

زمین شیمی زیست محیطی آب، خاک و رسوبات کانسار مس دره زار(کرمان)

فرید مُر

استاد بخش علوم زمین، دانشگاه شیراز

نغمه سلطانی

دانشجوی کارشناسی ارشد زمین شناسی اقتصادی دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شیراز

بهنام کشاورزی

استادیار بخش علوم زمین، دانشگاه شیراز

مهرداد کریمی

استادیار بخش زمین شناسی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شیراز

عصمت اسماعیل زاده

پژوهشگر تحقیق و توسعه، واحد آب و محیط زیست مجتمع مس سرچشمه

تاریخ پذیرش: ۹۱/۰۲/۱۲

n_soltani@ymail.com

چکیده

کانسار مس پورفیری دره زار در جنوب معدن مس سرچشمه واقع شده است. در این پژوهش اثرات آلودگی زیست محیطی ناشی از کانی سازی طبیعی و معدن کاری در کانسار مس دره زار بررسی شده است. بدین منظور ۱۱ نمونه آب، ۳۳ نمونه رسوب و ۱۵ نمونه خاک جمع آوری و تجزیه شد. ضریب هبستگی بین کمیت های مختلف در نمونه های آب محاسبه شد. نمونه های آب با pH پایین دارای غلظت های بالایی از سولفات و فلزات سنگین هستند. تیپ بیشتر آب های منطقه نیز بر اساس داده های حاصل از کاتیون و آئیون های اصلی در نمودار پایپر و دارف، کلسیم- سولفاتی است. تحلیل مؤلفه اصلی نشان می دهد که کمیت های اندازه گیری شده در سه مؤلفه قرار می گیرند. محاسبه ضریب غنی شدگی و شاخص زمین انباشت نشان می دهد که رسوبات از فلزات سنگین مس، مولیبدن، سرب و آنتیموان غنی شده اند. همچنین نتایج حاصل از تجزیه نمونه های خاک غلظت های بالایی را برای عنصر مولیبدن، مس و سرب نشان می دهد. بیشتر نمونه های خاک با غلظت بالای مولیبدن با گوسان همراه می باشند که ظاهرا دلیل آن انحلال ناپذیر بودن مولیبدن در محیط خاک است.

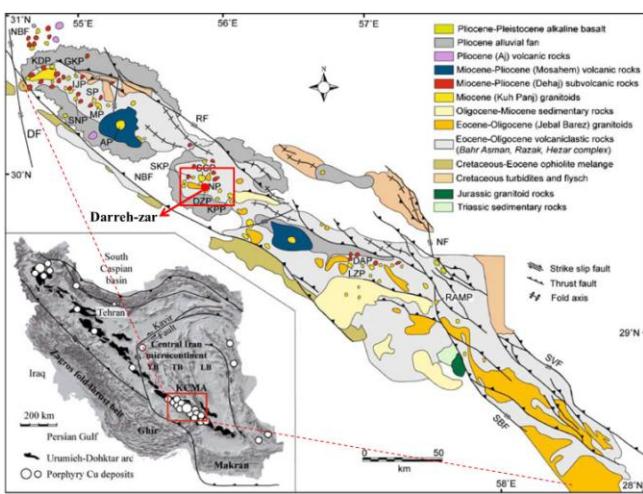
واژه های کلیدی: مس پورفیری، دره زار، ضریب غنی شدگی، شاخص زمین انباشت، فلزات سنگین.

مقدمه

موجودات زنده و سلامت آن ها به محصولات خاک و کیفیت آن بستگی دارد(Pendias, 2007). در بسیاری از موارد به ویژه در مناطق دارای کانه زایی، و در نبود آلودگی انسان زاد، خاک صرفا به دلیل نوع سنگ بستر با ویژگی های زمین شناختی منطقه، دارای غلظت بالایی از فلزات سنگین می باشد در غیر این محیط سطحی، باطله های دارای کانی های سولفیدی به ویژه پیریت پس از قرار گرفتن در معرض هوازدگی، زهاب اسیدی تولید کرده (Akcil and

آب مهم ترین منبع حیات و عامل بقای انسان و دیگر جانداران در زمین است. رسوب نیز مهم ترین محیط در ارتباط با آب است. آب و رسوب می توانند تاثیر زیادی بر یکدیگر داشته باشند. خاک نیز به عنوان بخشی از بوم سامانه، دارای نقش حیاتی برای انسان و سایر موجودات است؛ زیرا تغذیه

به ارتفاع بیش از ۳۲۰۰ متر در آن وجود دارد. محل کانسار نیز کوهستانی بوده و دارای دامنه‌های پرشیب است. نزدیک ترین آبادی به دره زار، روستای گوئین می‌باشد که در فاصله ۴ کیلومتری جنوب آن واقع است. در منطقه دره زار واحدهای سنگی از ائوسن تا کواترنری رخمنون دارد، و فعالیت‌های رسوی و ماقماتیسم در طول این بازه زمانی در منطقه دیده می‌شود. واحدهای سنگی آتششناشی- رسوی (ترکی آندزیت، تراکی بازالت، بازالت، توف و آذر آواری‌ها) به سن ائوسن به عنوان میزبان توده نفوذی "پورفیری دره زار" در منطقه بیشترین گسترش را دارند. سنگ‌های نفوذی در ناحیه به صورت توده های قلایی- کلسیمی نیمه عمیقی ظاهر می‌شوند که دایک‌های متعددی به سن الیگو- میوسن آن‌ها را قطع کرده است. ترکیب سنگ شناختی این دایک‌ها بیشتر از نوع دیبوریت پورفیری و دیابازی می‌باشد و کانی‌های سولفیدی مس به ندرت در آن‌ها دیده می‌شود (معانی جو، ۱۳۷۰). چهار هاله دگرسانی اولیه در این کانسار مشخص شده است: پتانسیمی، سریسیتی، رسی و پروپلیتی (عبدلزاده، ۱۳۸۴). زون دگرسانی سریسیتی در منطقه دارای رخمنون وسیع، و بیش از ۱۰ درصد حجمی کانی پیریت می‌باشد.



شکل ۱. موقعیت کانسوار مس پورفیری دره زار در کمربند دهگ- ساردوئیه (Shafiei, 2008).

