

## ارزیابی هیدروژئوشیمیایی و شناسایی عوامل کنترل کننده ترکیب شیمیایی آب چشمه‌های موجود در دشت الشتر، استان لرستان

دریافت مقاله: ۹۸/۸/۱۱ پذیرش نهایی: ۹۹/۲/۱۵

صفحات: ۲۸۹-۲۷۱

وهاب امیری: گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه یزد، یزد، ایران.

Email: v.amiri@yazd.ac.ir

### چکیده

در این مطالعه، با استفاده از آنالیز کیفی ۳۴۶ نمونه آب تهیه شده از ۱۰ دهنه چشمه به ارزیابی هیدروژئوشیمیایی منابع آب زیرزمینی مبادرت شده است. بر اساس دیاگرام‌های گیبس و ون ویردام، برهمکنش با سازندهای سنگی و رسوبی، فرآیند غالب کنترل کننده ترکیب شیمیایی آب است. بر اساس دیاگرام چادا و خروجی برنامه AquaChem، مقدار عناصر قلیایی خاکی (کلسیم و منیزیم) بیشتر از قلیایی (سدیم و پتاسیم) و آنیون اسیدهای ضعیف (کربنات و بیکربنات) بیشتر از آنیون اسیدهای قوی (کلراید و سولفات) است. بنابراین، دو تیپ هیدروژئوشیمیایی غالب در نمونه‌های آبی شامل  $\text{Ca-Mg-HCO}_3$  و  $\text{Mg-Ca-HCO}_3$  است. در این منطقه، انحلال پیشرفته کربنات و تا حدودی هالیت موجب افزایش غلظت کلسیم، بیکربنات و کلرور شده است. تمامی نمونه‌های آبی دارای  $\text{HCO}_3 + \text{SO}_4$  کمتر از ۵ میلی‌اکی‌والان بر لیتر هستند و این نشان می‌دهد که انحلال کلسیت و دولومیت فرآیند اصلی تأثیرگذار بر شیمی آب است. تبادل یونی بین آب زیرزمینی و مواد ریزدانه آبخوان بطور گسترده صورت می‌گیرد. بر اساس اندیس‌های کلروآلکان ۱ و ۲، نزدیک به ۵/۴۹ درصد نمونه‌ها تبادل یونی معکوس را نشان می‌دهند. محاسبه اندیس اشباع نشان می‌دهد که تمامی نمونه‌های آبی نسبت به انیدریت، آراگونیت، کلسیت، دولومیت، ژیبس و  $\text{CO}_2$  در حالت تحت اشباع قرار دارند. علاوه بر این، اندیس اشباع نمونه‌های آبی نسبت به کلسیت و آراگونیت بزرگ‌تر از انیدریت، دولومیت و ژیبس می‌باشد. بررسی مولفه‌های اصلی تأثیرگذار بر تغییر شیمی آب نشان می‌دهد که در حدود ۸۲ درصد تغییرات شیمی آب توسط ۴ عامل اصلی کنترل می‌شود که عامل ۱ شامل  $\text{Ca}$  و  $\text{HCO}_3$ ، عامل ۲ شامل  $\text{Na}$  و  $\text{Cl}$ ، عامل ۳ شامل  $\text{Mg}$  و  $\text{SO}_4$  و عامل ۴ شامل  $\text{pH}$  می‌باشد.

کلید واژگان: هیدروژئوشیمی، تبادل یونی، اندیس اشباع، آنالیز خوشه‌ای، تحلیل عاملی.

## مقدمه

شناسایی ترکیب شیمیایی آب زیرزمینی یکی از پارامترهای ضروری برای ارزیابی ویژگی‌های محیطی هر منطقه می‌باشد (امیری<sup>۱</sup> و همکاران ۲۰۱۴ و ۲۰۱۵، نخعی<sup>۲</sup> و همکاران ۲۰۱۵، کامرانی<sup>۳</sup> و همکاران ۲۰۱۶). همچنین، مطالعات هیدروشیمیایی و هیدروژئولوژیکی از ارکان اصلی مدیریت منابع آب زیرزمینی می‌باشند (هوامینگ و یانکسین<sup>۴</sup> ۲۰۰۵، اصغری سراسکانرود دولتشاهی ۱۳۹۷: ۱۴۱، منتصری و همکاران ۱۳۹۸).

بطور کلی، حرکت آب زیرزمینی در مسیر حرکت خود موجب افزایش غلظت گونه‌های شیمیایی در آن می‌شود (فریز و چری<sup>۵</sup> ۱۹۷۹، دومنیکو و شوارتز<sup>۶</sup> ۱۹۹۰). بنابراین، ترکیب شیمیایی آب زیرزمینی می‌تواند حاوی اطلاعات مهمی در مورد زمین‌شناسی آبخوان باشد. تغییر کیفیت و ترکیب شیمیایی آب زیرزمینی به عوامل زیادی همچون زمین‌شناسی، میزان هوازگی انواع سنگ‌های مختلف، کیفیت آب تغذیه‌ای و ورودی از منابع مختلف وابسته است (امیری و همکاران ۲۰۱۶a و ۲۰۱۷). این عوامل و تأثیر آن‌ها بر آب زیرزمینی می‌تواند موجب پیچیده شدن کیفیت آب و به عبارتی دیگر، ورود عناصر و ترکیبات شیمیایی متعددی به درون آب شود (کتاتا<sup>۷</sup> و همکاران ۲۰۱۲). بنابراین، ارزیابی‌های هیدروژئوشیمیایی مبتنی بر روش‌های علمی مناسب می‌تواند در شناسایی واکنش‌های شیمیایی احتمالی در مسیر جریان آب زیرزمینی، تعیین میزان تکامل شیمیایی آب زیرزمینی و تغذیه آبخوان سودمند واقع شود (ژو<sup>۸</sup> و همکاران ۲۰۰۷، جیانهاوا<sup>۹</sup> و همکاران ۲۰۰۸).

چشمه‌ها از مهمترین پدیده‌ها و عارضه‌هایی هستند که می‌توانند برای پی بردن به ساختار هیدرولیکی زیرسطحی مورد استفاده قرار گیرند. در این راستا، بررسی دینامیک جریان چشمه‌ها و همچنین تحلیل تغییرات شیمی آب چشمه‌ها از شاخص‌ترین محورهای مطالعاتی است که در سال‌های اخیر مورد توجه محققین متعددی قرار گرفته است. انصاری<sup>۱۰</sup> و همکاران (۲۰۱۵) برهمکنش آب زیرزمینی و سنگ بستر را با استفاده از کیفیت شیمیایی آب چشمه‌ها و تکامل هیدروژئوشیمیایی مورد بررسی قرار دادند. جاسیک<sup>۱۱</sup> و همکاران (۲۰۱۷) عوامل موثر بر تغییر ترکیب شیمیایی چشمه‌های ایجاد شده در سطوح شیبدار و پوشیده از درخت را مورد مطالعه قرار داده‌اند و سعی کرده‌اند که تأثیر ایجاد چشمه‌های طبقاتی در دامنه‌ها را در پارامترهای فیزیکی شیمیایی جستجو کنند. کی<sup>۱۲</sup> و همکاران (۲۰۱۸) با استفاده از ویژگی‌های هیدروژئوشیمیایی چشمه‌ها اقدام به شناسایی منشأ چشمه‌های شور و مکانیسم جریان و چگونگی تکامل آنها کردند. فرناندز مارتینز<sup>۱۳</sup> و همکاران (۲۰۱۹) با بررسی ترکیب شیمیایی

۱ Amiri

۲ Nakhaei

۳ Kamrani

۴ Huaming and Yanxin

۵ Freeze and Cherry

۶ Domenico and Schwartz

۷ Ketata

۸ Zhu

۹ Jianhua

۱۰ Ansari

۱۱ Jasik

۱۲ Qi

۱۳ Fernández-Martínez

آب چشمه‌ها، امکان تأثیرپذیری منابع آب زیرزمینی واقع در بخش‌های ساحلی مدیترانه از پدیده اسپری دریایی<sup>۱</sup> را مورد تحلیل قرار دادند. نوروم<sup>۲</sup> و همکاران (۲۰۱۹) کیفیت آب چشمه‌ها را با تأکید بر پتانسیل ایجاد مشکلات سلامتی مورد ارزیابی قرار دادند. تالور<sup>۳</sup> و همکاران (۲۰۲۰) با بررسی ترکیب شیمیایی چشمه‌ها با استفاده از WQI نشان داد که غلظت عناصر قلیایی خاکی بیشتر از قلیایی و اسیدهای ضعیف بیشتر از اسیدهای قوی است. تحلیل‌های آماری چندمتغیره اغلب برای تعیین فرآیندهای تأثیرگذار بر آب‌های زیرزمینی مورد استفاده قرار گرفته است (سینگ<sup>۴</sup> و همکاران ۲۰۰۵، ریبر<sup>۵</sup> و همکاران ۲۰۱۲، مسعود<sup>۶</sup> ۲۰۱۴). ابزارهای آماری چندمتغیره رایج که برای این مورد استفاده شده است شامل تحلیل عاملی<sup>۷</sup> و تحلیل خوشه‌ای<sup>۸</sup> می‌باشد. تحلیل عاملی برای بررسی مسائلی همچون تعیین مرزهای آبخوان (ریبر و همکاران ۲۰۱۲)، مسیرهای جریان آب در محیط زیرسطحی (وانگ<sup>۹</sup> و همکاران ۲۰۰۱)، ارزیابی کیفیت آب زیرزمینی (داسی<sup>۱۰</sup> و همکاران ۲۰۱۱، سهرابی<sup>۱۱</sup> و همکاران ۲۰۱۷) و تعیین نقش فعالیت‌های بشری بر منابع آبی (منجرزی<sup>۱۲</sup> و همکاران ۲۰۱۱، ماس-پلا<sup>۱۳</sup> و همکاران ۲۰۱۳، امیری و همکاران ۲۰۱۶b) مورد استفاده قرار گرفته است. بطور کلی تحلیل عاملی برای کاهش ابعاد مجموعه داده‌های بزرگ به عوامل کمتری مورد استفاده قرار می‌گیرد به گونه‌ای که قابلیت نمایش و تفسیر تغییرات شیمیایی منابع آب زیرزمینی در حد قابل قبولی وجود داشته باشد. به این ترتیب، هر عامل شامل چندین متغیر بوده که دارای بالاترین همبستگی بین خود هستند و در نهایت نیز از با توجه به نوع ارتباطات موجود بین عامل‌های مختلف می‌توان فرآیندهای هیدروشیمیایی را تحلیل نمود (شیو<sup>۱۴</sup> و همکاران ۲۰۱۱). آنالیز خوشه‌ای کاربرد فراوانی در مدل‌های ژئوشیمیایی (نوروم و همکاران ۲۰۱۹، اگبوری<sup>۱۵</sup> ۲۰۲۰)، تعیین رابطه بین فاسیس‌های هیدروشیمیایی در منابع آبی (داونی<sup>۱۶</sup> و همکاران ۲۰۱۲، اسماعیلی وردنجان<sup>۱۷</sup> و همکاران ۲۰۱۵) و ارزیابی کیفی آب زیرزمینی (تاناسکوویچ<sup>۱۸</sup> و همکاران ۲۰۱۲، نخعی و همکاران ۲۰۱۶، امیری و همکاران ۲۰۱۶c) دارد. آنالیز خوشه‌ای به گروه‌بندی نمونه‌ها با استفاده از میزان شباهت و ارتباط بین نمونه‌ها می‌پردازد و شباهت کلی متغیرها را در یک دسته داده مورد ارزیابی قرار می‌دهد (گولر و سین<sup>۱۹</sup> ۲۰۰۴).

