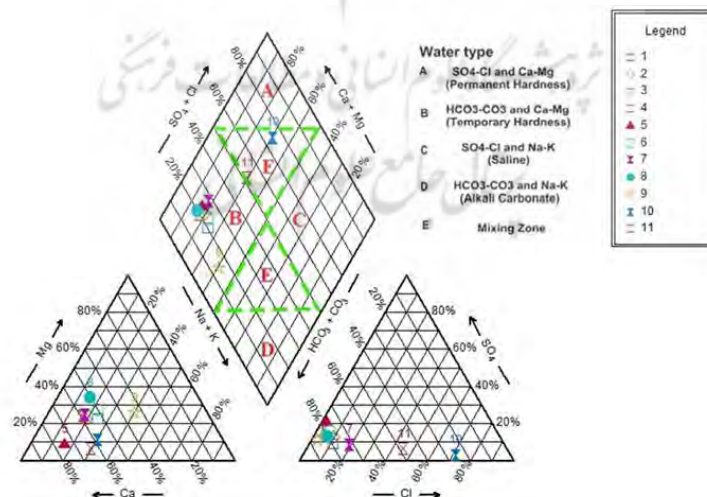
1- Piper
2- Stiff

3- Factor Analysis

(۱۹۰۱) و چارلز اسپیرمن (۱۹۰۴) مطرح شد. در این روش متغیرها در عامل‌هایی قرار می‌گیرند، به این صورت که از عامل اول به عامل‌های بعدی درصد واریانس کاهش می‌یابد؛ بنابراین متغیرهایی در عامل اول قرار می‌گیرند، تأثیر بیشتری دارند. همچنین برای بهبود روابط بین متغیرها و متمایز نمودن متغیرهایی با بار عاملی زیاد (نزدیک به ۱ تا -۱) از متغیرهایی با بارهای عاملی کم (نزدیک به ۰) از روش چرخشی واریماکس^۱ Varimax Rotation استفاده می‌گردد؛ زیرا در این حالت تفسیر عامل‌ها ساده می‌شود. تحلیل خوشه‌ای^۲ برای گروه‌بندی داده‌هایی که شبیه هستند مورد استفاده قرار می‌گیرد و برای اولین بار توسط Tryon در سال ۱۹۳۹ مطرح شد. تحلیل خوشه‌ای بر اساس میزان شباهت بین متغیرهای اصلی، کل محدوده را به تعداد محدودی خوشه دسته‌بندی می‌کند. هر خوشه نشان‌دهنده‌ی حالت هیدرو شیمیایی مشابه در محدوده است. در تحلیل خوشه‌ای برای تعیین گروه‌ها از دسته‌بندی بر پایه‌ی شباهت‌ها یا اندازه‌ی فواصل استفاده می‌گردد.

۳- یافته‌ها و بحث

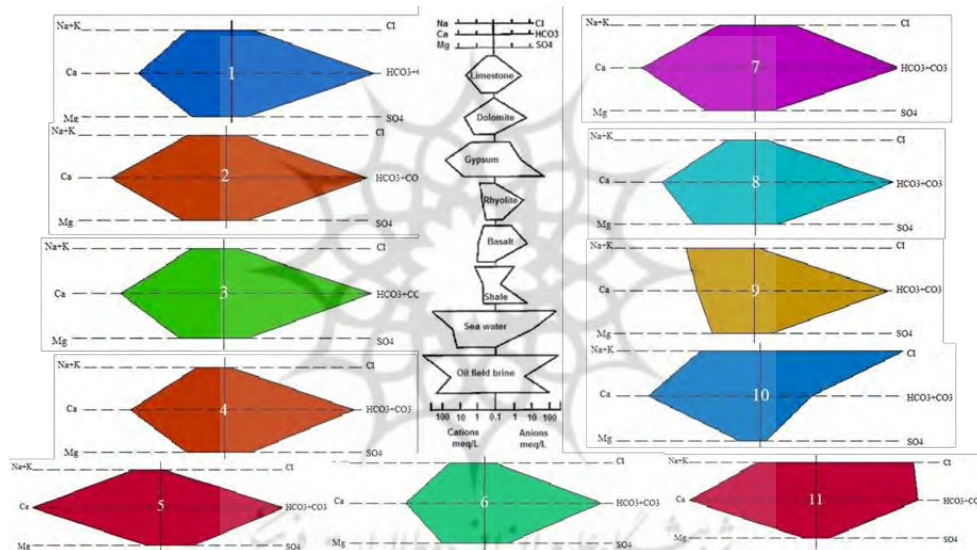
تعبیر و تفسیر نتایج آنالیز شیمیایی با استفاده از نمودار پایپر در شکل ۴ مشاهده می‌گردد. با توجه به قرارگیری نمونه‌های حوضه در دیاگرام پایپر نتیجه می‌شود که در اکثر نقاط آب منطقه غلظت بی‌کربنات و کلسیم بالا می‌باشد و تیپ غالب آنها از نوع بی‌کربنات کلسیم و با سختی موقت است. نمونه‌ی شماره ۱۱ و ۱۰ فاقد تیپ غالب بوده و نشانگر اختلاط آب‌ها از چند تیپ مختلف است.