روش کار

به منظور مطالعه زمین شیمیایی آب، رسوب و خاک های محدوده کانسار دره زار در اردیبهشت ماه ۱۳۹۰، تعداد ۱۱ نمونه آب، ۳۳ نمونه رسوب و ۱۵ نمونه خاک برداشت شد(شکل ۲). نمونه برداری آب از رودخانه دره زار، و حوضچه های فصلی درون محدوده کانسار انجام شد. پارامترهای مانند دما، pH، EC توسط دستگاه قابل حمل در محل نمونه برداری اندازه گیری شدند. برای سنجش فلزات سنگین بخش کلوئیدی نمونه های آب با استفاده از فیلتر ۰/۴۵ میکرون جدا گردید، و pH نمونه ها با استفاده از اسید نیتریک غلیظ به کمتر از ۲ رسانده شد. برای تجزیه کاتیون ها و آنیون های اصلی، نمونه های آب بدون فیلتر و اسیدی شدن به آزمایشگاه زاگرس آبشناس فارس

(Koldas, 2006) و باعث متحرک شدن فلزهای بالقوه سمی می شوند (Siegel, 2002). زهاب های اسیدی معدن شاید بدترین مشکل زیست محیطی باشد که اثرات منفی و زیانباری بر کیفیت آب های سطحی و زیرزمینی دارد (Kelly, 1988; Cherry et al, 2001; Lin et al, 2007). از مشخصات عمده زهاب های اسیدی می توان به pH پایین (اسیدینگی بالا)، تحرک و در نتیجه غلظت های بالای فلز (Olías et al, 2006) افزایش میزان سولفات ها و آهن آزاد (Canovas, 2007)، ایجاد مواد جامد معلق و تشکیل لجن بیش از حالت معمول اشاره کرد. بنابراین تعیین غلظت فلزات سنگین در محیط های مختلف به ویژه آب، رسوب و خاک در مناطق معدنی ضروری به نظر می رسد. با توجه به کاهنه زایی سولفیدی و معدن کاری صورت گرفته در کانسار مس پورفیری دره زار، زمین شیمی زیست محیطی آب، رسوب و خاک های موجود در منطقه موضوع این پژوهش می باشد. صورت غلظت طبیعی فلزات سمی در خاک معمولاً اندک است (Siegel, 2002). کاهنه زایی طبیعی، و فعلیت های معدن کاری مهم ترین عوامل آلودگی های زمین زاد و انسان زاد در مناطق معدنی هستند که سبب آزادسازی و انتقال فلزات سنگین به محیط های مختلف چرخه استخراج آن ها به تولید مقدار زیادی سنگ باطله منجر می شود. با توجه به حاکم بودن شرایط اکسایشی در محیط سطحی، باطله های دارای کانی های سولفیدی به ویژه پیریت پس از قرار گرفتن در معرض هوازدگی (Akcil and Koldas, 2006)، زهاب اسیدی تولید کرده و باعث متحرک شدن فلزهای بالقوه سمی می شوند (Siegel, 2002). زهاب های اسیدی معدن شاید بدترین مشکل زیست محیطی باشد که اثرات منفی و زیانباری بر کیفیت آب های سطحی و زیرزمینی دارد (Cherry et al, 2001; Kelly, 1988). از مشخصات عمده زهاب های اسیدی می توان به pH پایین (اسیدینگی بالا)، تحرک و در نتیجه غلظت های بالای فلز (Olías et al, 2006) افزایش میزان سولفات ها و آهن آزاد (Canovas, 2007) ایجاد مواد جامد معلق و تشکیل لجن بیش از حالت معمول اشاره کرد. بنابراین تعیین غلظت فلزات سنگین در محیط های مختلف به ویژه آب، رسوب و خاک در مناطق معدنی ضروری به نظر می رسد. با توجه به کاهنه زایی سولفیدی و معدن کاری صورت گرفته در کانسار مس پورفیری دره زار، زمین شیمی زیست محیطی آب، رسوب و خاک های موجود در منطقه موضوع این پژوهش می باشد.

زمین شناسی منطقه مورد مطالعه

کانسار مس پورفیری دره زار در جنوب شرقی کمریند آتشفشنای، نفوذی دهچ- ساردوئیه(کمان ارومیه- دختر جنوبی) و در ۱۰ کیلومتری جنوب معدن مس سرچشمه واقع شده است(شکل ۱). این کانسار در نزدیکی بخش پاریز و در منطقه بند مizar قرار دارد که منطقه‌ای کوهستانی است و قله هایی

بحث

زمین شیمی و مطالعات آماری نمونه های آب

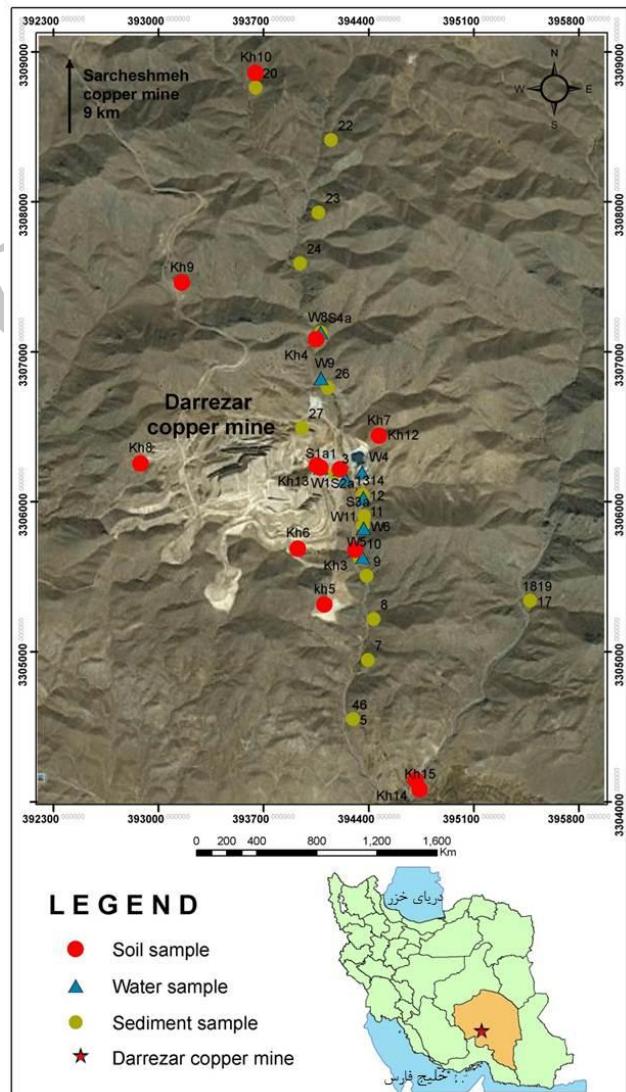
آمار توصیفی نمونه های آب در جدول شماره(۱) نشان داده شده است. بر اساس این جدول، pH بین ۲/۴۹ تا ۷/۴۵ با میانگین ۵/۴۵ می باشد، در حالیکه پتانسیل اکسایش و کاهاش(Eh) بین ۹۸ تا ۵۱۲ متفاوت است. نتایج نشان می دهد که آب های واقع در محدوده معدن، ماهیت اسیدی دارند و Eh این محدوده نیز اکسایشی است(شکل ۳). در این شرایط بیشتر فلزات سنگین انحلال پذیر می باشند. البته شرایط بهینه برای انحلال پذیری عنصر مولبیدن متفاوت بوده، و این عنصر در pH اسیدی انحلال ناپذیر است. به همین دلیل، غلظت آن در تمام نمونه های آب کمتر از ۳ میکروگرم بر لیتر (میانگین ۱/۰۵ میکروگرم بر لیتر) است.



شکل ۳. الف: نمونه W1، آب خروجی از تونل افقی (۳/۵۲pH) ب: نمونه W2، حوضچه فصلی داخل محدوده معدن(H_۲O pH ۲/۴۹).