۱ Sea spray

۲ Nnorom

۳ Taloor

۴ Singh

۵ Raiber

۶ Masoud

۷ Factor analysis

۸ Cluster analysis

۹ Wang

۱۰ Dassi

۱۱ Sohrabi

۱۲ Monjerezi

۱۳ Mas-Pla

۱۴ Shyu

۱۵ Egbueri

۱۶ Daughney

۱۷ Esmaeili-Vardanani

۱۸ Tanaskovic

۱۹ Guler and Thyne

با توجه به آنچه پیش از این مطرح شد، شناخت خصوصیات شیمیایی منابع آب زیرزمینی (در اینجا، چشمه) و تحلیل مکانیسم‌های کنترل کننده کیفیت این منابع حیاتی می‌تواند در ارزیابی تأمین مطمئن آب برای مصارف همچون شرب سودمند بوده و علاوه بر این، مسئولین امر را در حفاظت از این منابع آبی یاری نماید. بنابراین، مطالعه حاضر به توصیف و ارزیابی وضعیت هیدروژئوشیمیایی آب زیرزمینی آبخوان دشت الشتر با استفاده از خروجی‌های طبیعی آن (چشمه‌های موجود در آبخوان) اقدام شده است. به همین منظور، با استفاده از اطلاعات آنالیز کیفی ده دهنه چشمه موجود در محدوده آبخوان دشت الشتر به تعیین تیپ کیفی نمونه‌های آبی، اندیس اشباع<sup>۱</sup> ترکیبات مختلف موجود در آب، وضعیت تبادل یونی<sup>۲</sup> و روند تغییرات کیفی نمونه‌های مورد ارزیابی مبادرت شد. همچنین در این مطالعه تحلیل چند متغیره آنالیزهای کیفی نمونه‌های آبی با استفاده از آنالیز خوشه‌ای و تحلیل مولفه‌های اصلی<sup>۳</sup> نیز انجام شد.

### روش تحقیق

#### محدوده مورد مطالعه

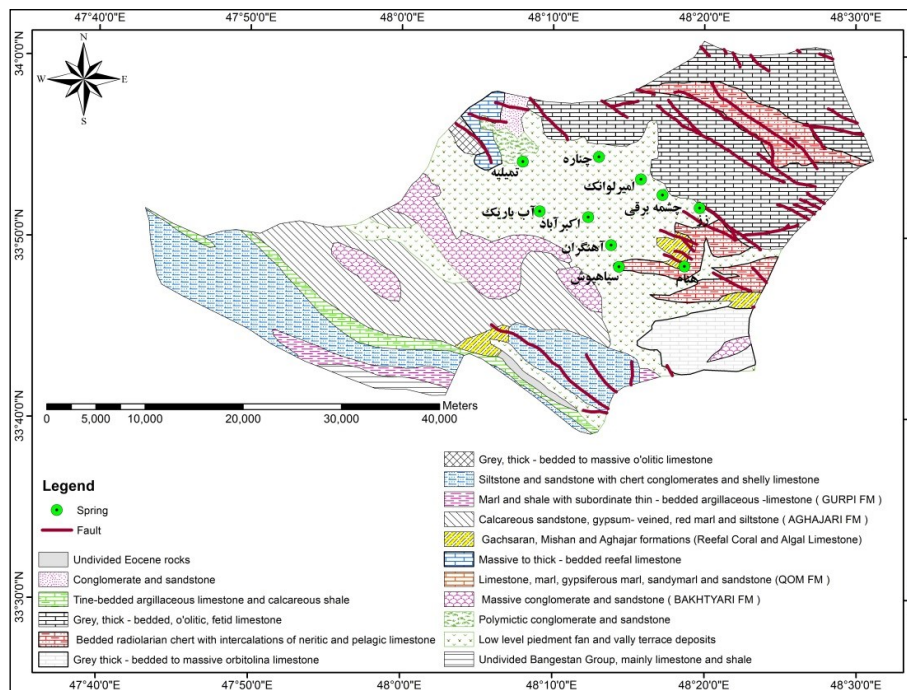
دشت الشتر در استان لرستان و در فاصله تقریبی ۶۰ کیلومتری شمال غربی شهر خرم‌آباد واقع شده است. وسعت دشت در حدود ۱۹۰ کیلومتر مربع بوده و ارتفاع متوسط آن از سطح دریا ۱۵۸۰ متر می‌باشد. آب و هوای این منطقه از نوع مدیترانه‌ای با زمستان‌های نسبتاً سرد و مرطوب و تابستان‌ها گرم و خشک است. همان‌طوری که در شکل (۱) نمایش داده شده است، دشت الشتر به‌طور کلی از پرشدن ناحیه فرورفته‌ای بوسیله آبرفت‌ها بوجود آمده و از شمال محدود به سری سازندهای آهکی است که بشدت چین خورده و گسل‌دار می‌باشند، سازندهای محدوده جنوبی دشت کمتر در معرض تغییر شکل‌های تکتونیکی قرار گرفته‌اند و دارای ترکیبی کنگلومرایی و ماسه سنگی می‌باشند.

آهک‌های کرتاسه و ائوسن و ماسه سنگ و مارن، سنگ کف دشت را تشکیل می‌دهد. رسوبات آبرفتی دشت متشکل از شن، ماسه و قلوه سنگ می‌باشد که با لایه‌های رس بطور متناوب ضخامت آبرفت را تشکیل می‌دهند. ضخامت رسوبات آبرفتی در دشت متغیر بوده بطور کلی در نیمه شرقی دشت عمیق‌تر و تا حداکثر ۱۵۰ متری و در نیمه غربی کم ضخامت‌تر و حداکثر تا عمق ۵۰ متری شناسائی شده است.

۱ Saturation index

۲ Ion exchange

۳ Principal component analysis



شکل (۱). زمین‌شناسی محدوده مورد مطالعه و موقعیت چشمه‌های مورد ارزیابی در دشت الشتر

### داده و روش کار

در این مطالعه از نتایج آنالیز کیفی ۳۴۶ نمونه آب تهیه شده از ۱۰ دهانه چشمه موجود در دشت الشتر برای تحلیل‌های کیفی استفاده شده است (جدول (۱)). برای هر نمونه آب، ۱۰ پارامتر کیفی جهت ارزیابی وضعیت کیفیت آب زیرزمینی اندازه‌گیری شده است که شامل یون‌های کلسیم (Ca)، سدیم (Na)، پتاسیم (K)، منیزیم (Mg)، بیکربنات ( $\text{HCO}_3$ )، سولفات ( $\text{SO}_4$ )، کلراید (Cl)، pH، کل مواد جامد محلول (TDS) و هدایت الکتریکی (EC) می‌باشند.

در این مطالعه از نرم‌افزار SPSS 17 برای تحلیل‌های آماری همچون آنالیز خوشه‌ای و تعیین مولفه‌های اصلی استفاده شد. ارزیابی‌های هیدروژئوشیمیایی همچون تعیین تیپ آب با بهره‌گیری از برنامه AquaChem (کالمباخ ۱۹۹۷) صورت گرفت. علاوه بر این، از مدول PHREEQC (پارخورست و آپلو ۱۹۹۹) تعبیه شده در نرم‌افزار AquaChem نیز برای تعیین اندیس اشباع نمونه‌های آبی نسبت به کانی‌ها و ترکیبات مختلف مورد استفاده گردید.

۱ Calmbach

۲ Parkhurst and Appelo

جدول (۱). خلاصه اطلاعات چشمه‌های مورد مطالعه

چشمه	تعداد نمونه	فراوانی داده‌ها	بازه زمانی	میانگین دبی در طول دوره مورد بررسی (لیتر بر ثانیه)
تمیلیه	۲۳	سالانه (نامنظم)	۱۳۸۷-۱۳۶۴	۱۰
آب باریک	۳۰	فصلی-سالانه (نامنظم)	۱۳۸۷-۱۳۶۴	۱۲
اکبرآباد	۴۰	فصلی-سالانه (نامنظم)	۱۳۸۸-۱۳۶۴	۳۸
چناره	۴۱	فصلی-سالانه (نامنظم)	۱۳۸۸-۱۳۶۴	۳۴۹
آهنگران	۳۹	فصلی-سالانه (نامنظم)	۱۳۸۸-۱۳۶۴	۵۳
سیاهپوش	۳۹	فصلی-سالانه (نامنظم)	۱۳۸۸-۱۳۶۴	۲۸
امیرلوانک	۴۱	فصلی-سالانه (نامنظم)	۱۳۸۸-۱۳۶۴	۴۳۳
چشمه برقی	۲۹	فصلی-سالانه (نامنظم)	۱۳۸۸-۱۳۶۸	۱۶
هنام	۲۹	فصلی-سالانه (نامنظم)	۱۳۸۸-۱۳۶۴	۳۵۵
زز	۳۵	فصلی-سالانه (نامنظم)	۱۳۸۸-۱۳۶۴	۶۳

همان‌طوری که نشان داده شده است، کم‌ترین و بیش‌ترین مقدار Ca به ترتیب در چشمه امیرلوانک و اکبرآباد به ثبت رسیده است. چشمه‌های زز، هنام و چشمه برقی دارای کم‌ترین مقدار و چشمه چناره علاوه بر Na دارای بیش‌ترین مقدار  $\text{HCO}_3$  و Cl نیز می‌باشد. در تمامی چشمه‌ها، کم‌ترین مقدار K با عدد صفر نمایش داده شده است که البته با توجه به اینکه این مقدار مربوط به سال‌های ابتدایی بازه زمانی مورد نظر است، به نظر می‌رسد به عدم اندازه‌گیری این پارامتر در آزمایشگاه مربوط باشد. در همین رابطه بیش‌ترین مقدار K و کم‌ترین مقدار Mg را در چشمه آب باریک مشاهده می‌گردد. تمامی چشمه‌ها بجز تمیلیه کم‌ترین مقدار  $\text{SO}_4$  مشابه و مساوی با ۰/۰۱ را نشان می‌دهند و بیشینه این پارامتر در چشمه تمیلیه به ثبت رسیده است. تحلیل اولیه نتایج آنالیزها نشان می‌دهد که چشمه زز علاوه بر Na دارای کمترین مقدار Cl و EC نیز می‌باشد. چشمه‌های امیرلوانک و اکبرآباد به ترتیب کمینه و بیشینه مقدار TDS را در این بازه زمانی نشان می‌دهند. در همین رابطه نیز باید خاطر نشان کرد که چشمه اکبرآباد دارای بیش‌ترین مقدار EC می‌باشد.