شکل (۴): نمودار پایپر برای نمونه‌های حوضه‌ی حاجیلارچای

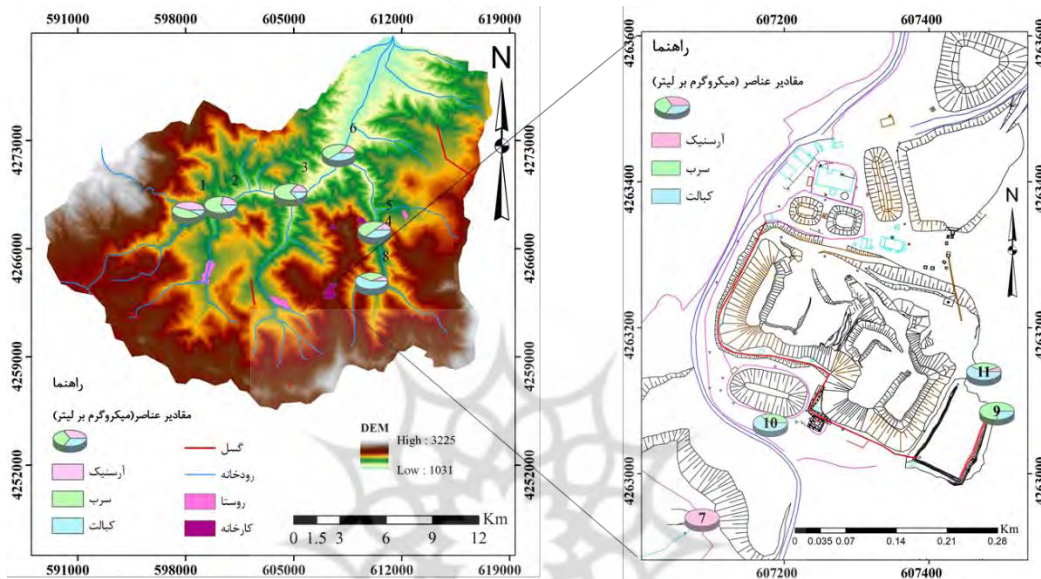
Fig. (4): Piper diagram for samples of Hajilar Chai basin

بر اساس دیاگرام استیف رسم شده برای نمونه‌ها و تطابق با نمونه‌های الگو (Hounslow, 1995) سنگ منشأ انحلالی تعیین گردید (شکل ۵). بر این اساس نمونه‌های ۱، ۲، ۳، ۴، ۵، ۶، ۷، ۸، ۱۰ و ۱۱ دارای منشأ آهکی و نمونه ۹ دارای منشأ آذرین هستند. نمونه‌های ۱۰ و ۱۱ که از پیژومترهای محدوده کارخانه استحصال شرکت واقع شده برداشت شده است، دارای کلراید بالایی بوده و تیپ غالب آنها از نوع کلراید است که احتمالاً علت بالا بودن کلراید در این نمونه‌ها، استفاده از هیپوکلرید کلسیم در فعالیت‌های پاک‌سازی مورد نیاز در این محدوده می‌باشد.



شکل (۵): نمودار استیف نمونه‌های حوضه حاجیلارچای به همراه نمودار الگو
Fig. (5): Stiff diagram of samples of Hajilarchai basin with pattern diagram

تکامل هیدرو شیمیایی ترکیبات اصلی آب می‌تواند واکنش‌پذیری اجزای دیگر محلول مانند فلزات کمیاب را تعیین کرده و تغییراتی در غلظت آن‌ها ایجاد کند. هدایت الکتریکی شاخص خوبی برای نمایش مقادیر کل مواد حل شده در آب است. مطابق جدول شماره ۱ که خلاصه آماری نتایج حاصل از آنالیز نمونه‌ها آورده شده است؛ مقادیر هدایت الکتریکی، کاتیون و آنیون‌های اصلی به‌غیر از یک موقعیت که دستخوش عملیات پاک‌سازی قرار گرفته است در بقیه موقعیت‌ها پایین بوده و روند عمومی جریان آب را نشان می‌دهد. مقادیر pH نمونه‌ها بین ۷/۴ و ۸/۶۹ و در حد خنثی است. نتایج تجزیه شیمیایی نشان‌دهنده‌ی بالا بودن مقادیر عناصر کمیاب سرب، آرسنیک و کبالت در اکثر نقاط نمونه‌برداری از حوضه‌ی مطالعاتی بوده است. مقدار بیشینه مشاهده شده برای کبالت و سرب در نمونه‌های مربوط به پیژومترها می‌باشد در حالی که آرسنیک در نمونه‌های مربوط به رودخانه‌ها و چشمه‌ها بیشترین تمرکز را دارد. در شکل شماره ۳ توزیع این سه عنصر در حوضه با استفاده از نمودار دایره‌ای نشان داده شده است.