هوازدگی کانی های سولفیدی به ویژه پیریت هنگامی که در مععرض آب و هوا قرار می گیرد سبب ایجاد آب های اسیدی می شود. دگرسانی عمدۀ در منطقه دگرسانی سربیستی است، که بیشترین نقش را در تولید آب های اسیدی ایفا می کند. از میان فلزات سنگین و سایر کاتیون ها، بیشترین غلظت به عنصر مس مربوط می شود که بیشینه آن به ۱۰۶۰ میلی گرم بر لیتر هم می رسد (نمونه W2 در محدوده معدن)، شکل (۳-ب). غلظت های بالای مشاهده شده یون سولفات (بیشینه ۵۷۶۰ میلی گرم بر لیتر) به دلیل اکسایش کانی های سولفیدی در محدوده کانسار مس پورفری دره زار است. نتایج ضریب همبستگی نشان می دهد (جدول ۲) که SO₄²⁻ با بیشتر فلزات سنگین از جمله مس(۰/۹۷۴)، آهن(۰/۹۱۷)، آرسنیک(۰/۹۶۲)، کیالت(۰/۹۸۶)، نیکل(۰/۹۸۵)، کروم(۰/۹۶۳)، سلنیم(۰/۹۷۱) و روی(۰/۹۵۷) همبستگی مشتث و قوی دارد، که دلیل آن احتمالاً همزمانی اکسایش پیریت و سایر کانی های سولفیدی است که باعث ایجاد آب های اسیدی در منطقه شده، و غلظت سولفات و فلزات سنگین را در آب های محدوده کانسار افزایش می دهد.

ارسال شدند. هم‌زمان با نمونه برداری آب، نمونه برداری رسوب نیز در مسیر آبراهه اصلی صورت گرفت. در آزمایشگاه نمونه های رسوب در دمای ۴۰ درجه سانتی گراد در دستگاه خشک کن، خشک شده و برای تجزیه شیمیایی به دو بخش سیلت($\mu\text{m} < 2\text{cm}$) و ماسه-گراول($\mu\text{m} > 63\text{cm}$) تقسیم گردید. ۱ تا ۲ کیلوگرم نمونه خاک از عمق ۰-۲۰ سانتیمتری برداشته شد، و در کیسه های پلاستیکی برای آماده سازی به آزمایشگاه منتقل شدند. پس از انتقال به آزمایشگاه، نمونه ها در دمای اتاق خشک، و از غربال ۲۰۰ مش(کمتر از ۶۳ میکرون) عبور داده شدند. نمونه های آب، رسوب و خاک پس از آماده سازی، برای اندازه گیری غلظت فلزات سنگین به روش ICP MS به آزمایشگاه Lab West ارسال شدند.



شکل ۲. موقعیت نمونه های برداشت شده (آب، رسوب و خاک) در کانسار مس دره زار

جدول ۱. آمار توصیفی نمونه های آب کانسار دره زار

Elements	Unit	Mean	Median	Mode	Skewness	Kurtosis	Min	Max
Al	ppm	۷۵/۰	۱/۰۰	-/-۰	۷/۱۰	۱/۰۰۰	-/-۰	۲۲۲
As	ppb	۱.۶۷	-/-۰	-/-۰	۷/۰۰	۱/۰۰۰	-/-۰	۱۱۵۰
Cd	ppb	۰/۰۰۰	۱/۰۰	-/-۰	۷/۰۰	۰/۰۰۰	-/-۰	۲۴۷۰
Co	ppb	۲۴۱/۰	۰/۰۰۰	-/-۰	۷/۰۰	۱/۰۰۰	-/-۰	۱۸۷۰
Cr	ppb	۷/۰۰	۰	۰	۷/۰۰	۱/۰۰۰	۰/۰۰	۲۰
Cu	ppm	۱۰.۷۰	۰/۰۰	-/-۰	۷/۰۰	۱/۰۰۰	-/-۰	۱۰۰
Fe	ppm	۷۰.۰۰	۰/۰۰	-/-۰	۷/۰۰	۱/۰۰۰	-/-۰	۲۲۰
Mn	ppb	۲۷۵۰/۰	۰/۰۰	-/-۰	۷/۰۰	۰/۰۰۰	-/-۰	۲۰۰۰
Mo	ppb	۰/۰۰۰	-/-۰	-/-۰	۰/۰۰	-/-۰	-/-۰	۱۰۰
Ni	ppb	۰.۰۰۰	۰/۰۰	-/-۰	۰/۰۰	۰/۰۰۰	-/-۰	۵۰۰
Pb	ppb	۰/۰۰	۰/۰۰	-/-۰	-/-۰	-/-۰	-/-۰	۳۰
Sb	ppb	۰/۰۰	۰/۰۰	-/-۰	-/-۰	-/-۰	-/-۰	۰/۰۰
Se	ppb	۰/۰۰	-/-۰	-/-۰	۰/۰۰	-/-۰	-/-۰	۰/۰۰
Zn	ppb	۰.۰۰۰	۰/۰۰	-/-۰	۰/۰۰	۰/۰۰۰	-/-۰	۰/۰۰
pH	ppm	۰/۰۰	۰/۰۰	-/-۰	-/-۰	-/-۰	-/-۰	۰/۰۰
Eh	mV	۲۰۰/۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	-/-۰	۰/۰۰	۰/۰۰
SO_4^{2-}	ppm	۱۰۰/۰	۰/۰۰	-/-۰	۰/۰۰	۰/۰۰۰	-/-۰	۰/۰۰
Cl ⁻	ppm	۰.۰۰۰	۰/۰۰	-/-۰	۰/۰۰	۰/۰۰۰	-/-۰	۰/۰۰
Ca ²⁺	ppm	۱۰۰/۰	۰/۰۰	-/-۰	۰/۰۰	-/-۰	-/-۰	۰/۰۰
Mg ²⁺	ppm	۰.۰۰۰	۰/۰۰	-/-۰	-/-۰	-/-۰	-/-۰	۰/۰۰
Na ⁺	ppm	۰.۰۰۰	۰/۰۰	-/-۰	-/-۰	-/-۰	-/-۰	۰/۰۰
K ⁺	ppm	۰.۰۰۰	۰/۰۰	-/-۰	-/-۰	-/-۰	-/-۰	۰/۰۰
HCO_3^-	ppm	۰.۰۰۰	۰/۰۰	-/-۰	-/-۰	-/-۰	-/-۰	۰/۰۰
T	°C	۲۷/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	-/-۰	۰/۰	۰/۰

جدول ۲. همبستگی اسپیرمن (Spearman) بین عناصر موجود در نمونه های آب کانسار دره زار