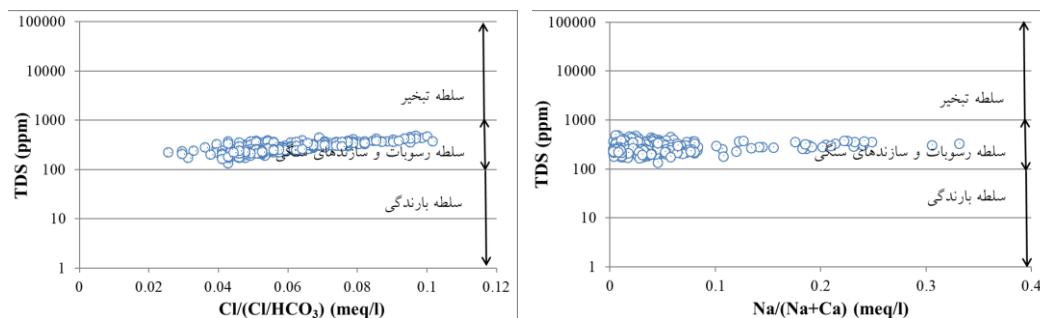
## نتایج

### شیمی آب زیرزمینی

در جدول (۲) دامنه تغییرات مقادیر پارامترهای فیزیکی و شیمیایی آب ده دهنه چشمه مورد نظر ارائه شده است. منبع و منشأ یون‌های محلول در هر نمونه را می‌توان بوسیله تغییر در نسبت  $\text{Na}/(\text{Na}+\text{Ca})$  و  $\text{Cl}/(\text{Cl}+\text{HCO}_3)$  به عنوان تابعی از TDS به طور جامع مورد ارزیابی قرار داد (گیبس<sup>۱</sup> ۱۹۷۰). جایگاه داده‌های مورد نظر در پلات گیبس نشان می‌دهد که فرآیند غالب در تعیین و تغییر کیفیت نمونه‌های آب زیرزمینی، سازندهای سنگی و رسوبی می‌باشد و ترکیب شیمیایی ریزش‌های جوی و همچنین فرآیندهای تبخیری که در نتیجه ارتباط مستقیم آب زیرزمینی با اتمسفر رخ می‌دهند، تأثیر چندانی در وضعیت کیفی نمونه‌های آبی نداشته است (شکل (۲)).

جدول (۲). دامنه تغییرات مقادیر پارامترهای هیدروشیمیایی در چشمه‌های مورد مطالعه

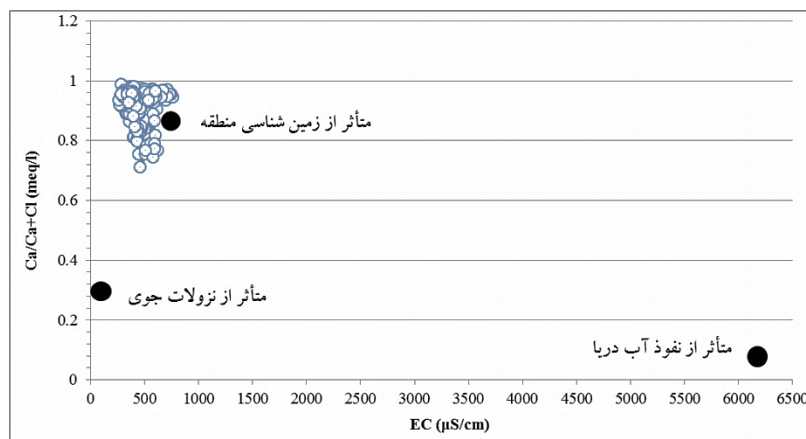
EC ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	TDS (ppm)	pH	Cl (meq/l)	SO <sub>4</sub> (meq/l)	HCO <sub>3</sub> (meq/l)	Mg (meq/l)	K (meq/l)	Na (meq/l)	Ca (meq/l)	چشمه
۶۹۸ تا ۳۵۳	۴۴۶ تا ۲۲۶	۸/۰۹ تا ۶/۵	۰/۷۵ تا ۰/۲	۲/۷۳ تا ۰/۰۳	۶ تا ۲/۶	۲/۲ تا ۰/۲	۰/۲ تا ۰	۰/۴ تا ۰/۰۴	۵/۴ تا ۲/۳	تمپلیه
۷۰۰ تا ۲۷۹	۴۵۵ تا ۱۷۶	۸/۲۶ تا ۶/۵	۰/۶ تا ۰/۱۵	۲/۵۱ تا ۰/۰۱	۴/۸ تا ۲/۵	۲/۱ تا ۰/۰۲	۱/۱ تا ۰	۰/۳۵ تا ۰/۰۲	۵ تا ۲/۱	آب باریک
۷۶۰ تا ۳۵۶	۴۹۴ تا ۲۲۸	۷/۷۴ تا ۷/۲۷	۰/۷ تا ۰/۲	۲/۲۷ تا ۰/۰۱	۶/۱ تا ۳/۱	۳/۱ تا ۰/۲	۰/۰۸ تا ۰	۰/۲۵ تا ۰/۰۲	۶/۳ تا ۳/۱	اکبرآباد
۶۲۰ تا ۳۵۳	۳۹۶ تا ۲۲۸	۷/۹۶ تا ۶/۲۴	۱/۷ تا ۰/۴	۱/۳۶ تا ۰/۰۱	۶/۲ تا ۲/۷	۲/۳ تا ۰/۴	۰/۶ تا ۰	۱/۲۵ تا ۰/۰۶	۶/۲ تا ۳/۱	چناره
۶۵۵ تا ۴۰۲	۴۲۶ تا ۲۶۶	۷/۸۴ تا ۶/۴	۰/۷۲ تا ۰/۲	۲/۲ تا ۰/۰۱	۵/۷ تا ۳/۲	۲/۵ تا ۰/۳	۰/۲۵ تا ۰	۰/۳۶ تا ۰/۰۲	۴/۸ تا ۲/۲	آهنگران
۵۴۴ تا ۳۶۵	۳۵۶ تا ۲۳۲	۷/۹۶ تا ۶/۲۲	۰/۸ تا ۰/۱۵	۱/۹۶ تا ۰/۰۱	۴/۶ تا ۲/۴	۲/۲ تا ۰/۴	۰/۰۷ تا ۰	۰/۵۵ تا ۰/۰۲	۴/۴ تا ۳/۱	سیاهپوش
۵۹۶ تا ۲۷۷	۳۸۷ تا ۱۳۵	۸/۰۵ تا ۶/۵۲	۰/۵ تا ۰/۰۱	۱/۷۴ تا ۰/۰۱	۵/۶ تا ۱/۵۵	۱/۶ تا ۰/۵	۰/۱۲ تا ۰	۰/۲۴ تا ۰/۰۲	۴/۹ تا ۱/۹۵	امیرلوانک
۴۵۷ تا ۳۷۸	۳۲۲ تا ۱۷۸	۸/۴۲ تا ۶/۲۲	۰/۶ تا ۰/۱۵	۱/۶۸ تا ۰/۰۱	۳/۸ تا ۱/۸	۱/۸ تا ۰/۴	۰/۰۸ تا ۰	۰/۲۸ تا ۰/۰۱	۳ تا ۲	چشمه برقی
۵۲۳ تا ۳۱۵	۳۴۷ تا ۱۹۳	۸/۰۵ تا ۶/۶۳	۰/۴ تا ۰/۰۱	۰/۶۷ تا ۰/۰۱	۵ تا ۲/۶	۲/۳ تا ۰/۴	۰/۰۷ تا ۰	۰/۱۸ تا ۰/۰۱	۳/۲ تا ۲/۴	هنام
۳۹۶ تا ۳۶۰	۲۵۸ تا ۱۶۵	۸/۱۲ تا ۶/۴۷	۰/۵ تا ۰/۰۵	۱/۴۶ تا ۰/۰۱	۳/۴ تا ۱/۸	۲/۱ تا ۰/۲۵	۰/۱ تا ۰	۰/۱۵ تا ۰/۰۱	۲/۹ تا ۲/۱	زز



شکل (۲). مکانیسم‌های حاکم بر تغییرات شیمی آب

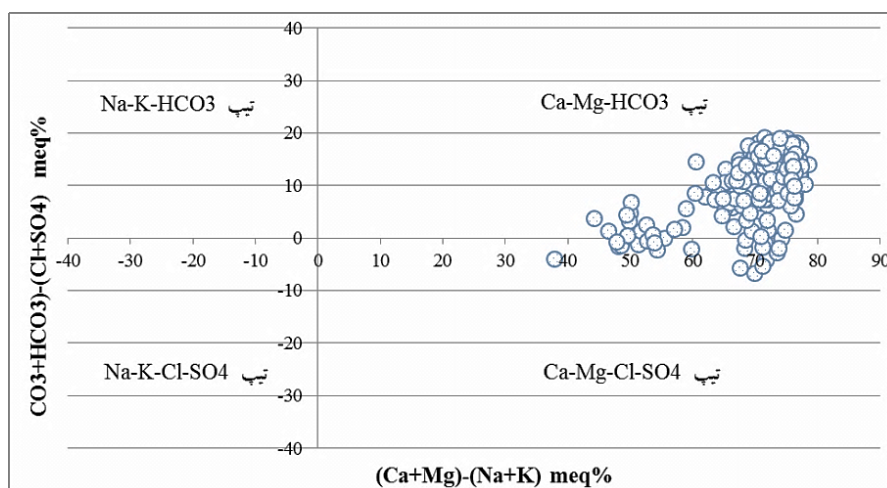
در این مطالعه علاوه بر استفاده از پلات گیبس برای تعیین منشأ کیفی آب خروجی از چشمه‌ها، جایگاه نمونه‌های آبی در دیاگرام ون ویردام<sup>۱</sup> نیز مورد ارزیابی قرار گرفت. در این دیاگرام از نسبت یونی  $(\text{Ca}/(\text{Ca}+\text{Cl}))$  در مقابل EC استفاده می‌شود. بر اساس دیاگرام ون ویردام، آب زیرزمینی را می‌توان در یکی از موقعیت‌های اتمسفریک (آب باران)، لیتولوژیک (آب شیرین غنی از کلسیم) و تالاسوتروپیک<sup>۲</sup> (آب دریا) متصور شد. به عبارتی در چرخه هیدرولوژیکی، همه نمونه‌های آبی در محدوده یکی از این سه نوع منشأ اصلی قرار می‌گیرد (تاناسکوویچ و همکاران ۲۰۱۲). پلات تمامی نمونه‌های آبی آنالیز شده در این دیاگرام نشان می‌دهد که ترکیب شیمیایی این نمونه‌ها متأثر از زمین‌شناسی منطقه بوده و در رده آب‌های شیرین غنی از کلسیم قرار می‌گیرند شکل (۳).

