

Investigating the Origin and Controlling Mechanisms of the Underground Water Quality in Urmia Plain Aquifer Using Hydrogeochemical Methods and Composite Diagrams

R. Ghorbanzadeh^{1*}, N. Mirhagi², and H. Rezaee³

Abstract

Considering that a significant portion of water required for various purposes is supplied through groundwater resources in Iran, understanding the hydrogeochemical conditions and the factors influencing it as well as the concentration levels of dissolved salts and ions is of utmost importance. This study investigated the factors influencing the hydrogeochemical conditions of the Urmia aquifer in the Urmia Lake watershed. The study utilized a 15-year average of monthly hydrochemical analyses of water quality parameters up to the water year 2022-2023. Ion ratios, Gibbs and composite diagrams, and Piper and Chadha plots were employed for the analysis. Results from the ion ratios indicated that sodium ions in the Urmia aquifer have dual origins: direct and reverse ion exchange. It also showed that the Magnesium ions were derived from three sources: dolomite weathering, dolomite-limestone dissolution, and dolomite dissolution. Sulfate ions exhibited an anthropogenic origin, influenced by agricultural fertilizers and wastewater disposal. Additionally, results from ion ratios indicated that Lake Urmia and the associated saltwater intrusion had no significant impact on the groundwater quality of the studied aquifer. These findings were confirmed by Chadha diagrams. The nature of water-rock interaction reactions, as confirmed by Gibbs diagrams, was investigated in terms of direct and reverse ion exchange using the chloride alkalinity index and composite diagrams. Results showed that the reverse ion exchange dominated in the Shahrchay sub-basin, while in the other sub-basins the direct ion exchange prevailed. The presence of the Shahrchay reservoir in the Shahrchay sub-basin appears to have caused the hydrochemical behavior of groundwater to differ from other sub-basins. Geochemical modeling of the aquifer using saturation indices indicated a chemical environment conducive to the dissolution of halite, anhydrite, and gypsum (negative saturation index) and the precipitation of dolomite, calcite, and aragonite (positive saturation index). The use of Piper and Chadha diagrams revealed that calcium and magnesium bicarbonate types were the predominant water types and facies.

Keywords: Gibbs Diagrams, Hydrochemical, Ion Exchange, Ion Ratios, Saturation Index, Urmia Aquifer.

Received: June 13, 2023

Accepted: June 17, 2024

بررسی منشأ و مکانیسم‌های کنترل‌کننده کیفیت منابع آب زیرزمینی آبخوان دشت ارومیه با استفاده از روش‌های هیدروژئوشیمیایی و نمودارهای ترکیبی

رامین قربانزاده^{۱*}، ناهید میرحاجی^۲ و حسین رضایی^۳

چکیده

نظر به تأمین بخش قابل توجهی از آب موردنیاز مصارف مختلف، از طریق منابع آب زیرزمینی، شناخت وضعیت هیدروژئوشیمی، عوامل مؤثر و همچنین میزان غلظت املاح و یون‌های محلول در آن از اهمیت به سزایی برخوردار است. در این مطالعه عوامل مؤثر بر وضعیت هیدروژئوشیمیایی آبخوان ارومیه واقع در حوضه آبریز دریاچه ارومیه، با استفاده میانگین ۱۵ ساله آنالیزهای هیدروژئوشیمیایی پارامترهای کیفی منتهی به سال آبی ۱۴۰۱-۱۴۰۰ با تواتر اندازه‌گیری ماهانه و از طریق نسبت‌های یونی، نمودار گیبس و ترکیبی، نمودارهای پایپر و چادها مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از نسبت‌های یونی، نشان داد که یون سدیم محلول در آبخوان ارومیه دارای دو منشأ تبادلات یونی مستقیم و تبادلات یونی معکوس، یون منیزیم ناشی از سه منشأ فرآیند هوازدگی دولومیت، انحلال دولومیت-سنگ آهک و انحلال دولومیت، یون سولفات دارای منشأ غیرطبیعی و متأثر از کودهای کشاورزی و دفع فاضلاب‌های جذبی بوده است. همچنین، نتایج حاصل از نسبت‌های یونی نشان داد که دریاچه ارومیه و پدیده نفوذ آب شور دریاچه تأثیری در کیفیت منابع آب زیرزمینی آبخوان مورد مطالعه نداشته است که نتایج حاصل با استفاده از نمودار چادها مورد تأیید قرار گرفت. نوع عملکرد واکنش‌های متقابل بین آب-سنگ که بوسیله نمودارهای گیبس مورد تأیید قرار گرفته بود از نظر تبادلات یونی مستقیم و معکوس با استفاده از شاخص کلروآلکالین و نمودارهای ترکیبی مورد بررسی و نتایج نشان داد که در زیرحوضه شهرچای تبادلات یونی معکوس و در سایر زیرحوضه‌ها، تبادلات یونی مستقیم غالب بوده است. به نظر می‌رسد وجود سد مخزنی شهرچایی در این زیرحوضه، باعث رفتار متفاوت هیدروژئوشیمیایی منابع آب زیرزمینی نسبت به سایر زیرحوضه‌های آبریز آبخوان ارومیه شده است. مدل‌سازی ژئوشیمیایی آبخوان با استفاده شاخص‌های اشباع، حاکی از محیط شیمیایی مناسب برای انحلال هالیت، اندریت و ژپس (شاخص اشباع منفی) و رسوب‌گذاری دولومیت، کلسیت و آراگونیت (شاخص اشباع مثبت) داشت. استفاده از نمودارهای پایپر و چادها نشان داد که تیپ بی‌کربنات کلسیم و منیزیم غالب‌ترین تیپ و رخساره هستند.