	Al	As	Cd	Cr	Co	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Se	Zn	Sh	pH	Eh	EC	Cr^{3+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	HCO_3^-	SO_4^{2-}	
Al	۱																							
As	-0.01*	۱																						
Cd	0.01	-0.1	۱																					
Cr	-0.05**	-0.04**	-0.1	۱																				
Co	-0.04**	-0.03**	-0.1	-0.06**	۱																			
Fe	-0.05**	-0.04**	-0.1	-0.08**	-0.07**	۱																		
Mn	-0.05**	-0.04**	-0.1	-0.07**	-0.06**	-0.07**	۱																	
Mo	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	۱																
Ni	-0.05**	-0.04**	-0.1	-0.07**	-0.06**	-0.07**	-0.07**	-0.08**	۱															
Pb	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	۱														
Se	-0.04**	-0.03**	-0.1	-0.06**	-0.05**	-0.06**	-0.06**	-0.07**	-0.08**	-0.08**	۱													
Zn	-0.05**	-0.04**	-0.1	-0.08**	-0.07**	-0.08**	-0.08**	-0.09**	-0.09**	-0.09**	-0.09**	۱												
Sh	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	۱											
pH	-0.05**	-0.04**	-0.1	-0.08**	-0.07**	-0.08**	-0.08**	-0.09**	-0.09**	-0.09**	-0.09**	-0.09**	-0.09**	۱										
EC	-0.05**	-0.04**	-0.1	-0.08**	-0.07**	-0.08**	-0.08**	-0.09**	-0.09**	-0.09**	-0.09**	-0.09**	-0.09**	-0.09**	۱									
Cr^{3+}	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	۱								
Mg^{2+}	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	۱							
Na^+	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	۱						
K^+	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	۱					
HCO_3^-	-0.05**	-0.04**	-0.1	-0.08**	-0.07**	-0.08**	-0.08**	-0.09**	-0.09**	-0.09**	-0.09**	-0.09**	-0.09**	-0.09**	-0.09**	-0.09**	-0.09**	-0.09**	-0.09**	۱				
SO_4^{2-}	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	۱		

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

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

قرار می گیرد (۶۵۸/۰) که نشان دهنده تأثیر مهم این عامل بر عنصر این مؤلفه می باشد.

جدول ۳. نتایج تجزیه و تحلیل عاملی و رده‌بندی عناصر در ۳ گروه مختلف

	Component Matrix ^a		
	1	2	3
Al	+0.996	-0.018	-0.071
As	+0.972	-0.090	-0.122
Cd	+0.97	+0.709	+0.574
Co	+0.995	+0.065	-0.058
Cr	+0.977	+0.114	-0.096
Cu	+0.986	+0.095	-0.083
Fe	+0.898	-0.219	-0.072
Mn	+0.935	+0.286	+0.150
Mo	+0.001	-0.146	+0.912
Ni	+0.995	+0.067	-0.057
Pb	+0.267	-0.726	-0.005
Se	+0.981	+0.128	-0.077
Zn	+0.969	+0.221	+0.438
Sb	+0.623	-0.436	+0.524
pH	-0.658	-0.155	+0.979
SO ₄ ²⁻	+0.992	+0.101	-0.007
Cl ⁻	+0.966	-0.105	-0.047

Extraction Method: Principal Component Analysis.

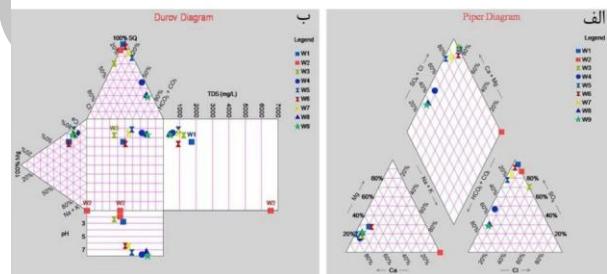
زمین شیمی و تحلیل آماری نمونه های رسوب

جدول (۴) آمار توصیفی نمونه های رسوب را نشان می دهد. میانگین غلظت عنصر مس در نمونه های رسوب ۲۰.۴۴/۱۶ ppm است که بیشینه ی آن به ۱۹۳۰.۰ ppm نیز می رسد. برای عنصر مولیبدن غلظت میانگین ۱۸/۷۳ است. عنصر گوگرد نیز در نمونه های رسوب غلظت های بالایی را نشان می دهد (میانگین ۷۶۰.۲/۹۷ ppm).

جدول ۴. آمار توصیفی نمونه های رسوب بر حسب ppm

Elements	Mean	Std. Deviation	Median	Mode	Skewness	Kurtosis	Min	Max
Al	۷۷۲۹۳/۷۵	۱۴-۲۶/۷۴۷	۷۸۲۵۰	۸۲۳۰۰	-۲/۲۶۷	۹/۷۳	۱۸۹۰۰	۱۰۵۰۰
As	۲۵/۹۹	۸۵/۱۸۹	۲۲/۱	۲۰	۵/۵۴۷	۲۱/۱۵۳	۲	۵۰۰
Cd	۱/۳۵	۳/۷۱۲	-۰.۳	.	۳/۷۹۹	۱۳/۹	.	۱۷
Co	۱۸/۴۷	۹/۳۴	۱۹/۶	۱۷/۳	۱/۲۲۷	۵۹۴۲۱	۳	۵۳
Cr	۲۴/۹۱	۱۳۴۴۴	۲۲/۵	۲۱	۲/۰۹۱	۷/۰۵۳	۸	۷۸
Cu	۲۰.۴۴/۱۶	۳۷۷۸/۲۶	۷-۶/۵	۶۲	۳/۴۸۸	۱۴۲۲۹	۶۲	۱۹۳۰
Fe	۶۶۳۳۷/۱۵	۵۲۹۲۸/۲۷	۵۸-۰۰	۵۹۵۰۰	۴/۹۲۴	۲۶۲۹۱	۲۰-۷۰۰	۳۴۴۰۰
Mn	۷۸۵۳۱	۵۷۳۳۱۶	۷-۰/۵	۱۱۰	-۰/۱۲۹	-۱/۴۵	۳۳	۱۷۲۰
Mo	۱۸/۷۳	۱۶۶۴۴۳	۲-۰/۲۵	۱	-۰/۳۶۷	-۰/۷۵۸	۱	۶۱
Ni	۲۰/۷۵	۷/۹۷۴	۲۰/۵	۲۷	-۰/۰۵۹	-۰/۱۸۷	۳	۳۸
Pb	۵۷/۱۴	۵۸/۰۶۴	۵۸/۵	۱۰	۲/۴۲۷	۱۵۳۹۹	۱۰	۳۲۸
S	۷۶-۲/۹۷	۱۶۶۴۷/۱۵۹	۳۱۸۵	۱۹۰	۴/۱۳۸	۱۸۹۶	۱۰۰	۸۸۴۰۰
Sb	۵/۲۳	۹/۷۶۲	۲/۲	۱	۴/۱۶۹	۲۵/۸۱	۱	۵۶
Zn	۱۶۸/۰۹	۱۱۸/۲۱۸	۱۵۸/۵	۱۵۸	۲/۰۵۲	۹/۹۲۶	۸	۶۶۴