۱. van Wirdum  
۲. Thalassotrophic



شکل (۳). جایگاه نمونه‌های آب چشمه‌های مورد مطالعه در دیاگرام ون و بردام

در این مطالعه، تعیین تیپ نمونه‌های آبی با استفاده از دیاگرام ارائه شده توسط چادا (چادا ۱۹۹۹) انجام شد. دیاگرام پیشنهاد شده حالتی بهینه شده از دیاگرام پایپر است که دارای تمامی مزیت‌های دیاگرام پایپر بوده و امکان نمایش آب‌های آنالیز شده به روشی ساده‌تر را فراهم می‌کند. در دیاگرام چادا درصد میلی‌اکی‌والانی یون‌های قلیایی خاکی (Ca+Mg) و قلیایی (Na+K) در محور X و درصد میلی‌اکی‌والانی آنیون‌های اسیدی ضعیف ( $\text{CO}_3+\text{HCO}_3$ ) و آنیون‌های اسیدی قوی ( $\text{Cl}+\text{SO}_4$ ) در محور Y پلات می‌شود. در این مطالعه از دیاگرام چادا برای نمایش نمونه‌های آبی و قابلیت دسته‌بندی ژئوشیمیایی آن‌ها نیز استفاده شد. شکل (۴).



شکل (۴). نمایش نمونه‌های آب زیرزمینی بر گراف چادا



نتایج نشان می‌دهد که مقدار عناصر قلیایی خاکی (کلسیم و منیزیم) بیشتر از قلیایی (سدیم و پتاسیم) و آنیون اسیدهای ضعیف (کربنات و بیکربنات) بیشتر از آنیون اسیدهای قوی (کلراید و سولفات) است و می‌توان تیپ غالب آب را  $\text{Ca-Mg-HCO}_3$  دانست.

در این مطالعه، ارزیابی‌های هیدروژئوشیمیایی دقیق‌تر با استفاده از برنامه AquaChem انجام شد. نتایج نشان می‌دهد که در تمامی چشمه‌ها، کاتیون غالب  $\text{Ca}$  و آنیون غالب  $\text{HCO}_3$  است و بطور کلی می‌توان ۱۳ تیپ مختلف آب را تفکیک کرد که از این بین تیپ‌های  $\text{Ca-Mg-HCO}_3$  و  $\text{Mg-Ca-HCO}_3$  دو تیپ غالب در بین تمامی نمونه‌های آبی می‌باشد. در جدول (۳) تعداد نمونه‌های هر چشمه در هر تیپ آبی ارائه شده است.

جدول (۳). تعداد نمونه‌های آب در تیپ‌های مختلف تشکیل شده

Mg-Ca-SO <sub>4</sub>	Ca-Mg-SO <sub>4</sub> -HCO <sub>3</sub>	Ca-Mg-Na-HCO <sub>3</sub>	Mg-Ca-Na-HCO <sub>3</sub>	Ca-Mg-Na-Cl-HCO <sub>3</sub>	Ca-Mg-Na-HCO <sub>3</sub> -Cl	Mg-Ca-HCO <sub>3</sub> -Cl	Ca-Mg-HCO <sub>3</sub> -Cl	Ca-Mg-HCO <sub>3</sub> -SO <sub>4</sub>	Ca-Mg-SO <sub>4</sub>	Ca-HCO <sub>3</sub>	Mg-Ca-HCO <sub>3</sub>	Ca-Mg-HCO <sub>3</sub>	
-	-	-	-	-	-	-	-	-	۲	۲	۲	۱۸	تملیه
-	-	-	-	-	-	-	-	۲	-	۲	۳	۲۳	آب باریک
-	-	-	-	-	-	-	-	۱	-	۳	۱	۳۵	اکبرآباد
-	-	۱	۱	۱	۸	۳	۳	-	-	-	۶	۱۸	چناره
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	۱	۴	۳۴	آهنگران
-	۱	-	-	-	-	-	-	-	-	۱	۱	۳۶	سیاهپوش
۱	۱	-	-	-	-	-	-	-	-	-	۱	۳۸	امیرلوانک
-	-	-	-	-	-	-	-	-	۱	-	۲	۲۶	چشمه برقی
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	۱	۲۸	هنام
-	۱	-	-	-	-	-	-	-	-	-	۲	۳۲	زز

نتایج نشان می‌دهد که به جز چشمه چناره با نزدیک به ۴۴ درصد، در سایر چشمه‌ها بین ۷۶ تا ۹۶ درصد تمامی نمونه‌ها دارای تیپ  $\text{Ca-Mg-HCO}_3$  می‌باشند. کم‌ترین تعداد تیپ‌های موجود مربوط به چشمه هنام با دو تیپ و بیش‌ترین تعداد نیز مربوط به چشمه چناره با ۸ تیپ می‌باشد. از بین نمونه‌های مورد ارزیابی در این بازه زمانی، تیپ کلروره تنها در چشمه چناره مشاهده می‌شود و بیش از ۳۴ درصد نمونه‌ها دارای این تیپ کیفی می‌باشند. همچنین تیپ سولفات به صورت محدود در بین نمونه‌های برخی از چشمه‌ها قابل مشاهده است بطوریکه چشمه‌های امیرلوانک، چشمه برقی و اکبرآباد هر کدام دارای یک نمونه و چشمه‌های تملیه و آب باریک دارای ۲ نمونه با تیپ سولفات می‌باشند.

#### تبادل یونی و تبادل یونی معکوس<sup>۱</sup>

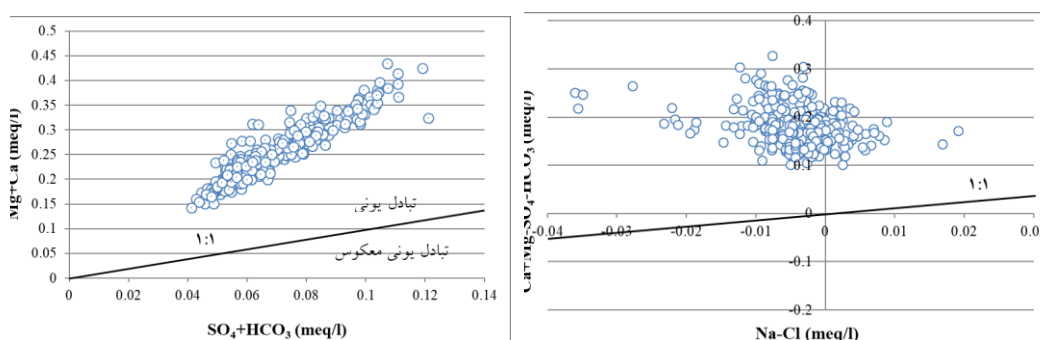
در این مطالعه به منظور بررسی اهمیت فرآیند تبادل یونی در شیمی آب زیرزمینی از رابطه بین غلظت  $(\text{Na-Cl})$  در مقابل  $(\text{Ca+Mg-SO}_4\text{-HCO}_3)$  (بوگیچی و ون بروخون<sup>۲</sup> ۲۰۰۱) استفاده شد. در شکل ۵ سمت راست رابطه

<sup>۱</sup> Reverse ion exchange

<sup>۲</sup> Boghici and Van Broekhoven

ذکر شده برای تمامی چشمه‌ها نمایش داده شده است. با این فرض که همه کلرایدها از هالیت مشتق می‌شود، مقدار (Na-Cl) نشان‌دهنده مقدار سدیم اضافی است که از منابعی غیر از انحلال هالیت‌ها وارد آب زیرزمینی می‌شود. همچنین مقدار (Ca+Mg-SO<sub>4</sub>-HCO<sub>3</sub>) نمایانگر کلسیم و یا منیزیمی است که از منبعی غیر از انحلال ژپس و کربنات حاصل می‌شود. در غیاب این واکنش‌ها، تمامی اطلاعات هیدروشیمیایی پلات شده باید در نزدیکی مرکز گراف رسم شده قرار گیرد (مک لین<sup>۱</sup> و همکاران ۲۰۰۰). همان‌طوری که از شکل (۵) سمت راست مشخص است، در بیش از نیمی از نمونه‌ها، مقدار کلراید بیشتر از سدیم است. این بدان معناست که کلراید مشتق شده از هالیت‌ها (به عنوان محتمل‌ترین منبع دو یون کلراید و سدیم به صورت همزمان) بیشتر از سدیم متناظر است. به عبارتی دیگر، مقداری از کلراید موجود در منابع آبی می‌تواند دارای منشأ غیر از انحلال هالیت داشته باشد و در مقابل، فرض شود که منبع اصلی سدیم نیز انحلال هالیت است. همچنین، جمع مقادیر کلسیم و منیزیم بیش‌تر از مجموع سولفات و بیکربنات است و با اختلاف بسیار جزئی، تقریباً تمامی داده‌های مورد نظر در اطراف مرکز گراف قرار دارد. بنابراین با توجه به بالا بودن مقدار کلسیم و منیزیم موجود در نمونه‌ها و نزدیکی بسیار زیاد به مرکز گراف می‌توان انحلال پیشرفته کربنات و تا حدودی هالیت و تأثیر این فرآیندها بر کیفیت آب زیرزمینی را استنباط کرد.