شکل (۳): نمودار دایره‌ای نمونه‌های آب

Fig (3): Circular diagram of the water samples

جدول (۱): توصیف آماری نتایج آنالیز هیدرو شیمیایی محدوده‌ی حوضه‌ی حاجیلارچای

Tab. (1): Statistical characters of hydrochemical data Hajilarchai Basin

رودخانه					
متغیرها	واحد	انحراف معیار	میانگین	بیشترین	کمترین
pH	-	۰/۰۶	۸/۵۱	۸/۵۷	۸/۴۱
EC	$\mu S/cm$	۱۱۲/۴۸	۶۰۶/۶	۷۲۲	۴۷۱
Na	mg/L	۸/۴۲	۳۲/۵۲	۴۰/۰۴	۱۸/۶۱
K	mg/L	۰/۷۶	۳/۴۶	۴/۷۲	۲/۷۵
Ca	mg/L	۱۸/۲۱	۸۵/۴۴	۱۰۹/۸۳	۶۰/۵۳
Mg	mg/L	۹/۴۱	۱۹/۴۷	۲۸/۳۲	۵/۳۵
HCO ₃	mg/L	۹۰/۴۱	۳۳۸/۰۲	۴۶۸/۴۸	۲۳۱/۸
Cl	mg/L	۹/۰۷	۲۰/۳۲	۲۶/۹۸	۵/۰۸
F	mg/L	۰/۱۲	۰/۱۸	۰/۳	۰/۰۴
SO ₄	mg/L	۱۳/۸۴	۴۵/۸۲	۵۷/۰۴	۲۳/۳۳
Br	mg/L	۰/۰۷	۰/۰۷	۰/۱۶	۰/۰۰
NO ₃	mg/L	۱/۱۹	۳/۵۱	۵/۲۷	۲/۳۳
NH ₄	mg/L	۰/۴۰	۰/۳۱	۰/۹۱	۰/۰۰
Co	ppb	۲۱/۳۳	۱۲/۷۹	۴۱/۴۸	۶/۰۵
Cu	ppb	۴/۶۲	۱۰/۳۴	۲۳/۱۲	۰/۰۰

ادامه‌ی جدول (۱): توصیف آماری نتایج آنالیز هیدرو شیمیایی محدوده‌ی حوضه‌ی حاجیلارچای
Continues Tab. (1): Statistical characters of hydrochemical data Hajilarchai Basin

متغیرها	واحد	انحراف معیار	میانگین	بیشترین	کمترین
Cu	ppb	۴/۶۲	۱۰/۳۴	۲۳/۱۲	۰/۰۰
Mn	ppb	۴۵/۰۴	۲۹/۹۶	۹۴/۷۴	۲۳/۲۴
Ni	ppb	۲۲/۸۳	۱۹/۸۰	۴۹/۱۳	۰/۰۰
Pb	ppb	۶۵/۰۷	۳۵/۵۶	۹۰/۴۳	۸/۲۳
Zn	ppb	۷۰/۲۹	۹/۳۰	۸۱/۱۸	۵۹/۰۸
As	ppb	۳۰/۶۰	۳۲/۵۷	۸۶	۲
CN	ppb	۲/۷۶	۱/۳۵	۴/۳۰	۱/۱۰
چشمه					
pH	-	۰/۱۴	۸/۵۷	۸/۶۹	۸/۴۲
EC	$\mu S/cm$	۲۵۶/۵۱	۶۰۸/۳۳	۸۸۳	۳۷۵
Na	mg/L	۶/۴۲	۳۱/۹۵	۳۹/۰۷	۲۶/۶۱
K	mg/L	۰/۲۹	۲/۴۹	۲/۷۹	۲/۲۲
Ca	mg/L	۱۵/۶۷	۹۴/۷۷	۱۱۰/۵۷	۷۹/۲۳
Mg	mg/L	۴/۲۸	۲۷/۸۸	۳۱/۷۳	۲۳/۲۶
HCO ₃	mg/L	۳۶/۰۳	۳۸۲/۶۷	۴۱۹/۶۸	۳۴۷/۷۰
Cl	mg/L	۳۰/۷۵	۳۰/۸۰	۶۶/۰۲	۹/۳۱
F	mg/L	۰/۱۷	۰/۲۷	۰/۴۶	۰/۱۳
SO ₄	mg/L	۱۲/۰۱	۴۷/۸۶	۶۱/۰۳	۳۷/۵۱
Br	mg/L	۰/۰۹	۰/۱۰	۰/۱۶	۰/۰۰
NO ₃	mg/L	۱۷/۲۴	۱۶/۳۳	۳۶/۱۳	۴/۶۱
NH ₄	mg/L	۰/۰۵	۰/۰۳	۰/۰۸	۰/۰۰
Co	ppb	۳/۸۲	۴/۳۵	۷/۱۶	۰/۰۰
Cu	ppb	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰
Mn	ppb	۵۷/۶۶	۴۲/۲۳	۱۰۸/۵۰	۳/۵۴
Ni	ppb	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰
Pb	ppb	۱۵/۷۵	۱۱/۰۶	۲۹/۰۹	۰/۰۰
Zn	ppb	۱۰/۸۰	۶۶/۵۰	۷۸/۸۱	۵۸/۶۱
As	ppb	۹۱/۷۷	۵۴/۰۳	۱۶۰	۱
CN	ppb	۱/۶۵	۱/۴۵	۳/۲۵	۰/۰۰
بیزومتر					
pH	-	۰/۸۳	۷/۷۴	۸/۶۶	۷/۰۴
EC	$\mu S/cm$	۶۹۲۹/۴۹	۴۵۲۹/۶۷	۱۲۵۳۰	۴۱۲
Na	mg/L	۳۸۳/۵۳	۳۰۶/۶۳	۷۴۹/۳۵	۷۵/۷۲

ادامه‌ی جدول (۱): توصیف آماری نتایج آنالیز هیدرو شیمیایی محدوده‌ی حوضه‌ی حاجیلارچای
Continues Tab. (1): Statistical characters of hydrochemical data Hajilarchai Basin