pH با تمام عناصر به جز عنصر مولیبدن همبستگی منفی دارد، که دلیل آن شرایط متفاوت زمین شیمیایی عنصر مولیبدن در محیط محلول می باشد. ضریب همبستگی بین pH و Eh منفی است، به بیان دیگر، با افزایش pH، Eh کاهش می یابد. دلیل این موضوع به احتمال زیاد افزایش فعالیت باکتری های هوایی مانند تیوباسیلوس فروکسیدانس، تیوباسیلوس تیواکسیدانس و لپتوسپریلیوم فروکسیدانس طی کاهش pH است که پتانسیل اکسایش-کاهش را افزایش می دهدن (کشاورزی، ۱۳۸۵). تیپ های مختلف آب تابعی از ویژگی های سنگ شناختی منطقه، و سینتیک^۱ محلول است. نمودار پایپر یکی از مهم ترین روش های مقایسه تیپ های آب های مختلف از نظر ترکیب یون های موجود در آب می باشد. ترسیم داده های حاصل از تجزیه آنیون ها و کاتیون های اصلی بر روی نمودار پایپر نشان می دهد که در مثلث آنیونی، تیپ بیشتر آب های منطقه سولفاتی است(به جز نمونه های آب بالادست کانسار) و در مثلث کاتیونی نیز فاز کلسیمی غالب می شود. پنایران، کانی سازی سولفیدی و انحلال این کانی ها، مهم ترین نمودار دارف نیز تاییدی بر آب محدوده کانسار مس دره زار می باشد. نتایج نمودار دارف نیز تاییدی بر نتایج به دست آمده از نمودار پایپر و غالب بودن رخساره سولفات-کلسیمی در آب های منطقه است (شکل ۴).



شکل ۴. نمودار پایپر و دارف رسم شده برای نمونه های آب کانسار دره زار(Piper AM, 1994)

تحلیل مؤلفه های اصلی(PCA)^۲ یکی از روش های مهم تعیین ارتباط عناصر و دیگر پارامترهای مورد بررسی است. این آزمون به طور گسترده برای داده های مختلف زمین شیمیایی به کار رفته، و یکی از روش های موفق آماری برای نمایش ویژگی های زمین شیمیایی است. نتایج نشان می دهد که کمیت های اندازه گیری شده برای نمونه های آب در سه مؤلفه قرار می گیرند(جدول ۳). مؤلفه اول شامل ۷۲/۰۴ درصد واریانس کل داده ها بوده و عناصر Cl⁻, SO₄²⁻, Se, Zn, Sb, pH, Fe, Mn, Ni, Cr, Cu, Co, As, Al شود. مؤلفه دوم شامل Cd و Pb ۱۰/۱۹ درصد از واریانس کل داده ها بوده و مؤلفه سوم، با ۹/۰۶ درصد واریانس، تنها شامل مولیبدن می شود. قرارگیری اکثر نمونه ها در مؤلفه اول نشان دهنده منشا مشترک و آزادسازی همزمان آن ها در آب های منطقه است. pH نیز با علامت منفی در مؤلفه اول

1. Kinetic

2. Principal Companant Analysis

ریزدانه تقریباً ۳ برابر بخش درشت دانه است. این موضوع به دلیل pH اسیدی آب های منطقه و جذب سطحی این عنصرتوسط بخش ریزدانه رسوبات می باشد.

یکی از رایج ترین روش ها برای تعیین منشا طبیعی و انسان زاد آلودگی، تعیین ضریب غنی شدگی و شاخص زمین انباشت است که از رابطه زیر محاسبه می شود:

$$EF_{Crust} = \frac{\left(\frac{X}{RE} \right)_{Sample}}{\left(\frac{X}{RE} \right)_{Crust}}$$

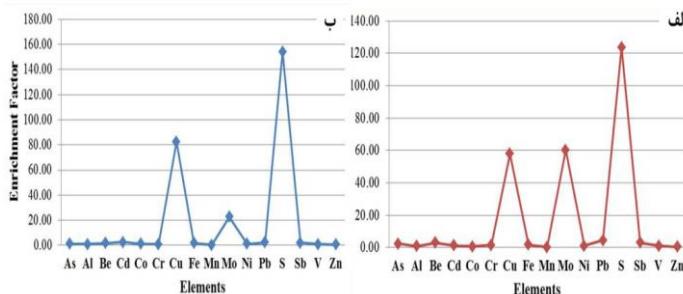
ضریب غنی شدگی (EF)^۳ نشان دهنده افزایش غلظت یک عنصر نسبت به غلظت طبیعی آن در پوسته، سنگ بستر یا خاک است. در این رابطه ضریب غنی شدگی، RE عنصر مرجع، و X عنصر مورد نظر می باشد. به طور معمول ضریب غنی شدگی بین ۰/۵-۱/۲ به عنوان طبیعی، مقادیر بیش از ۲ (Hernandez et al, 2003) و یا بیش از ۳ (Eby, 2004) به عنوان آلوده در نظر گرفته می شود. جدیدترین تقسیم بندی بر اساس ضریب غنی شدگی توسط چن و همکاران (Chen, 2007) (ارائه شده است) (جدول ۵-الف).

جدول ۵. (الف): تقسیم بندی رسوبات بر اساس ضریب غنی شدگی (Chen et al, 2007) (Eby, 2004) (ب): شاخص زمین انباشت رسوبات

الف	Enrichment Factor
بدون غنی شدگی	EF<1
غنی شدگی کم	1≤EF<2
غنی شدگی متوسط	2≤EF<5
غنی شدگی متوسط-شدید	5≤EF<10
غنی شدگی شدید	10≤EF<25
غنی شدگی بسیار شدید	25≤EF<50
غنی شدگی بسیار بسیار شدید	EF≥50

در این تحقیق عنصر آلومینیم تمام شرایط مورد نیاز برای عنصر مرجع را دارد بوده، بنابراین به عنوان عنصر مرجع انتخاب شد. همچنین از نمونه رسوب بالادست رودخانه دره زار که کمترین غلظت فلزات سنگین را دارد به عنوان نمونه زمینه استفاده شد. بیشینه ضریب غنی شدگی در نمونه های رسوب به ترتیب در عناصر گوگرد، مس و مولیبدن مشاهده می شود، و عناصری مانند سرب و آنتیموان غنی شدگی متوسط دارند.

بالا بودن ضریب غنی شدگی عنصر گوگرد در بیشتر نمونه ها به دلیل هوازدگی و انحال کانی های سولفیدی همچون پیریت و آزاد شدن گوگرد از ساختار این کانی ها می باشد. بالا بودن ضریب غنی شدگی مس و مولیبدن در نمونه ها به دلیل کانه زایی مس به همراه مولیبدن در منطقه است (شکل ۵). لازم به ذکر است که نتایج مربوط به بخش ریزدانه و درشت دانه رسوب تقریباً مشابه می باشد، هر چند این ضرائب در بخش ریزدانه در برخی نمونه ها تا حدودی بزرگتر است. در مورد عنصر مولیبدن این ضریب در بخش

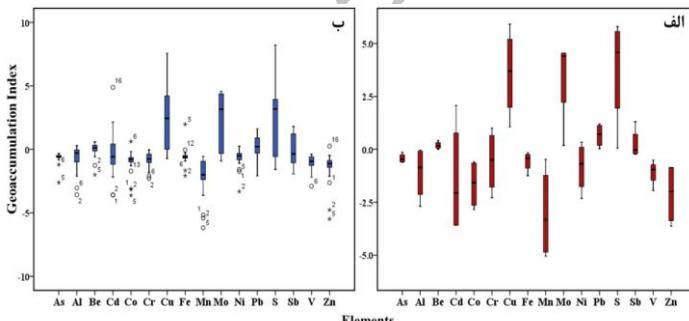


شکل ۵. نمودار خطی ضریب غنی شدگی فلزات سنگین در نمونه های رسوب کانسار دره زار (الف): بخش ریز دانه (ب): بخش درشت دانه.