در شکل (۵) سمت چپ مقدار Ca+Mg اضافه یا کم شده مرتبط با کلسیت، دولومیت و ژپس نمایش داده شده است. اگر HCO<sub>3</sub>+SO<sub>4</sub> پایین (کمتر از ۵ میلی‌اکی‌والان بر لیتر) یا در اطراف خط ۱:۱ باشد، انحلال کلسیت و دولومیت فرآیند اصلی تأثیرگذار بر شیمی آب است ولی برای مقادیر بیشتر از ۵ میلی‌اکی‌والان بر لیتر علاوه بر کلسیت و دولومیت، انحلال ژپس نیز می‌تواند در زمره فرآیندهای کنترل‌کننده ترکیب شیمیایی آب قرار می‌گیرد. در این مطالعه، تمامی نمونه‌های آبی دارای HCO<sub>3</sub>+SO<sub>4</sub> کمتر از ۵ میلی‌اکی‌والان بر لیتر می‌باشند و نشان می‌دهد که انحلال کلسیت و دولومیت فرآیند اصلی تأثیرگذار بر شیمی آب است. همچنین تمامی نمونه‌ها بالاتر از خط ۱:۱ قرار دارند که با توجه به شکل سمت چپ، تبادل یونی بین آب زیرزمینی و محیط اطراف بطور گسترده صورت می‌گیرد و هیچگونه فرآیند معکوسی صورت نمی‌گیرد.



شکل (۵). بررسی تبادل یونی با استفاده از پلات مقدار Na-Cl در مقابل Ca+Mg-SO<sub>4</sub>-HCO<sub>3</sub> (سمت راست) و Mg+Ca در مقابل SO<sub>4</sub>+HCO<sub>3</sub> (سمت چپ)

در این مطالعه همچنین از اندیس‌های کلروآلکالن (CA-I&II) که توسط شولر<sup>۱</sup> (۱۹۷۷) ارائه شد برای بررسی نسبتاً دقیق‌تر تبادل یونی بین نمونه‌های آب زیرزمینی و محیط میزبان استفاده شد. اندیس‌های کلروآلکالن بکار گرفته شده برای ارزیابی تبادل بازی با استفاده از روابط (۱ و ۲) محاسبه شد:

$$CA-I = [Cl - (Na + K)] / Cl \quad \text{رابطه (۱)}$$

$$CA-II = [Cl - (Na + K)] / (SO_4 + HCO_3 + CO_3 + NO_3) \quad \text{رابطه (۲)}$$

در تبادل یونی مستقیم، مقدار اندیس‌های CA-I و CA-II مثبت بوده و نشان‌دهنده تبادل سدیم و پتاسیم آب با منیزیم و کلسیم موجود در محیط میزبان می‌باشد. اگر مقدار اندیس‌های ذکر شده منفی باشد نشان از معکوس بودن تبادل یونی دارد. نتایج محاسبه اندیس‌های کلروآلکالن ۱ و ۲ برای تمامی چشمه‌ها نشان می‌دهد که دامنه تغییر این دو اندیس به ترتیب بین ۱/۴۱- تا ۰/۹۲ و ۰/۱۲- تا ۰/۳۵ می‌باشد. همچنین از بین تمامی ۳۴۶ نمونه مورد مطالعه، ۱۹ مورد دارای مقدار منفی برای اندیس‌های کلروآلکالن ۱ و ۲ هستند که این برابر ۵/۴۹ درصد کل نمونه‌ها و بیانگر تبادل یونی معکوس می‌باشد. بنابراین، در این مورد نیز همچون تحلیل ارائه شده در خصوص شکل (۵) می‌توان حاکم بودن شرایط تبادل یونی مستقیم را بر این منطقه استنباط نمود.

#### اندیس اشباع

تغییر در مقدار اشباع‌شدگی برای شناخت و تمایز مراحل تکامل هیدروشیمیایی و کمک در تعیین واکنش‌های شیمیایی کنترل‌کننده شیمی آب سودمند است (کوتسیرز و والراونز<sup>۲</sup> ۲۰۰۶). اندیس اشباع کانی‌های مختلف برای نمونه‌های آب زیرزمینی دشت مورد بررسی با استفاده از مدل سازی هیدروژئوشیمیایی در مدول PHREEQC موجود در نرم افزار AquaChem 3.7 محاسبه شده است. مقدار اندیس اشباع یک کانی با استفاده از رابطه (۳) تعیین می‌شود (چارلز و مکنزی ۱۹۶۷):

$$SI = \log(IAP/Kt) \quad \text{رابطه (۳)}$$

که IAP محصول فعالیت یونی گونه‌های شیمیایی مختلف در محلول و Kt محصول انحلال پذیری تعادلی برای مواد شیمیایی در دمای نمونه آب مورد نظر می‌باشد. مقدار SI کمتر از صفر نشان‌دهنده تحت اشباع بودن (عدم اشباع‌شدگی) نمونه آبی نسبت به یک کانی خاص می‌باشد. مقدار منفی اندیس اشباع بیانگر ارتباط نمونه آبی با سازند زمین‌شناسی که از نظر ماده مورد نظر غنی نبوده یا زمان ماند آب در این محیط کم بوده است. مقدار مثبت اندیس اشباع نیز نشان از فوق اشباع بودن نمونه آبی دارد و در این حالت نیز امکان انحلال بیشتر کانی مورد نظر در نمونه آبی وجود ندارد. اگر مقدار SI بیشتر از صفر باشد می‌توان نتیجه گرفت که نمونه آبی از محیطی برداشت شده است که حاوی مقادیر زیادی از کانی یا ماده مورد نظر بوده و یا اینکه زمان ماند آن در

<sup>۱</sup> Schoeller

<sup>۲</sup> Coetsiers and Walraevens

محیط به اندازه‌ای بوده است که نمونه آب به تعادل رسیده است. در جدول (۴) اندیس اشباع برای انیدریت، آراگونیت، کلسیت، دولومیت، ژپس و  $\text{CO}_2$  ارائه شده است.

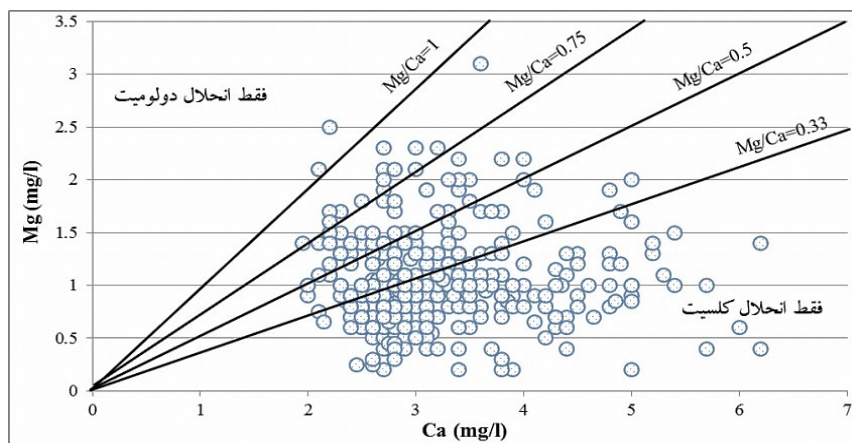
همان‌طوری که در جدول (۴) نشان داده شده است، در تمامی چشمه‌ها شاهد تحت اشباع بودن نمونه‌های آبی نسبت به ۶ ترکیب ذکر شده هستیم. بطور کلی نمونه‌های آبی نسبت به کلسیت و آراگونیت دارای مقدار اندیس بزرگ‌تر (البته هنوز منفی) نسبت به انیدریت، دولومیت و ژپس می‌باشد. بنابراین با توجه به مشترک بودن Ca در تمامی ترکیبات ذکر شده می‌توان کمتر بودن اندیس اشباع انیدریت، دولومیت و ژپس نسبت به کلسیت و آراگونیت را در Mg و  $\text{SO}_4$  موجود در سه ترکیب ابتدایی دانست و به این نتیجه رسید که در نمونه‌های آبی، مقدار این دو یون کمتر از کلسیت می‌باشد. نتایج نشان می‌دهد که بزرگ‌ترین مقدار اندیس اشباع را در چشمه چناره و کم‌ترین مقدار آن را در چشمه زز می‌توان مشاهده کرد.

وجود  $\text{CO}_2$  در محیط‌هایی که ترکیبات کربناته وجود دارد موجب انحلال Ca شده و غلظت این یون را در آب افزایش می‌دهد. میزان غلظت  $\text{CO}_2$  و نرخ انحلال Ca دارای رابطه مستقیم می‌باشد بدین معنی که افزایش  $\text{CO}_2$  محیط باعث افزایش سرعت انحلال Ca می‌شود. نتایج نشان می‌دهد که اندیس اشباع  $\text{CO}_2$  در تمامی چشمه‌ها مقادیر منفی داشته و این نشان از عدم اشباع‌شدگی محیط آبی نسبت به  $\text{CO}_2$  دارد که به تبع آن سایر ترکیبات حاوی Ca نیز بطور جزئی در آب حل می‌شوند.

همان‌طوریکه در تحلیل شکل (۵) عنوان شد، انحلال کلسیت و دولومیت فرآیند اصلی تأثیرگذار بر تغییر شیمی آب می‌باشد لذا در این بخش به ارزیابی دقیق‌تر این مقوله با استفاده از نسبت میزان غلظت Ca به Mg پرداخته شد. شکل (۶). بررسی صورت گرفته نشان می‌دهد که بیش از نیمی از نمونه‌ها دارای مقدار Mg/Ca کمتر از ۰/۳۳ هستند و این نشان از سلطه انحلال کلسیت (و ترکیب مشابه آن، آراگونیت) بر تغییر شیمی آب دارد. در همین رابطه می‌توان به قرارگیری تنها ۲ نمونه در محدوده انحلال دولومیت یعنی نسبت Mg/Ca بیشتر از ۱ اشاره کرد. نتایج نشان می‌دهد که بیش از ۸۷ درصد نمونه‌ها دارای نسبت Mg/Ca کمتر از ۰/۵ می‌باشند و به این ترتیب می‌توان انحلال کلسیت را به همین میزان در تعیین شیمی این نمونه‌ها موثر و غالب دانست.