متغیرها	واحد	انحراف معیار	میانگین	بیشترین	کمترین
K	mg/L	۱۱/۶۷	۹/۴۶	۲۲/۹۳	۲/۴۷
Ca	mg/L	۶۵۷/۷۷	۴۹۶/۴۸	۱۲۵۲/۶۶	۵۶/۶۸
Mg	mg/L	۷۱/۲۰	۵۸/۶۰۷	۱۴۰/۵۲	۱۰/۴۴
HCO ₃	mg/L	۹۲۴/۴۸	۹۵۹/۵۳	۲۰۲۷/۰۳	۴۲۴/۵۶
Cl	mg/L	۱۵۶۷/۷۶	۱۰۲۸/۰۷	۲۸۳۳/۴۲	۹/۴۶
F	mg/L	۲/۶۵	۱/۷۱	۴/۷۷	۰/۱۴
SO ₄	mg/L	۵۷/۷	۷۳/۶۱	۱۴۰/۲۱	۳۸/۷۴
Br	mg/L	۴۰/۳۸	۲۸/۶۶	۷۴/۹	۰/۳۱
NO ₃	mg/L	۴/۲۳	۶/۴۵	۱۱/۱۱	۲/۸۶
NH ₄	mg/L	۰/۰۳	۰/۰۲	۰/۰۶	۰/۰۰
Co	ppb	۳۵۴/۳۸	۲۵۷/۴۱	۶۶۵/۹	۳۲/۳۲
Cu	ppb	۲۰۶/۶۸	۲۱۴/۳۰	۴۱۲/۴	۰/۰۰
Mn	ppb	۸۲/۲۸	۲۳۸/۲	۳۲۱/۸	۱۵۷/۳۰
Ni	ppb	۲۶/۷۷	۳۶/۵۶	۶۵/۹	۱۳/۴۴
Pb	ppb	۱۸۸/۶۶	۱۸۰/۲۸	۳۹۵/۸	۴۵/۰۳
Zn	ppb	۴۲/۵۷	۱۵۸/۹	۲۰۸	۱۳۲/۴۰
As	ppb	۴/۳۹	۳/۵۳	۸/۶	۱
CN	ppb	۶/۲۷	۱۴/۸	۲۰/۷۵	۸/۲۵

از روش تحلیل عاملی برای تعیین عوامل مؤثر بر کیفیت آب حوضه‌ی حاجیلارچای استفاده شده است. به منظور متفاوت بودن واحدهای متغیرها، ابتدا اقدام به استاندارد کردن داده‌ها شد. در مرحله بعد برای به دست آوردن عوامل، روش تجزیه و تحلیل مؤلفه‌های اصلی به کار برده شد و از روش واریانس برای چرخش عوامل استفاده شد. پارامترهای آماری شامل مقادیر ویژه، درصد واریانس و درصد تجمعی برای بررسی دقیق متغیرها و انتخاب عوامل مؤثر در محدوده محاسبه گردید. بر اساس جدول ۲، ۴ عامل که مقادیر ویژه بالاتر از یک دارند به عنوان عوامل اصلی شناسایی شدند که ۹۴/۵ درصد از تغییرات کل را شامل شدند.

عامل اول که ۶۴/۴۹ درصد از واریانس کل تغییرات را شامل می‌شود و مؤثرترین عامل بر کیفیت آب است، شامل پارامترهای سدیم، پتاسیم، کلسیم، منیزیم، سولفات، بی‌کربنات، کلر، بر، EC، کبالت، نیکل، سرب، روی، با بار عاملی مثبت و pH، با بار عاملی منفی است. منفی بودن مقادیر pH بیانگر افزایش انحلال‌پذیری عناصر به‌ویژه کاتیون‌ها با کاهش pH است. مقادیر بار عاملی بالای سدیم، پتاسیم، کلسیم، منیزیم، بی‌کربنات، سولفات،

کلراید و EC نشان‌دهنده‌ی روند عمومی آب و تأثیرپذیری از سازندهای تبخیری و نمکی است. بالا بودن بار عاملی عناصر کمیاب کبالت، نیکل، سرب، روی و بر نشان می‌دهد که این عناصر منشأ طبیعی داشته و از سازندهای منطقه منشأ گرفته است. تشکیل کمپلکس‌های سولفاتی و کلرایدی نقش مهمی در آزادسازی این عناصر داشته است (سلطانی و همکاران، ۲۰۱۸) (اسماعیلی و همکاران، ۲۰۱۷)

عامل دوم ۱۳/۲ درصد از تغییرات کیفیت آب را کنترل می‌کند و شامل نیترات، آمونیوم و فلوراید با بار عاملی بالا می‌باشد. وجود پارامتر نیترات نشان‌دهنده‌ی منشأ انسانی این عامل است که می‌تواند ناشی از فعالیت‌های کشاورزی، دام‌پروری و ورود فاضلاب انسانی به منابع آبی باشد.

عامل سوم با واریانس ۱۰/۸ درصد شامل مس و سیانید می‌باشد. با توجه به اینکه منشأ عمومی مس در منطقه ژئوژنیک است و منشأ آنتروپوژنیک برای مس دیده نمی‌شود، پس لذا به نظر می‌رسد همراهی سیانید با مس عموماً ژئوژنیک بوده و به دلیل پایین بودن غلظت این دو پارامتر در منطقه در یک عامل قرار گرفته‌اند. با این وجود فعالیت‌های انسانی به خصوص فعالیت‌های معدنی پتانسیل آلودگی دارد، لذا بایستی پایش دائمی فعالیت معدن ادامه یابد.