برای ارزیابی درجه آلودگی رسوبات از انديس مولر یا شاخص زمین انباشت (I_{geo})^۴ که توسط مولر در سال ۱۹۶۹ ارائه گردید، استفاده شده است. شاخص زمین انباشت از رابطه زیر محاسبه می شود:

$$I_{geo} = \log_2 \left(\frac{C_n}{1.5B_n} \right)$$

در این رابطه I_{geo} ضریب زمین انباشت، C_n غلظت عنصر در نمونه رسوب و B_n غلظت عنصر در نمونه زمینه یا مرجع می باشد (Eby, 2004). پس از محاسبه این ضریب، با استفاده از جدولی که رسوبات را بر اساس کیفیت رده بندی می کند، مقایسه و آلودگی موجود ارزیابی می شود (جدول ۵-ب). کیفیت رسوبات در منطقه برای عناصر گوگرد، مس و مولیبدن آلودگی زیاد نشان می دهد و عناصری مانند سرب و آنتیموان بدون آلودگی تا کمی آلوده هستند (شکل ۶).



شکل ۶. نمودار شاخص زمین انباشت (I_{geo}) عناصر در نمونه های رسوب منطقه مورد مطالعه (الف): بخش ریز دانه رسوبات (ب): بخش درشت دانه

4. Geoaccumulation Index

3. Enrichment Factor

۵۱۲/۴۵ میلی گرم بر کیلوگرم). غلظت عنصر مولیبدن در نمونه های خاک بین ۱/۵ تا ۸۵/۳ میلی گرم بر کیلوگرم با میانگین ۱۲/۳۳ میلی گرم بر کیلوگرم است.

جدول ۷. خلاصه آماری نمونه های خاک (ppm)، ضریب غنی شدگی، شاخص آلودگی و شاخص زمین انباشت در توزیع عناصر در نمونه های خاک منطقه دره زار

Elements	Min	Max	Mean	Mode	Std. Deviation	Clark ¹	Average for soils	EF	Igeo	PI
Al	۶۹۳۰	۱۰۴۰۰	۸۶۴۸۱/۱۲	۷۸۹۰۰	۱۲۲۲۹	۸۲۳۰۰	۷۱۰۰۰	۱	-۰/۴۱	۱/۱۲
As	۲	۴۳	۲۹/۴۵	۲۲	۱۱	۱/۸	۵/۸	-۰/۹	-۰/۱۷	-۰/۹۶
Cd	-	۲/۶	-۰/۴۴	-	-	-۰/۲	(-)	-۰/۷	-۰/۳۴	-۰/۷۴
Co	۴/۶	۲۲	۱۶/۱۳	۱۵	۸	۲۵	۷/۹	-۰/۲۲	-۱/۴	-۰/۷۷
Cr	۲۳	۸۴	۵۹/۴۵	۷۰	۲۴	۱۰۰	۵۴	۱/۲۲	-۱/۰۸	۱/۳
Cu	۱۵۲	۱۸۴۰	۵۱۳/۴۵	۱۵۲	۵۰۱	۵۵	۱۵	۴/۳۱	۱/۸	۵/۲۱
Fe	۲۶۹۰	۷۹۴۰	۵۷۹۰۰	۲۶۹۰۰	۱۷۷۱۳	۵۶۰۰۰	۳۸۰۰۰	-۰/۹	-۰/۰۱	۱/۰۵
Mn	۶۸	۱۷۱	۸۷۴/۴۵	۶۸	۶۲۴/۶	۹۵۰	۴۳۷	-۰/۴	-۲/۶۶	-۰/۴۶
Mo	۱/۵	۸۰/۳	۱۲۲/۳	۱/۵	۷	۱/۵	۱/۸	۵/۶۶	۳/۶۳	۷/۷
Ni	۲۱	۵۴	۲۸۰/۵	۵۴	۱۲	۷۵	۲۰	-۰/۹۳	-۱/۲۵	۱
Pb	۲۰	۱۴۰	۵۹/۶۴	۴۵	۲۶/۵	۱۲۰	۳۲	۲/۰۵	-۰/۰۵	۲/۲۴
Sb	۰/۳	۹/۷	۲/۷۷	۱/۸	۱/۱۷	۰/۲	۵	۱/۶۸	۰/۳	۱/۶۳
Se	۰/۲۵	۲۱۴	۱/۱۸	-۰/۲۵	۱	-۰/۰۵	۰/۲	-۰/۷۵	-۰/۰۸	-۰/۰۵
Zn	۲۱/۵	۲۱۳	۱۰/۵۰	۱۱۰	۵۲/۱۲	۷۰	۶۴	-۰/۴۷	-۱/۶۴	-۰/۰۵

۱: McLennan and Taylor, 1999 ۲: Pendias, 2007

در مطالعات زیست محیطی به ویژه زمانی که توزیع زمین شیمیایی عناصر در محیط حاصل ترکیبی از عوامل انسان زاد و طبیعی باشد، روند تغییرات با استفاده از شاخص های آلودگی ارزیابی می شود. ضریب غنی شدگی (EF)، شاخص زمین انباشت (I_{geo}) ، شاخص بار آلودگی (PI)^۵ از معیارهایی هستند که با در نظر گرفتن غلظت عناصر در نمونه زمینه روند آلودگی را نشان می دهند(2004). Eby, (2004). محاسبه ضریب غنی شدگی، شاخص زمین انباشت، و شاخص بارآلودگی در جدول(۷) آورده شده است. در گذشته از زمین شیمیایی پوسته زمین به عنوان غلظت زمینه استفاده می شد، اما پژوهش های زمین شیمیایی بیانگر آن است که استفاده از میانگین پوسته زمین، به دلیل تغییر زیاد در ترکیب انواع سنگ ها در مقایسه با ترکیب پوسته زمین صحیح نمی باشد. غلظت زمینه غلظت مشخصی از یک عنصر در خاک است که به عنوان آلودگی در منطقه در نظر گرفته نمی شود(Siegel, 2002). با توجه به این تعریف، یک نمونه خاک از بالادست رودخانه دره زار به عنوان زمینه محلی در نظر گرفته شده است. بیشترین ضریب غنی شدگی مربوط به عنصر مولیبدن (۶/۶۶) و کمترین آن مربوط به عنصر منگنز (۰/۴۴) می باشد. نمودار افزودگی-کاهیدگی عناصر به خوبی وضعیت عناصر دارای پتانسیل آلایندگی را نشان می دهد(شکل ۸). بر اساس این نمودار عناصر Cu, Mo و Pb به ترتیب بیشترین ضریب افزودگی(<۲) را دارند.