جدول (۴). دامنه تغییرات مقدار اندیس اشباع نمونه‌های آبی چشمه‌های مورد مطالعه نسبت به ترکیبات مختلف

چشمه	انیدریت ( $\text{CaSO}_4$ )	آراگونیت ( $\text{CaCO}_3$ )	کلسیت ( $\text{CaCO}_3$ )	دولومیت ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ )	ژپس ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )	$\text{CO}_2$ (gas)
تملیه	-۶/۲۸ تا -۴/۲۳	-۳/۸۷ تا -۲/۲۸	-۳/۷۳ تا -۲/۱۴	-۷/۶۳ تا -۴/۱۹	-۶/۰۶ تا -۴/۰۱	-۴/۵۹ تا -۲/۹۴
آب باریک	-۶/۱۸ تا -۴/۲۲	-۳/۸۶ تا -۲/۱۵	-۳/۷۱ تا -۲	-۷/۸۰ تا -۴/۴۱	-۶/۵۸ تا -۴	-۴/۸۳ تا -۲/۹۲
اکبر آباد	-۶/۷۳ تا -۴/۳	-۳/۶۹ تا -۲/۴	-۳/۵۵ تا -۲/۲۶	-۷/۳۳ تا -۴/۸۱	-۶/۵۱ تا -۴/۰۸	-۴/۰۷ تا -۲/۴۷
چناره	-۶/۹۶ تا -۴/۶۲	-۴/۱۱ تا -۲/۰۳	-۳/۹۶ تا -۱/۸۹	-۷/۷۴ تا -۴/۰۸	-۶/۷۴ تا -۴/۴	-۴/۴۷ تا -۲/۸۱
آهنگران	-۶/۱۸ تا -۴/۴۶	-۳/۷۱ تا -۲/۴۳	-۳/۵۶ تا -۲/۲۸	-۷/۲۱ تا -۴/۵۵	-۶/۵۸ تا -۴/۲۴	-۴/۲۴ تا -۲/۶۲
سیاهپوش	-۶/۷۷ تا -۴/۴۸	-۴/۰۲ تا -۲/۴۵	-۳/۸۸ تا -۲/۳۱	-۷/۷۶ تا -۴/۸۶	-۶/۵۵ تا -۴/۲۶	-۴/۱۷ تا -۲/۵۴
امیر لوانک	-۶/۸۸ تا -۴/۶۵	-۳/۹۹ تا -۲/۳۹	-۳/۸۵ تا -۲/۲۵	-۷/۶۶ تا -۴/۶۷	-۶/۶۶ تا -۴/۴۳	-۴/۵۵ تا -۲/۸۸
چشمه برقی	-۶/۱۹ تا -۴/۶۱	-۳/۸۲ تا -۲/۱۸	-۳/۶۸ تا -۲/۰۲	-۷/۴۱ تا -۴/۱۲	-۶/۶۷ تا -۴/۳۹	-۴/۹۷ تا -۳/۰۹
هنام	-۶/۸۴ تا -۵/۰۱	-۳/۸۲ تا -۲/۴۸	-۳/۶۸ تا -۲/۳۴	-۷/۷۷ تا -۴/۷۱	-۶/۶۲ تا -۴/۷۹	-۴/۵۸ تا -۳/۱
زز	-۶/۹۷ تا -۴/۷۳	-۴/۱۲ تا -۲/۴۶	-۳/۹۷ تا -۲/۳۱	-۸/۲ تا -۴/۸۳	-۶/۷۵ تا -۴/۵۱	-۴/۶۵ تا -۲/۹۹



شکل (۶). جایگاه نمونه‌های مختلف بر اساس نسبت غلظت Mg به Ca (تاناسکوویچ و همکاران ۲۰۱۲)

#### آنالیز خوشه‌ای و تحلیل مولفه‌های اصلی

آنالیزهای چندمتغیره صورت گرفته در این مطالعه شامل آنالیز خوشه‌ای و تحلیل مولفه‌های اصلی است. آنالیز خوشه‌ای در دو حالت کلی و به صورت مجزا برای نمونه‌های آبی (Q-mode) و پارامترهای فیزیکوشیمیایی (R-mode) انجام شد. در حالت نخست (Q-mode) که از همه نمونه‌های تهیه شده از چشمه‌های مورد نظر استفاده شد، تفکیک خوشه‌ای تا مرتبه ۶ مورد ارزیابی قرار گرفته است. جدول (۵).

بررسی‌ها نشان می‌دهد که در حالت دو خوشه‌ای، اکثر قریب به اتفاق نمونه‌های مربوط به چشمه‌های تمپلیه، آب باریک، امیرلوانک، چشمه برقی، هنام و زز در یک خوشه (خوشه ۱) و چشمه‌های اکبرآباد، چناره و آهنگران در خوشه دیگر (خوشه ۲) قرار می‌گیرند. نمونه‌های چشمه سیاهپوش تقریباً با تعداد برابر بین دو خوشه تقسیم شده‌اند. در حالت ۳ خوشه‌ای، بجز ۳۷ نمونه از چشمه چناره تمامی نمونه‌ها بدون تغییر در خوشه‌های خود باقی ماند. بنابراین، بررسی خوشه‌های تفکیک شده بر اساس نمونه‌های آب آنالیز شده در هر چشمه نشان می‌دهد که دو دسته کلی و به تبع آن دو مکانیسم کلی موثر بر تغییر پارامترهای شیمیایی مجموعه چشمه‌های مورد نظر قابل شناسایی است. در دسته نخست، چشمه‌های تمپلیه، آب باریک، امیرلوانک، چشمه برقی، هنام و زز تقریباً دارای مکانیسمی مشابه هستند و همین امر نیز ناشی از روند مشابه تغییرات هیدروژئوشیمیایی در این چشمه‌ها است. در دسته دوم نیز میتوان چشمه‌های اکبرآباد، چناره و آهنگران را در نظر گرفت. در نهایت نیز چشمه سیاهپوش با دارا بودن روندی مشابه با چشمه‌های دسته نخست (تا تفکیک ۴ خوشه‌ای) تشابه رفتاری بیشتری با این دسته دارد.

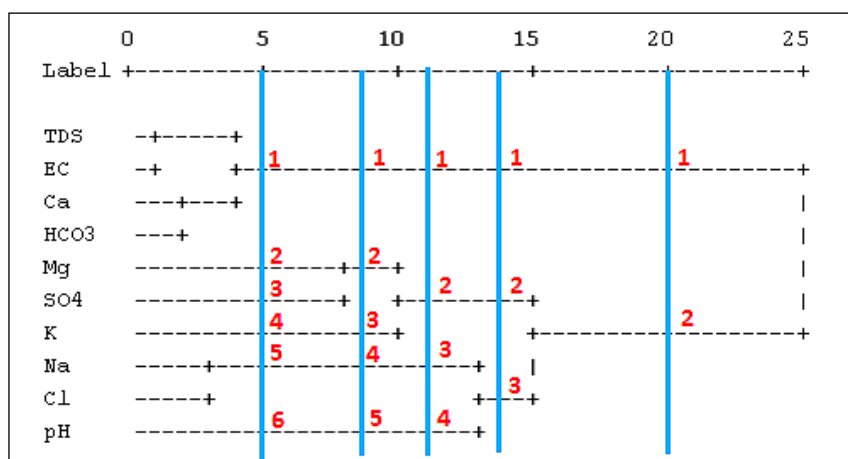
در شکل (۷) حالات مختلف خوشه‌بندی پارامترهای فیزیکوشیمیایی (R-mode) تا رده ۶ خوشه‌ای نمایش داده شده است. بررسی‌ها نشان می‌دهد در حالت ۴ خوشه‌ای تمامی پارامترهایی که در خوشه اول (شامل  $\text{Ca}$ ،  $\text{HCO}_3$ ، EC و TDS) قرار دارند بدون تغییر باقی مانده و تفکیک خوشه‌ها صرفاً از خوشه شماره ۲ در فاصله تغییر مقیاس یافته ترکیب خوشه‌ها<sup>۱</sup> برابر ۲۰ ( $\text{Mg}$ ،  $\text{SO}_4$ ،  $\text{K}$ ،  $\text{Na}$ ،  $\text{Cl}$  و pH) صورت گرفته است. لازم به ذکر است که فاصله

<sup>۱</sup> rescaled distance cluster combine

تغییر مقیاس یافته ترکیب خوشه‌ها به مقادیر موجود در دامنه ۰ تا ۲۵ در محور افقی شکل (۷) اشاره دارد. در فاصله کمتر از ۱۵، خوشه‌بندی در جهتی پیش می‌رود که پارامترهای فیزیکی شیمیایی شامل  $Na$ ،  $K$ ،  $SO_4$ ،  $Mg$ ،  $pH$  و  $Cl$  از هم تفکیک می‌شوند. بنابراین، به وضوح می‌توان اثرپذیری  $EC$  (و طبیعتاً  $TDS$ ) نمونه‌های آبی مورد نظر از تشکیلات حاوی کلسیم و بیکربنات را مشاهده کرد. از طرفی دیگر، سایر پارامترهای مورد مطالعه تماماً در یک خوشه واحد قرار داشته و صرفاً تفکیک‌هایی درون خوشه‌ای را نشان می‌دهند. به عبارتی دیگر، افزایش تعداد خوشه‌ها منجر به جدا شدن هیچ کدام از پارامترهای  $Mg$ ،  $SO_4$ ،  $K$ ،  $Na$ ،  $Cl$  و  $pH$  و قرار گیری آن در خوشه نخست (شامل  $Ca$ ،  $HCO_3$ ،  $EC$  و  $TDS$ ) نمی‌گردد.

جدول (۵). تعداد نمونه‌های هر چشمه در خوشه‌های مختلف

چشمه	خوشه‌ای (۱-۲)	خوشه‌ای (۱-۲-۳)	خوشه‌ای (۱-۲-۳-۴)	خوشه‌ای (۱-۲-۳-۴-۵)	خوشه‌ای (۱-۲-۳-۴-۵-۶)
تملیه	۱۷-۶	۱۷-۶-۰	۱۷-۴-۲-۰	۱۵-۴-۲-۲-۰	۱۵-۴-۲-۲-۰-۰
آب باریک	۲۶-۴	۲۶-۴-۰	۲۶-۲-۲-۰	۲۰-۲-۲-۶-۰	۲۰-۲-۱-۲-۱-۰
اکبرآباد	۳-۳۷	۳-۳۷-۰	۲-۳۷-۱-۰	۱-۳۶-۱-۲-۰	۱-۳۶-۱-۲-۰-۰
چناره	۴-۳۷	۴-۱-۳۶	۴-۱-۰-۳۶	۳-۱-۰-۱-۳۶	۳-۱-۰-۱-۰-۳۶
آهنگران	۸-۳۱	۸-۳۱-۰	۸-۲۰-۱-۰	۵-۳۰-۱-۳-۰	۵-۳۰-۱-۳-۰-۰
سیاهپوش	۲۱-۱۸	۲۱-۱۸-۰	۲۱-۱۵-۳-۰	۱۰-۱۵-۳-۱۱-۰	۱۰-۱۵-۳-۱۱-۰-۰
امیر لوانک	۳۸-۳	۳۸-۳-۰	۳۸-۱-۲-۰	۳۲-۱-۲-۶-۰	۳۲-۱-۲-۶-۰-۰
چشمه برقی	۲۷-۲	۲۷-۲-۰	۲۷-۰-۲-۰	۲۵-۰-۲-۲-۰	۲۵-۰-۲-۲-۰-۰
هنام	۲۸-۱	۲۸-۱-۰	۲۸-۱-۰-۰	۲۰-۱-۰-۸-۰	۲۰-۱-۰-۸-۰-۰
زز	۳۴-۱	۳۴-۱-۰	۳۴-۰-۱-۰	۲۷-۰-۱-۷-۰	۲۷-۰-۱-۷-۰-۰