عامل چهارم با درصد واریانس ۵/۷ درصد شامل منگنز با بار عاملی مثبت و آرسنیک با بار عاملی منفی است که نشان‌دهنده‌ی این موضوع است که رفتار ژئوشیمیایی معکوس هم دارند و در خلاف جهت هم وارد می‌شوند. با افزایش غلظت یکی از آن‌ها در آب غلظت دیگری کاهش می‌یابد؛ زیرا آرسنیک و منگنز در شرایط اکسیداسیون و احیا رفتارهای متفاوتی از خود نشان می‌دهند. به این صورت که در آب‌های سطحی و نزدیک به سطح عنصر منگنز به صورت کاتیون و اغلب $+2$ حضور دارد و در شرایط اکسایشی متحرک است. در حالی که آرسنیک در آب‌های سطحی و نزدیک به سطح به صورت آنیون حضور داشته و در شرایط کاهش‌ی متحرک است (اسمیت و هایک، ۱۹۹۹: ۴۷).

جدول (۲): نتایج تجزیه به عوامل پس از چرخش واریماکس

Tab. (2): Decomposition results to factors after varimax rotation

متغیر	عامل چهارم	عامل سه	عامل دو	عامل یک
Na	۰/۱۴۶	۰/۱۱۱	-۰/۰۷۲	۰/۹۸۰
K	۰/۰۶۴	۰/۰۲۲	-۰/۱۵۷	۰/۹۸۲
Ca	۰/۰۷۸	۰/۱۳۰	-۰/۰۷۰	۰/۹۸۳
Mg	۰/۰۹۱	-۰/۰۷۷	-۰/۱۳۶	۰/۹۷۰
SO4	-۰/۰۵۰	۰/۰۳۰	-۰/۱۵۱	۰/۹۴۴
HCO3	۰/۱۱۹	۰/۰۶۵	-۰/۲۱۴	۰/۹۶۲
Cl	۰/۰۹۸	۰/۱۲۳	۰/۰۱۲	۰/۹۸۶

ادامه‌ی جدول (۲): نتایج تجزیه به عوامل پس از چرخش واریماکس

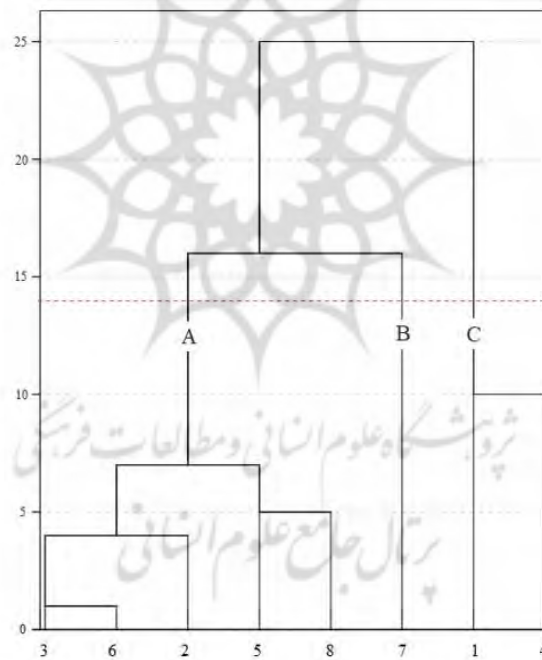
Continues Tab. (2): Decomposition results to factors after varimax rotation

متغیر	عامل چهار	عامل سه	عامل دو	عامل یک
EC	۰/۰۹۹	۰/۰۳۰	۰/۰۱۵	۰/۹۹۲
pH	-۰/۵۵۶	۰/۲۱۱	۰/۰۷۳	-۰/۷۷۲
Co	۰/۱۱۸	۰/۱۲۶	-۰/۰۵۰	۰/۹۸۳
Cu	۰/۱۹۴	۰/۸۸۹	-۰/۱۱۰	۰/۳۶۸
Mn	۰/۸۷۳	۰/۲۹۹	-۰/۰۰۹	۰/۱۱۹
Ni	۰/۰۸۰	۰/۰۷۳	-۰/۰۳۲	۰/۹۹۰
Pb	۰/۱۵۸	۰/۰۰۹	-۰/۱۶۲	۰/۹۳۶
Zn	۰/۵۲۵	۰/۳۲۱	-۰/۰۸۵	۰/۷۶۸
F	۰/۰۳۰	۰/۰۰۰	۰/۹۸۱	-۰/۰۵۲
Br	۰/۱۱۰	۰/۱۸۳	-۰/۰۲۵	۰/۹۷۵
NO3	۰/۲۱۹	-۰/۱۰۰	۰/۸۶۳	-۰/۱۸۵
NH4	-۰/۰۴۶	-۰/۰۱۳	۰/۹۶۰	-۰/۱۱۲
As	-۰/۶۹۲	-۰/۰۶۵	-۰/۱۷۸	-۰/۰۹۶
CN	۰/۱۶۱	۰/۹۶۹	-۰/۰۰۹	-۰/۰۷۳
مقدار ویژه	۱/۲۰۰	۲/۲۷۵	۲/۷۷۸	۱۳/۵۲۶
درصد واریانس هر عامل	۵/۷۱۵	۱۰/۸۳۳	۱۳/۲۲۸	۶۴/۴۰۹
درصد تجمعی واریانس	۹۴/۱۸۵	۸۸/۴۷۱	۷۷/۶۳۷	۶۴/۴۰۹