شاخص آلودگی (PI) شاخصی است که برای نشان دادن ماهیت یک محیط مورد استفاده قرار می گیرد، و از تعیین نسبت غلظت یک عنصر در

۵. Pollution Load Index

۶. Local Background

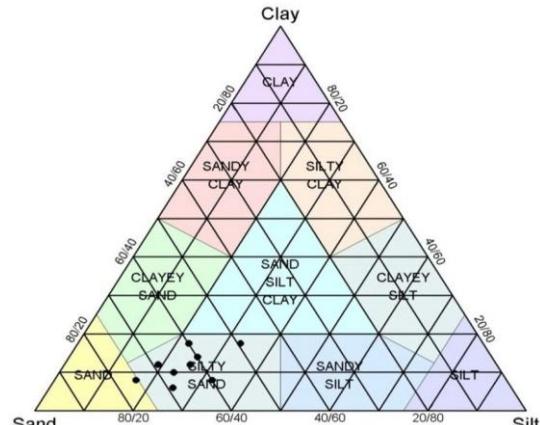
پراکنش فلزات سنگین در خاک کانسار دره زار

با مطالعه توزیع فلزات سنگین در خاک های مناطق معدنی می توان خطرات زیست محیطی ناشی از معدن کاری و فعالیت های انسان زاد را مشخص و الگوی منابع آلودگی طبیعی و انسانی را ارائه کرد. در نمونه های خاک، پارامترهایی مانند pH، CEC، محتوای کربنات کلسیم، محتوای مواد آلی و بافت در آزمایشگاه زاگرس آشناس فارس اندازه گیری شد. نتایج در جدول(۶) نشان داده شده است.

جدول ۶. پارامترهای فیزیکو شیمیایی نمونه های خاک کانسار دره زار

Samples	pH	CEC	OM%	T.N.V%	Clay%	Silt%	Sand%
Kh1	۷/۹۸	۱۴/۴۳	۰/۷۱	۱/۱۵	۱۷/۵	۲۲/۶	۵۹/۹
Kh2	۲/۷۹	۴۰/۰۵	<۰/۰۰۵	۱/۱۵	۸	۳۲/۱	۵۹/۹
Kh3	۷/۵۴	۱۶/۸۷	۰/۷۲	۱۸/۴۸	۸	۱۶/۶	۷۵/۴
Kh4	۸/۰۹	۲۰/۴۲	۰/۴۱	۸/۸۵	۶	۲۵/۱	۶۸/۹
Kh5	۷/۷۱	۱۸/۶۵	۲/۸۴	۳/۰۸	۱۰	۲۲/۳	۶۶/۷
Kh6	۷/۷۱	۱۴/۴۳	۱/۴۳	۳/۰۸	۱۴	۲۶/۱	۵۹/۹
Kh7	۷/۶۷	۱۷/۵۴	۳/۴۲	۲/۳۱	۱۷/۵	۳۳/۱	۴۹/۴
Kh8	۷/۶۹	۱۷/۹۹	۰/۹۱	۴/۶۲	۱۲	۱۹/۱	۶۸/۹
Kh9	۷/۷۶	۱۷/۰۹	۲/۱۵	۳/۰۸	۱۲	۲۵/۶	۶۲/۴

بررسی این نتایج نشان می دهد که مasse بیشترین بخش بافت خاک را تشکیل می دهد و بافت غالب خاک های منطقه مasse سیلتی است (شکل ۷). با توجه به اقلیم نیمه خشک تا خشک منطقه دره زار، خاک آن فقیر از ماده آلی است. بافت خاک نیز مقدار کمی رس در ترکیب خود دارد. این مطلب باعث شده است که خاک منطقه دره زار در زمرة خاک های نواکشگر قرار گیرد. بنابراین ظرفیت تبادل کاتیونی خاک (CEC) پایین می باشد. pH خاک دره زار(به استثنای نمونه Kh2 با pH=۲/۷۹) نیز تا حدودی قلیابی است و بنابراین در تثبیت عناصر مؤثر می باشد.



شکل ۷. قرار گیری نمونه های خاک منطقه دره زار در محدوده مasse سیلتی در نمودار تعیین بافت خاک (Moeys, 2011).

آمار توصیفی نمونه های خاک در جدول (۷) نشان داده شده است.

غلظت عنصر مس بین ۱۵۲-۱۸۴۰ میلی گرم بر کیلوگرم متغیر است (میانگین

غلظت بالای مولیبدن در خاک منطقه، با محیط گوسان همراه است که به دلیل رفتار زمین شیمیایی متفاوت مولیبدن با دیگر فلزات سنگین طی تشکیل گوسان می باشد. با توجه به اکسایش کانی های سولفیدی در بالای سطح ایستایی، آب های فرورو با pH پایین ایجاد می شود و مولیبدن در این گستره pH، اتحال پذیری بسیار کمی دارد، در نتیجه در خاکی که بر روی گوسان ها تشکیل می شود، مولیبدن نسبت به مس و سایر فلزات سنگین غنی می شود.

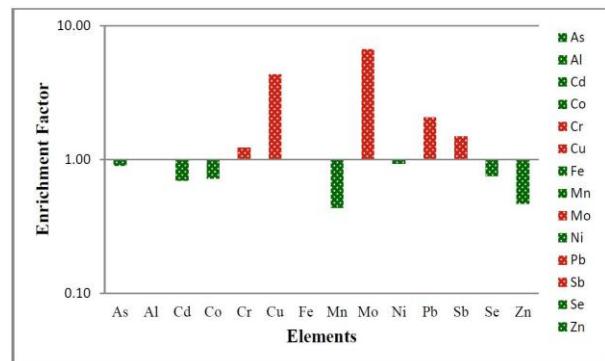
نتیجه گیری

کانی سازی طبیعی مهم ترین عامل آلودگی آب، خاک و رسوبات منطقه دره زار به فلزات سنگین می باشد، اگرچه فعالیت های اکتشافی و معدن کاری سال های اخیر نیز این آلودگی را تشدید کرده است. به دلیل رخداد کانی های سولفیدی در منطقه و هوازدگی سنگ های حاوی این کانی ها، تیپ اکثر نمونه های آب، کلسیم- سولفاتی است. تحلیل مؤلفه اصلی برای پارامترهای مختلف در نمونه های آب نیز سه گروه را نشان می دهد. بیشتر فلزات سنگین در یک گروه جای می گیرند که نشان دهنده منشا مشترک (کانی زایی طبیعی) و آزادسازی همزمان در آب های منطقه است. عناصر مس، مولیبدن و گوگرد در نمونه های رسوب تمرکز بسیار زیادی نشان می دهند. تغییر شرایط محیطی مانند pH و پتانسیل اکسایش- کاهش می تواند باعث تحرك و آزادسازی این عناصر از رسوبات شده و زیست دسترس پذیری آن ها را در آب و رسوبات پایین دست کانسارت افزایش دهد. در نمونه های خاک، بیشترین ضرب غنی شدگی مربوط به عناصر مولیبدن، مس و سرب می باشد. محاسبه شاخص زمین انباشت نیز نشان می دهد که عنصر مولیبدن آلودگی زیاد و عنصر مس دارای آلودگی متوسط و عنصر آنتیموان بدون آلودگی تا کمی آلوده می باشد. همچنین بر اساس شاخص آلودگی عناصر مولیبدن و مس دارای آلودگی زیاد می باشد. با توجه به رابطه هم کاهندگی عنصر مولیبدن با بعضی از عناصر، غلظت بالای مولیبدن در خاک منطقه می تواند سبب بروز کمبود عناصر ریز مغذی در گیاهان منطقه گردد. به منظور کاهش اثرات زیست محیطی معدن کاری در منطقه، ایجاد کانال های زهکشی جهت هدایت آب های موجود در پله ها، تونل، چشمه ها و سایر نقاط محدوده معدن به منظور کاهش مدت زمان تماس آب با کانی های سولفیدی و استفاده از روش های فعال و غیر فعال تصفیه زهاب اسیدی توصیه می شود.