شکل (۷). خوشه‌بندی پارامترهای اندازه‌گیری شده در همه چشمه‌ها (شماره خوشه‌ها در حالت‌های مختلف ۱ تا ۶ خوشه‌ای به صورت اعداد قرمز رنگ مشخص شده است)

بررسی مولفه‌های اصلی تأثیرگذار بر تغییر شیمی آب در نمونه‌های آبی نشان می‌دهد که بطور کلی می‌توان ۴ عامل اصلی را با توان کنترل نزدیک به ۸۲ درصد تغییرات شیمی آب تعیین کرد جدول (۶). در این بین عامل نخست با ۳۴ درصد دارای بالاترین تأثیر بر کیفیت شیمیایی آب زیرزمینی این دشت می‌باشد. پارامترهای موجود در این عامل شامل کلسیم و بیکربنات می‌باشد و دو پارامتر TDS و EC نیز که شاخصی از غلظت تمامی پارامترهای موجود در آب می‌باشند؛ در این عامل قرار دارند و این موضوع نشان‌دهنده تأثیرپذیری بالای آن‌ها از کلسیم و بیکربنات است. در این مورد می‌توان عنوان کرد که وجود سازندهای بسیار گسترده آهکی در محدوده مطالعاتی موجب شده است که غلظت کلسیم و بیکربنات در آب این چشمه‌ها بیش از سایر پارامترهای شیمیایی مورد ارزیابی باشد. عامل ۲ که شامل پارامترهای Na و Cl می‌باشد کنترل نزدیک به ۲۱ درصد تغییرات شیمیایی آب را در اختیار دارند. در این مورد با توجه به جدول (۳)، تنها در ترکیب نمونه‌های چشمه چناره شاهد تیپ‌های حاوی Na و Cl هستیم که با توجه به وجود رخنمون‌های تماماً آهکی در محدوده اطراف این چشمه، وجود میان لایه‌های رسی و گاهاً حاوی نمک و یا حرکت و نفوذ آب موجود در رسوبات (تکامل شیمیایی آب) به محدوده تغذیه چشمه می‌تواند دلیلی بر افزایش غلظت این دو پارامتر در نمونه‌های آبی باشد. دو پارامتر Mg و SO<sub>4</sub> در قالب عامل ۳ دارای توانایی کنترل بیش از ۱۵ درصدی کیفیت شیمیایی آب زیرزمینی این دشت می‌باشند. وجود سازندهای تبخیری همچون گچساران در کنار سازندهایی همچون میشان و آجاجاری و سازندهای مارنی در بسیاری نقاط این محدوده می‌تواند دلیل تأثیرگذاری این پارامترها بر شیمی آب این منطقه باشد.

جدول (۶). مقدار بار چرخش یافته عامل‌ها بر اساس چرخش Varimax و نرمال‌سازی به روش Kaiser

پارامتر	عامل			
	۴	۳	۲	۱
Ca	۰/۹۳	-۰/۰۷	۰	۰/۰۱
Na	۰/۰۶	۰/۹۰	-۰/۰۱	۰/۲۶
K	۰/۰۳	۰/۴۵	۰/۴۱	-۰/۳۳
Mg	۰/۲۱	۰/۰۹	۰/۶۶	-۰/۳۳
HCO <sub>3</sub>	۰/۹۲	-۰/۰۸	-۰/۰۳	۰/۲۳
SO <sub>4</sub>	۰/۰۹	-۰/۰۴	۰/۸۳	۰/۳۱
Cl	۰/۰۷	۰/۹۴	۰/۰۴	-۰/۰۸
pH	-۰/۱۶	۰/۰۸	۰/۰۱	۰/۸۵
TDS	۰/۸۸	۰/۲۵	۰/۳۰	-۰/۰۷
EC	۰/۸۹	۰/۲۴	۰/۲۹	-۰/۰۹
مقدار ویژه	۳/۹۳	۲	۱/۱۷	۱/۰۵
درصد واریانس	۳۴	۲۰/۷۳	۱۵/۰۹	۱۱/۹
درصد واریانس جمعی	۳۴	۵۴/۷۳	۶۹/۸۲	۸۱/۷۲

## نتیجه‌گیری

نتایج نشان می‌دهد که فرآیند غالب در تعیین و تغییر کیفیت نمونه‌های آب زیرزمینی، سازندهای سنگی و رسوبی می‌باشد و ترکیب شیمیایی ریزش‌های جوی و همچنین فرآیندهای تبخیری که در نتیجه ارتباط مستقیم آب زیرزمینی با اتمسفر بوجود می‌آید تأثیر چندانی در وضعیت کیفی نمونه‌های آبی نداشته است. بر اساس گراف چادا، مقدار عناصر قلیایی خاکی (کلسیم و منیزیم) بیشتر از قلیایی (سدیم و پتاسیم) و آنیون اسیدهای ضعیف (کربنات و بیکربنات) بیشتر از آنیون اسیدهای قوی (کلراید و سولفات) است و می‌توان تیپ غالب آب را  $\text{Ca-Mg-HCO}_3$  دانست. همچنین با توجه به نتایج حاصل از اجرای برنامه AquaChem، در تمامی چشمه‌ها، کاتیون غالب  $\text{Ca}$  و آنیون غالب  $\text{HCO}_3$  است و بطور کلی می‌توان ۱۳ تیپ مختلف آب را تفکیک کرد که از این بین تیپ‌های  $\text{Ca-Mg-HCO}_3$  و  $\text{Mg-Ca-HCO}_3$  دو تیپ غالب در بین تمامی نمونه‌های آبی می‌باشد. در این منطقه انحلال پیشرفته کربنات و تا حدودی هالیت موجب افزایش غلظت کلسیم، بیکربنات و کلرور شده است. تمامی نمونه‌های آبی دارای  $\text{HCO}_3 + \text{SO}_4$  کمتر از ۵ میلی‌اکی‌والان بر لیتر می‌باشند و نشان می‌دهد که انحلال کلسیت و دولومیت فرآیند اصلی تأثیرگذار بر شیمی آب است. محاسبه اندیس اشباع نمونه‌های آبی نشان می‌دهد که تمامی چشمه‌ها نسبت به انیدریت، آراگونیت، کلسیت، دولومیت، ژپس و  $\text{CO}_2$  در حالت تحت اشباع قرار دارند. بطور کلی نمونه‌های آبی از نظر کلسیت و آراگونیت دارای مقدار اندیس بزرگ‌تر نسبت به انیدریت، دولومیت و ژپس می‌باشند. بزرگ‌ترین مقدار اندیس اشباع را در چشمه چناره و کم‌ترین مقدار آن را در چشمه زز می‌توان مشاهده کرد. نتایج نشان می‌دهد که بیش از ۸۷ درصد نمونه‌ها دارای نسبت  $\text{Mg/Ca}$  کمتر از ۰/۵ می‌باشند و به این ترتیب می‌توان انحلال کلسیت را به همین میزان در تعیین شیمی این نمونه‌ها موثر و غالب دانست. با توجه به خوشه‌بندی صورت گرفته می‌توان نمونه‌های تهیه شده از چشمه‌های تمیلیه، آب باریک، امیرلوانک، چشمه‌برقی، هنام و زز را در یک دسته از نظر ترکیب و یا منشأ قرار داده و در دسته دیگر نیز چشمه‌های اکبرآباد، چناره و آهنگران قرار می‌گیرند. بررسی مولفه‌های اصلی تأثیرگذار بر تغییر شیمی آب نشان می‌دهد که نزدیک به ۸۲ درصد تغییرات شیمی آب توسط ۴ عامل اصلی کنترل می‌شود که عامل ۱ شامل  $\text{Ca}$  و  $\text{HCO}_3$  برابر ۳۴ درصد، عامل ۲ شامل  $\text{Cl}$  و  $\text{Na}$  در حدود ۲۱ درصد، عامل ۳ شامل  $\text{Mg}$  و  $\text{SO}_4$  بیش از ۱۵ درصد و عامل ۴ شامل  $\text{pH}$  است که نزدیک ۱۲ درصد در تعیین شیمی آب موثرند. علاوه بر این، به نظر می‌رسد که در حدود ۱۸ درصد از تغییرات شیمی آب در این منطقه ناشی از پارامترهای کیفی باشد که در خلال این اندازه‌گیری‌ها مورد توجه قرار نگرفته‌اند. این بدان معناست که تعیین هرچه دقیق‌تر مکانیسم‌های کنترل کننده کیفیت شیمیایی آب در این منطقه منوط به انجام آنالیزهایی با تعداد عناصر و ترکیبات بیشتری می‌باشد. در همین زمینه می‌توان به لزوم اندازه‌گیری پارامترهایی همچون نیترات و فسفات به عنوان مولفه‌های کیفی دارای منشأ انسانی در این منطقه اشاره کرد. توجه شود که برخی از منابع انتخابی در مکان‌هایی واقع شده‌اند که می‌توانند توسط پساب شهری و روستایی و همچنین کودهای کشاورزی تحت تأثیر قرار گیرند. بنابراین، با در نظر گرفتن این مهم می‌توان خلأ ناشی از این عدم اندازه‌گیری (نزدیک به ۱۸ درصد از تغییرات کل) را جبران نموده و سهم هر پارامتر را مستدل‌تر تعیین نموده و از حدس و گمان در این زمینه پرهیز کرد.