در این مطالعه برای گروه‌بندی نمونه‌های آب از تحلیل خوشه‌ای استفاده شد. تحلیل خوشه‌ای نمونه‌های آب حوضه‌ی آبریز حاجیلارچای برای بررسی ارتباط مناطق مختلف و ارتباط عناصر با هم یک بار برای موقعیت‌ها و یک بار برای پارامترهای اندازه‌گیری شده اعم از عناصر اصلی، کمیاب، سیانید، pH و EC، انجام شد که در شکل‌های ۶ و ۷ نشان داده شده است. نمودارهای خوشه‌ای رسم شده برای موقعیت‌های منطقه به سه دسته تقسیم می‌شود (شکل ۶). موقعیت‌های ۳، ۶، ۲، ۵ و ۸ که در یک خوشه قرار گرفتند، عموماً دارای عناصر کمیاب پایین بوده و از روند ژئوشیمیایی یکسانی پیروی می‌کنند. دسته دوم فقط شامل موقعیت ۷ می‌باشد که به علت نزدیکی به محدوده کارخانه و تأثیرپذیری از فعالیت‌های انسانی دارای هدایت الکتریکی و نترات بالایی است. دسته سوم شامل موقعیت‌های ۱ و ۴ است. در این دو موقعیت بیشترین تمرکز آرسنیک دیده می‌شود.

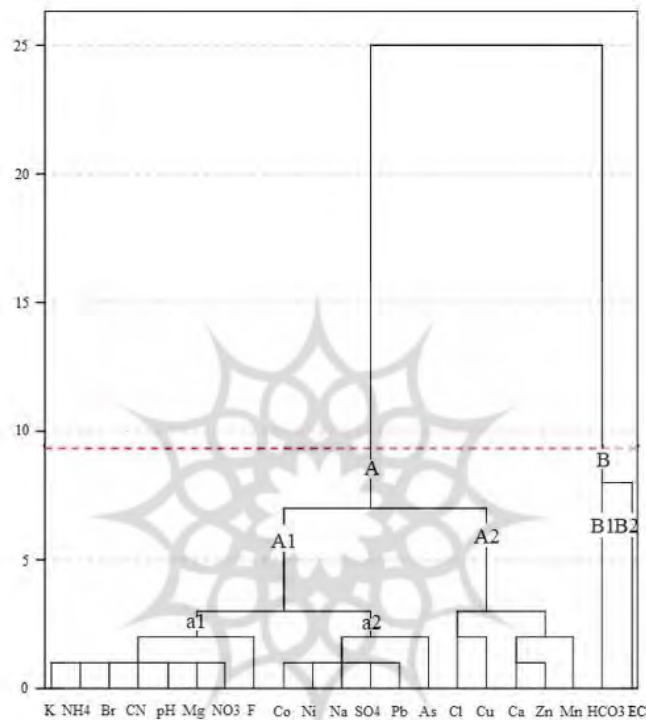
شکل ۷ نمودار مربوط به تحلیل خوشه‌ای عناصر را نشان می‌دهد. در این نمودار عناصر به دو دسته کاملاً مجزا A1 و A2 تقسیم شده است. دسته اول (A1) خود به دو زیر دسته‌ی (a1 و a2) تقسیم شده است. در دسته اول پارامترهای K, NH₄, Br, CN, pH, Mg, NO₃, F که با شاخه‌های کوتاه‌تری به هم متصل شده‌اند و نیز

پارامترهای Co, Ni, Na, SO₄, Pb, As که با اتصالات کوتاه در یک شاخه قرار گرفتند، همبستگی بالا و خاستگاه مشابهی را نشان می‌دهند. قرار گرفتن پارامترهای NH₄, CN و NO₃ در زیر دسته a1 می‌تواند به این علت باشد که سیانید قادر است به کمک باکتری‌های تجزیه‌کننده به آمونیوم تجزیه شود و آمونیوم در مرحله بعدی تحت فرایند نیتریفیکاسیون توسط باکتری‌های شوره‌گذار به نیترات تبدیل شود. در دسته A2 پارامترهای Cl, Cu, Ca, Zn, Mn قرار گرفتند. منشأ این عناصر از سازندهای منطقه می‌باشد. در دسته دوم پارامترهای EC و HCO₃ هرکدام در زیر دسته مجزا قرار گرفته است. احتمالاً علت تنها قرار گرفتن HCO₃ به دلیل منشأ متفاوت آن از دیگر پارامترهاست.