قدرتانی

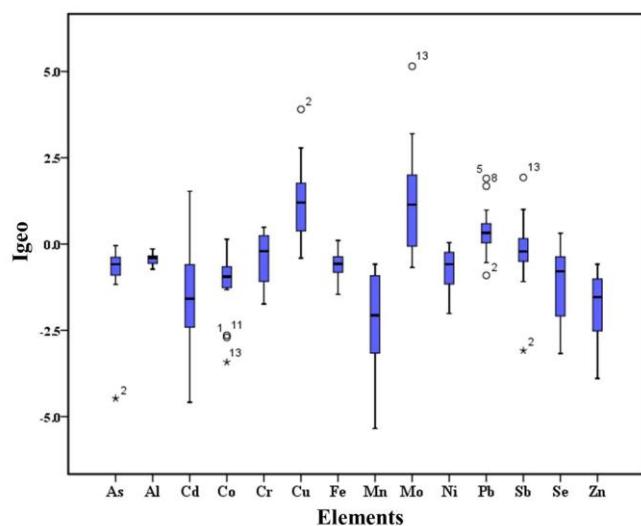
از جناب آقای مهندس قاسمی، مدیر محترم امور تحقیق و توسعه مجتمع مس سرچشممه، خانم مهندس اسلامی، رئیس محترم واحد تحقیقات آب و محیط زیست، و سرکار خانم مهندس اسماعیل زاده، مشاور صنعتی این پژوهه به خاطر همکاری ها و زحمات بی دریغشان سپاسگزاریم.

نمونه خاک یا رسوب به غلظت زمینه همان عنصر در خاک یا رسوب منطقه مورد مطالعه، به دست می آید. بر اساس شاخص آلودگی، سه دسته آلودگی کم ($PI < 1$)، متوسط ($1 < PI < 3$) و زیاد ($PI > 3$) مشاهده می شود (Chen, 2001). بر اساس شاخص آلودگی عناصر As, Cd, Co, Mn, Se, Zn، عناصر آلودگی زیاد می باشند.



شکل ۸. نمودار افزودگی- کاهیدگی عناصر در نمونه های خاک منطقه دره زار

برای بررسی بهتر میزان آلودگی عناصر در محیط خاک و رسوب و درجه آلودگی آن ها از شاخص زمین انباشت استفاده شد (Eby, 2004). محاسبه شاخص زمین انباشت نمونه های خاک و مقایسه آن با جدول (۵- ب) نشان می دهد عنصر مولیبدن دارای آلودگی زیاد و عنصر آنتیموان با درجه بدون آلودگی تا کمی آلوده می باشد. عنصر مس نیز آلودگی متوسط را نشان می دهد. نمودار جعبه ای شاخص آلودگی مولر برای نمونه های خاک در شکل (۹) ارائه شده است.



شکل ۹. نمودار جعبه ای شاخص آلودگی مولر برای نمونه های خاک منطقه دره زار

منابع

- عبدل زاده. م، ۱۳۸۴، مطالعه ظویلیمیایی، کانه زایی و دگرسانی در کانسار مس دره زار، پایان نامه کارشناسی ارشد دانشگاه شیراز، ۳۲۶ صفحه.
- کشاورزی. ب، ۱۳۸۵، بررسی زهاب اسیدی در معدن مس دره زار و اثرات زیست محیطی آن، پایان نامه کارشناسی ارشد دانشگاه شهید باهنر کرمان، ۲۷۱ صفحه.
- معانی جو. م، ۱۳۷۰، بررسی زمین شناسی اقتصادی و آلتراسیون سطحی کانسار مس دره زار، رساله کارشناسی ارشد زمین شناسی اقتصادی.
- Akcil. A., Koldas, S., 2006, Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies, *J. Cleaner Prod.* 14 1139–1145.
- Cánovas. C.R., M. Olías., J.M. Nieto., A.M. Sarmiento., J.C. Cerón., 2007, Hydrochemical characteristics of the Tinto and Odiel Rivers (SW Spain). Factors controlling metal contents, *Sci. Total Environ.* 373: 363–382.
- Chen. A., Lin. C, Lu, W., Wu, Y., Ma, Y., Li, J., Zhu, L., 2007, Well water contaminated by acidic mine water from the Dabaoshan Mine, South China: chemistry and toxicity, *Chemosphere* 70, 248–255.
- Chen. T. B., Zheng, Y. M., Lei, M., Hung. Z. C., Wu, H. T., Chen, H., Fan, K. K., Yu, K., Wu, X., Tian, Q. Z., 2001, Assessment of heavy metal pollution in surface soils of Urban parks in Beijing, *Chemosphere* 60: 542-551.
- Cherry. D.S., Currie, R.J., Soucek. D.J., Latimer. H.A., Trent. G.C., 2001, An integrative assessment of a watershed impacted by abandoned mine land discharges. *Environmental Pollution* 111, 377e388.
- Eby.G.N., 2004, principle of environmental Geochemistry., Thompson Brooks/Cole publication, 514p.
- Hernandez. L., Probst. J. L., Ulrich. E., 2003, Heavy metal distribution in some French Forest soils: for evidence atmospheric contamination. *The science of the total Environment* V 31: 195-212.
- Kabata Pendias. A, Mukherjee. A. B., 2007, Trace Elements from soil to Human, Springer. 519p.
- Kelly. M., 1988. Mining and the Freshwater Environment. Elsevier Applied Science, London
- McLennan. S.M., Taylor. S.R., 1999, Earth's continental crust. In(C.P. Marshall and R.W. Fairbridge, Eds. Encyclopedia of Geochemistry. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, p 145-151.
- Moyes., Julien, 2011, The soil texture wizard: R functions for plotting, classifying, transforming and exploring soil texture data, 98p.
- Muller. G., 1969, Index of Geoaccumulation in sediments of the Rhine River. *Geo J* 2:108–118.
- Olías. M., Cánovas. C.R., Nieto. J.M., Sarmiento. A.M., 2006, Evaluation of the dissolved contaminant load transported by the Tinto and Odiel rivers (SouthWest Spain), *Appl. Geochem.* 21 1733–1749.
- Piper AM, 1994, Agraphic procedure in the geochemical interpretation of water analyses. *Tran-Am Geophy union* 25: 914-928.
- Shafiei, B., Haschke, M., Shahabpour, J., 2008, Recycling of orogenic arc crust triggers porphyry Cu mineralization in Kerman Cenozoic arc rocks, southeastern Iran, Springer. p 265-283.
- Siegel. F.R., 2002, Environmental geochemistry of potentially toxic metals., Springer. Berlin Heidelberg New York, 212 pp.