## منابع

- اصغری سراسکانرود، صیاد؛ دولتشاهی، زینب. (۱۳۹۷). بررسی مقادیر املاح و عناصر شیمیایی موجود در منابع آب آشامیدنی شهرستان خرم‌آباد، نشریه تحقیقات کاربردی علوم جغرافیایی، ۱۸(۵۰): ۱۴۱-۱۵۴.
- منتصری، لیلا؛ امیر احمدی، ابوالقاسم؛ زنگنه اسدی، محمدعلی. (۱۳۹۸). پدیده ژئومورفولوژیک تپه‌های مارنی و تأثیر آن بر کیفیت شیمیایی آب کشاورزی (مطالعه موردی: حوضه آبخیز کلاته سادات سبزوار)، نشریه تحقیقات کاربردی علوم جغرافیایی، ۱۹(۵۵): ۵۷-۷۷.
- Amiri, V., Nakhaei, M., Lak, R., (2017), **Using radon-222 and radium-226 isotopes to deduce the functioning of a coastal aquifer adjacent to a hypersaline lake in NW Iran**, Journal of Asian Earth Sciences, 147:128-147.
- Amiri, V., Nakhaei, M., Lak, R., Kholghi, M., (2016a), **Assessment of seasonal groundwater quality and potential saltwater intrusion: a study case in Urmia coastal aquifer (NW Iran) using the groundwater quality index (GQI) and hydrochemical facies evolution diagram (HFE-D)**, Stochastic Environmental Research and Risk Assessment, 30:1473-1484.
- Amiri, V., Nakhaei, M., Lak, R., Kholghi, M., (2016b), **Geophysical, isotopic, and hydrogeochemical tools to identify potential impacts on coastal groundwater resources from Urmia hypersaline Lake, NW Iran**, Environmental Science and Pollution Research, 23: 16738-16760.
- Amiri, V., Nakhaei, M., Lak, R., Kholghi, M., (2016c), **investigating the salinization and freshening processes of groundwater through major ion and trace element indicators: Urmia plain, NW of Iran**, Environmental Monitoring and Assessment, 188: 233.
- Amiri, V., Rezaei, M., Sohrabi, N., (2014), **Groundwater quality assessment using entropy weighted water quality index (EWQI) in Lenjanat, Iran**, Environmental Earth Sciences, 72:3479-3490
- Amiri, V., Sohrabi, N., & Altafi Dadgar, M. (2015), **Evaluation of groundwater chemistry and its suitability for drinking and agricultural uses in the Lenjanat plain, central Iran**, Environmental Earth Sciences, 74: 6163-6176.
- Ansari, Md.A., Deodhar, A., Kumar, U.S., Khatti, V.S., (2015), **Water quality of few springs in outer Himalayas- A study on the groundwater-bedrock interactions and hydrochemical evolution**, Groundwater for Sustainable Development, 1: 59-67.
- Boghici, R., Van Broekhoven, G.A., (2001), **Hydrogeology of the Rustler Aquifer, Trans Pecos Texas; in Aquifers of West Texas**, Texas Water Development Board Report 356:207-225.
- Calmbach, L., (1997), Aquachem User's Manual. Waterloo Hydrogeologic Inc., 185 p.
- Chadha, D.K., (1999), **A proposed new diagram for geochemical classification of natural water and interpretation of chemical data**, Hydrogeology Journal, 7:431-439.
- Coetsiers, M., Walraevens, K., (2006), **Chemical characterization of the Neogene Aquifer, Belgium**, Hydrogeology Journal, 14:1556-1568.
- Dassi, L., (2011), **Investigation by multivariate analysis of groundwater composition in a multilayer aquifer system from North Africa: a multi-tracer approach**, Applied Geochemistry, 26(8): 1386-1398.
- Daughney, C.J., Raiber, M., Moreau-Fournier, M., Morgenstern, U., van der Raaij, R., (2012), **Use of Hierarchical Cluster Analysis to assess the representativeness of a baseline groundwater quality monitoring network: comparison of New Zealand's national and regional groundwater monitoring programs**, Hydrogeology Journal, 20: 185-200.

- Domenico, P.A., Schwartz, F.W., (1990), **Physical and chemical hydrogeology**, John Wiley and Sons, NewYork, 824 p.
- Egbueri, J.C., (2020), **Groundwater quality assessment using pollution index of groundwater (PIG), ecological risk index (ERI) and hierarchical cluster analysis (HCA): A case study**, Groundwater for Sustainable Development, 10:100292
- Esmaeili-Vardanjani, M., Rasa, I., Amiri, V., Yazdi, M., Pazand, K., (2015), **Evaluation of groundwater quality and assessment of scaling potential and corrosiveness of water samples in Kadkan aquifer, Khorasan-e-Razavi Province, Iran**, Environmental Monitoring and Assessment, DOI: 10.1007/s10661-014-4261-0.
- Fernández-Martínez, M., Margalef, O., Sayol, F., Asensio, D., Bagaria, G., Corbera, J., Sabater, F., Domene, X., Preece, C., (2019), **Sea spray influences water chemical composition of Mediterranean semi-natural springs**, Catena, 173: 414-423.
- Freeze, R.A., Cherry, J.A., (1979), **Ground Water**, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 553 p.
- Gibbs, R.J., (1970), **Mechanisms controlling world water chemistry**, Science, 170: 1088-1090.
- Guler, C., Thyne, G.D., (2004), **Hydrologic and geologic factors controlling surface and groundwater chemistry in Indian Wells-Owens Valley area, southeastern California, USA**, Journal of Hydrology, 285: 177-198.
- Huaming, G., Yanxin, W., (2005), **Geochemical characteristics of shallow groundwater in Datong basin, northwestern China**, Journal of Geochemical Exploration, 87:109-120.
- Jasik, M., Małek, S., Żelazny, M., (2017), **Effect of water stage and tree stand composition on spatiotemporal differentiation of spring water chemistry draining Carpathian flysch slopes (Gorce Mts)**, Science of the Total Environment, 599-600:1630-1637.
- Jianhua, S., Qi, F., Xiaohu, W., Yonghong, S., Haiyang, X., Zongqiang, C., (2008), **Major ion chemistry of groundwater in the extreme arid region northwest China**, Environmental Geology, doi: 10.1007/s00254-008-1394-x
- Kamrani, S., Rezaei, M., Amiri, V., Saberinasr, A., (2016), **investigating the efficiency of information entropy and fuzzy theories to classification of groundwater samples for drinking purposes: Lenjanat Plain, Central Iran**, Environmental Earth Sciences, DOI: 10.1007/s12665-016-6185-1
- Ketata, M., Gueddari, M., Bouhlila, R., (2012), **Use of geographical information system and water quality index to assess groundwater quality in El Khairat deep aquifer (Enfidha, Central East Tunisia)**, Arabian Journal of Geosciences, 5:1379-1390.
- Masoud, A.A., (2014), **Groundwater quality assessment of the shallow aquifers west of the Nile Delta (Egypt) using multivariate statistical and geostatistical techniques**, Journal of African Earth Sciences, 95: 123-137.
- Mas-Pla, J., Mencio, A., Folch, A., (2013), **Analyzing groundwater resources availability using multivariate analysis in the Selva Basin (NE Spain)**, Procedia Earth and Planetary Science, 7: 582- 585.
- McLean, W., Jankowski, J., Lavitt, N., (2000), **Groundwater quality and sustainability in an alluvial aquifer, Australia. In: Sililo O et al (eds) Groundwater, past achievements and future challenges**, A Balkema, Rotterdam, 567-573.
- Monjerezi, M., Vogt, R.D., Aagaard, P., Saka, J.D.K., (2011), **Hydro-chemical processes in an area with saline groundwater in lower Shire River Valley, Malawi: an integrated application of hierarchical cluster and principal component analyses**, Applied Geochemistry, 26(8):1399-1413.

- Nakhaei, M., Altafi Dadgar, M., Amiri, V., (2016), **Geochemical processes analysis and evaluation of groundwater quality in Hamadan Province, Western Iran**, Arabian Journal of Geosciences, DOI: 10.1007/s12517-016-2409-7
- Nakhaei, M., Amiri, V., Rezaei, K., Moosaei, F., (2015), **An investigation of the potential environmental contamination from the leachate of Rasht waste disposal site, Iran**, Bulletin of Engineering Geology and the Environment, 74:233-246.
- Nnorom, I.C., Ewuzie, U., Eze, S., (2019), **Multivariate statistical approach and water quality assessment of natural springs and other drinking water sources in Southeastern Nigeria**, Heliyon, 5(1): 01123
- Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., (1999), **User's guide to PHREEQC (Version 2)- a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations**, US Geol. Survey, Water Res. Inv. 99-4259:310 p.
- Qi, J., Li, X., Xu, M., Yi, L., Zhang, Q., Qin, L., Li, K., (2018), **Origin of saline springs in Yanjing, Tibet: Hydrochemical and isotopic characteristics**, Applied Geochemistry, doi: 10.1016/j.apgeochem.2018.06.013.
- Raiber, M., White, P.A., Daughney, C.J., Tschirter, C., Davidson, P., Bainbridge, S.E., (2012), **Three-dimensional geological modelling and multivariate statistical analysis of water chemistry data to analyse and visualise aquifer structure and groundwater composition in the Wairau Plain, Marlborough District, New Zealand**, Journal of Hydrology, 436-437: 13-34.
- Schoeller, H., (1977), **Geochemistry of groundwater. In: Groundwater Studies-An International Guide for Research and Practice**, UNESCO, Paris, 1-18
- Shyu, G.S., Cheng, B.Y., Chiang, C.T., Yao, P.H., Chang, T.K., (2011), **Applying Factor Analysis Combined with Kriging and Information Entropy Theory for Mapping and Evaluating the Stability of Groundwater Quality Variation in Taiwan**, International Journal of Environmental Research and Public Health, 8(4): 1084-1109.
- Singh, U.K., Kumar, M., Chauhan, R., Kumar, J., Ramanathan, P.A.L., Subramanian, V., (2008), **Assessment of the impact of landfill on groundwater quality: a case study of the Pirana site in western India**, Environmental Monitoring and Assessment, 141: 309-321.
- Sohrabi, N., Kalantari, N., Amiri, V., Nakhaei, M., (2017), **Assessing the chemical behavior and spatial distribution of yttrium and rare earth elements (YREEs) in a coastal aquifer adjacent to the Urmia hypersaline Lake, NW Iran**, Environmental Science and Pollution Research, DOI: 10.1007/s11356-017-9644-7.
- Taloor, A.K., Pir, R.A., Adimalla, N., Ali, S., Manhas, D.S., Roy, S., Singh, A.K., (2020), **Spring water quality and discharge assessment in the Basantar watershed of Jammu Himalaya using geographic information system (GIS) and water quality Index(WQI)**, Groundwater for Sustainable Development, 10:100364
- Tanaskovic, I., Golobocanin, D., Miljevic, N., (2012), **Multivariate statistical analysis of hydrochemical and radiological data of Serbian spa waters**. Journal of Geochemical Exploration, 112: 226-234.
- Wang, Y., Ma, T., Luo, Z., (2001), **Geostatistical and geochemical analysis of surface water leakage into groundwater on regional scale: a case study in the Liulin karst system, northwestern China**, Journal of Hydrology, 246: 223-234.
- Zhu, G.F., Li, Z.Z., Su, Y.H., Ma, J.Z., Zhang, Y.Y., (2007), **Hydrogeochemical and isotope evidence of groundwater evolution and recharge in Minqin Basin, Northwest China**, Journal of Hydrology, 333: 239-251.