شکل (۶): نمودار دندروگرام موقعیت‌های منطقه‌ی مورد مطالعه

Fig. (6): Dendrogram diagram of the locations of the study area



شکل (۷): نمودار دندروگرام عناصر نمونه‌های منطقه‌ی مورد مطالعه

Fig. (7): Dendrogram diagram of elements of the study area

پس از بررسی‌های انجام شده نتایج نمایانگر این بوده است که روش‌های گرافیکی و آماری به عنوان مکمل هم عمل کرده و شناخت خوبی از حوضه مطالعاتی ارائه می‌کند. این مطالعات نشان‌دهنده‌ی زمین‌زاد بودن عناصر کمیاب در این حوضه بوده است. با توجه به مطالعاتی که اخیراً در محدوده‌ی اهر و ورزقان انجام شده است (رزاق و همکاران، ۲۰۲۰)؛ نتایج حاکی از بالا بودن عناصر در این محدوده به علت کانی‌زایی بودن منطقه و بالا بودن ایندکس عناصر در سنگ‌هاست؛ بنابراین نتیجه می‌شود منشأ عناصر کمیاب از سازندهای حوضه می‌باشد ولی مطالعات انجام شده در این تحقیق برای تشخیص دقیق سازندهای آزاد کننده عناصر، کافی نبوده و نیاز به مطالعات بیشتر می‌باشد.

۴- نتیجه‌گیری

نمونه‌های آبی محدوده‌ی مطالعاتی دارای مقادیر بالای کلسیم و بی‌کربنات هستند که ناشی از سازندهای آهکی می‌باشند. سازندهای آهکی تأثیرگذار با استفاده از نمودارهای هیدرو شیمیایی تعیین گردید. تحلیل عاملی بیانگر

این است که ۴ عامل در کیفیت آب منطقه تأثیرگذار بوده است. مؤلفه‌های اول، سوم و چهارم با مجموع واریانس ۸۰/۹۵ در صد ناشی از فرایندهای زمین‌زاد هستند. مؤلفه دوم با درصد واریانس ۱۳/۲۲ درصد به علت وجود نیترات انسان‌زاد محسوب می‌شود که ناشی از فاضلاب‌ها، دامپروری و احتمالاً کشاورزی است. نتایج تحلیل خوشه‌ای نشانگر وجود همبستگی بالا بین پارامترهای K, NH₄, Br, CN, pH, Mg, NO₃, F است این پارامترها تحت تأثیر فعالیت‌های انسانی بوده و دارای مقادیر پایین در محدوده هستند. با این وجود به دلیل وجود فعالیت‌های معدنی موجود در این حوضه و پتانسیل آلاینده‌ی فعالیت‌های معدنی، منابع آب، خاک و هوا در این حوضه نیاز به پایش دائمی دارد. بین پارامترهای Co, Ni, Na, SO₄, Pb, As نیز ضریب همبستگی بالایی دیده می‌شود؛ مقادیر این پارامترها در منطقه بالا می‌باشد. پارامترهای Cl, Cu, Ca, Zn, Mn که در یک دسته قرار گرفتند دارای همبستگی پایینی هستند که می‌تواند به دلیل تفاوت در سنگ منشأ آن‌ها باشد.

نتایج حاصل از تجزیه و تحلیل نمونه‌ها، نشان‌دهنده بالا بودن مقادیر سرب، آرسنیک و کبالت در منطقه است که در برخی نقاط بیش از ۱۰ برابر مقدار استاندارد سازمان بهداشت جهانی (WHO) است. نتایج حاصل از آنالیزهای چندمتغیره نشان می‌دهد که عناصر کمیاب از سازندهای زمین‌شناسی منطقه منشأ گرفته‌اند و تعیین دقیق منشأ سازندی هر یک از آن‌ها نیازمند به بررسی‌های دقیق‌تر ژئوشیمیایی می‌باشد. این منطقه به علت این که منطقه‌ی کانی‌زایی بوده، دارای مقادیر بالای عناصر کمیاب است و فعل و انفعالات گوناگون سبب آزادسازی این عناصر می‌شود؛ بنابراین به علت وجود مقادیر بالای عناصر در نمونه‌های آبی، لزوم تعیین شرایط اکسیداسیون و احیا به منظور بررسی مکانیسم‌های حاکم بر انحلال عناصر کمیاب و کنترل ورود عناصر به آب‌ها به منظور جلوگیری از غنی‌شدگی و همچنین پایش دائمی فعالیت‌های معدنی موجود در این حوضه از اقداماتی است که توصیه می‌شود صورت پذیرد.

۵-منابع

- Adler R. Rascher J. (2007). A Strategy for the Management of Acid Mine Drainage from Gold Mines in Gauteng. CSIR: Pretoria, South Africa.
- Andriani, P. (2016). Petrology and petrography of intrusive masses of Andrian gold deposit, West Varzeqan, East Azerbaijan, M.Sc. Thesis, Payamnoor Shabestar University.
- Al-Garni S. (2005). Biosorption of lead by gram-ve capsulated and non-capsulated bacteria. *Water SA* 1(3): 345-349
- Ameh, E.G. & Akpah, F.A. (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.
- Asghari Moghaddam A. (2010). Principles of Groundwater Recognition, Tabriz University Press, pp 349
- Asghari Moghaddam, A., Nadiri, A.A. & Sadeghi-Aghdam, F. (2018). Investigation of hydrochemical properties of groundwater in Naqadeh plain aquifer and heavy metal pollution index (HPI), *Earth Sciences* 29 (15): pp. 110-97.
- Asgharai Moghaddam A. Nadiri 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. doi: 10.22071/gsj.2018.127310.1464
- Asghari Saraskanrood S. Dolatshahi Z. & Pourahmad M. (2016). The effect of heavy elements on the quality of extracted water in Khorramabad using standards (National, World Health Organization and EPA). *Journal of Hydro geomorphology*, 3 (9), 21-41.
- CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment). (1991). Interim Canadian environmental quality criteria for contaminated sites. CCME, Winnipeg.
- Davis N.S. & Dewiest, R.J.M. (1966). Hydrogeology. John Wiley and Sons. Inc, U.S.A. 463 pp.
- Duffus, J.H. (2002). Heavy metals-a meaningless term?. *Pure and Applied Chemistry* 74(5): 793-807
- Dzombak, DA., Ghosh, R.S., Wong-Chong GM. (2016). Cyanide in water and soil: chemistry risk and management. Taylor & Francis Group, Boca Raton
- Emberger, L. (1930). La vegetation de la region mediterraneenne. Essai d'une classification des groupments vegetaux. *Rev. Gen. Bot* 42: 641- 662,705-721.
- Esmaili, S., Asghari Moghaddam, A., Barzegar, R. & Tziritis, E. (2017). 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* 11:5.

- He J. & Charlet L. (2013). A review of arsenic presence in China drinking water, *Journal of Hydrology* 49(2): 79-88.
- Hounslow A W. (1995). Water quality data: analysis and interpretation: Lewis publishers.
- Iranian Institute of Standards and Industrial Research. (2011). Drinking water and national standard No. 1053. Physical and chemical properties, fifth revision.
- Jaszczak, E., Polkowska, Z., Narkowicz, S. & Namiesnik (2017). Cyanides in the environment Analysis problems and challenges. *Environ Sci Pollut Res*, 24: 15929-15948.
- Johnson, Craig. A. (2015). The fate of cyanide in leach wastes at gold mines: An environmental perspective, *Applied Geochemistry*, 57: 194-205.
- Jones DA. (1998). Why are so many food plants are cyanogenic? *Phytochemistry* 47:155–162
- Karlsson HL Botz M. (2004). Ammonia nitrous oxide and hydrogen cyanide emissions from five passenger vehicles, *Sci Total Environ* 334-335:125–132
- Lottermoser, B. (2007). Mine Wastes: Characterization. Treatment and Environmental Impacts: New York, NY, USA, 2007: pp. 1-290.
- Nabavi, M. H., (1976), Introduction to Geology of Iran, *Geological Survey of Iran*; pp. 107
- Nadiri A.A. Asghari Moghadam A. Sadeghi Aghdam F. & Aghaei H. (2012). Investigation of arsenic anomalies in water resources of Sahand Dam, *Environmental Studies* 38 (3): pp. 61-7.
- Nadiri, A.A., Sadeghi, Aghdam, F., Asghari Moghadam, A. & Naderi, K. (2015). Evaluation of salinity and arsenic as destructive factors of surface and groundwater quality in Sahand dam catchment, *Journal of Hydro geomorphology* 2 (4), 79-99.
- Nadiri, A.A, Sadeghi Aghdam, F., Khatibi, R. & Asghari Moghaddam, A. (2018). The problem of identifying arsenic anomalies in the basin of Sahand dam through risk-based 'soft modelling, *Science of the Total Environment* 613–614: 693–706.
- National Standard of Iran (2009). Drinking Water, Physical and Chemical Properties, Iranian Institute of Standards and Industrial Research, Standard No. 1053, Revised 5.
- Omotola Fashola, M., Mpode Ngole-Jeme V. & Oluranti Babalola O. (2016). Heavy metal pollution from gold mines: Environmental effects and bacterial strategies for resistance, *International Journal of Environmental Research and Public Health* 13(11): 1047.
- Osman, A. Abdalla E. Suliman F.O. Al-Ajmi H. Al-Hosni T. & Rollinson H. (2009). Cyanide from mining and its effect on groundwater in aride areas, Yanqul mine of Oman. *Sci Environ Earth* 60:885_892.
- Petrova Simenova, F. & Fishbein, L. (2004). Hydrogen cyanide and cyanides: human health aspects. WHO, Geneva

- Razzag, S. Nadiri, A.A. Sadeghfam, S. (2020). An investigation of contaminants origins in natural water resources (Ahar plan, NW Iran). *International Scientific and Vocational Studies Congress- Engineering (BILMES EN 2020)*. 35-47.
- Reimann C. Banks D. & Caritat P. (2000). Impacts of airborne contamination on regional soil and water quality: the Kola Peninsula, Russia, *Environmental Science & Technology*, 34: 2727-2732.
- Pourranjbari, Kh. (2015). Study on the geochemical properties of surface water and groundwater of Cu-Mo porphyry Haftcheshmeh ore (Varzeghan-East Azarbaijan), Master Thesis, University of Tabriz.
- Schneider, J., Bürger, V., Arnold F. (1997). Methyl cyanide and hydrogen cyanide measurements in the lower stratosphere: implications for methyl cyanide sources and sinks, *Journal of Geophys Res* 102:25501-22506
- S. Smith K. & L.O. Huyck H. (1999). An overview of the abundance, relative mobility, bioavailability and human toxicity of metals. *Reviews in Economic Geology*, v. 6, p. 29-70.-
- Soltani S. Asghari Moghaddam A. Barzegar R. Kazemian N. & Tziritis E. (2018). Hydrogeochemistry and water quality of the Kordkandi Duzdudan plain, NW Iran: application of multivariate statistical analysis and PoS index. *Environ Monit Assess* 189: 455.
- WHO. (2017). Guidelines for drinking water quality, World Health Organization.