کلمات کلیدی: تبادل یونی، دشت ارومیه، شاخص اشباع، گیبس، نسبت یونی، هیدروژئوشیمی.

تاریخ دریافت مقاله: ۱۴۰۲/۳/۲۳

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۴۰۳/۳/۲۸

1- Ph.D. Student in Water Engineering, Department of Science and of Water Engineering, College of Agriculture, Urmia University, Urmia, Iran. Email: Ramin.hydrogeology@gmail.com

2- Ph.D. Student in Water Engineering, Department of Science and of Water Engineering, College of Agriculture, Urmia University, Urmia, Iran.

3- Professor, Department of Science and Water Engineering, College of Agriculture, Urmia University, Iran.

*- Corresponding author

Doi: [10.22034/IWRR.2024.402045.2663](https://doi.org/10.22034/IWRR.2024.402045.2663)

۱- دانشجوی دکتری مهندسی منابع آب، گروه مهندسی آب، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران.

۲- دانشجوی دکتری مهندسی منابع آب، گروه مهندسی آب، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران.

۳- استاد گروه علوم و مهندسی آب، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران.

*- نویسنده مسئول

بحث و مناظره (Discussion) در مورد این مقاله تا پایان پائیز ۱۴۰۳ امکانپذیر است.

محدود بودن حجم ذخایر منابع آب زیرزمینی و نقش بسزای آن در کنار منابع آب سطحی در تأمین آب موردنیاز مصارف مختلف (Delgado et al., 2010; Rao et al., 2021) و اثر سوء کاهش کیفیت آن بر روی سلامتی انسان (Gillani et al., 2013)، بررسی کیفیت آن را در دهه‌های اخیر به عنوان آسیب‌پذیرترین منبع آب، بسیار ضروری ساخته است (Fashae et al., 2022). امروزه در برخی از کشورها، بویژه در مناطق خشک و نیمه‌خشک جهان، کمبود آب و کاهش کیفیت آن و افزایش نرخ تبخیر، توسعه پایدار را تهدید و مدیریت منابع آب زیرزمینی را با چالش‌های زیادی مواجه نموده است (Hamid et al., 2017). منابع آب دارای کاتیون و آنیون‌های اصلی و عناصر کمیاب سمی هستند که از منابع مختلفی مانند هوازدگی و انحلال کانی‌ها، فعالیت‌های آتشفشانی، رواناب‌های سطحی، سوخت زغال سنگ و فعالیت واحدهای صنعتی فولادی، فعالیت‌های معدنی، کارهای کشاورزی و پساب منشأ می‌گیرند (Khan et al., 2020; Rashid et al., 2019) و متغیرهای زیادی در ارتباط با کیفیت آب وجود دارند که یا تابعی از نوسانات زمانی و مکانی طبیعی است یا در نتیجه تأثیر فعالیت‌های انسانی است (Keesari et al., 2021; Nadiri et al., 2018) که شناخت منبع و منشأ املاح محلول در منابع آب زیرزمینی می‌تواند کمک شایانی در اتخاذ تصمیم‌های لازم در مدیریت کیفیت منابع آب زیرزمینی نماید.

در تعیین منبع شوری منابع آب زیرزمینی، از روش‌ها و ابزارهای مختلفی از جمله بررسی‌های زمین‌شناسی منطقه، روش‌های ژئوفیزیکی و توموگرافی، بررسی‌های هیدروژئوشیمیایی و استفاده از ردیاب‌ها و ایزوتوپ‌های محیطی، مطالعات تجربی و شبیه‌سازی انتقال جریان و انتشار آلودگی در آب‌های زیرزمینی استفاده شده است که از این میان، روش‌های هیدروژئوشیمیایی (Garing et al., 2013; Han et al., 2014) و ژئوفیزیکی (Erbs Poulsen et al., 2010; Kazakis et al., 2016; Paine, 2003) کاربرد فراوانی دارند. Karkhaneh et al. (2016) نسبت به بررسی آماری نسبت‌های یونی و شاخص‌های اشباع در تعیین منشأ املاح منابع آب زیرزمینی آبخوان دلفان در لرستان پرداختند؛ نتایج نشان داد که مقدار اشباع تمامی کانی‌های مورد بررسی، کمتر از صفر بوده و لذا می‌توانند در منابع آب زیرزمینی انحلال یابند و نمودارهای تبادل یونی، دو منشأ متفاوت برای یون‌های سدیم و کلر را نشان داد. انحلال کلسیت و دولومیت و ژپس در اکثر نمونه‌ها رخ داده بود و همچنین نمونه‌ها براساس آنالیز خوشه‌ای در دو خوشه قرار گرفتند و تحلیل عوامل اصلی به روش PCA، انحلال سنگ‌های آهکی و دولومیتی و تعامل آب و سنگ را دو عامل اصلی

کنترل کننده شیمی منابع آب زیرزمینی ارائه نمود (Karkhaneh et al., 2016). Abdalla (2016) از نسبت‌های یونی به عنوان ردیاب برای ارزیابی نفوذ آب دریا و شناسایی منابع شوری در آبخوان ساحلی جزان در عربستان سعودی استفاده کرد. همبستگی معنی‌دار مابین EC با غلظت یون‌های سدیم، کلر و سولفات، به وضوح این دیدگاه را توجیه می‌کرد که مکانیسم اصلی برای شور شدن آبخوان جزان، نفوذ آب دریا است. Kohlhepp et al. (2017) پیکربندی آبخوان و پیوندهای ژئوساختاری کیفیت آب زیرزمینی را در تناوبات کربنات-سیلیسی آبخوان هاینیچ در آلمان مرکزی را مورد بررسی قرار دادند و بدین نتیجه رسیدند که کیفیت منابع آب زیرزمینی در نواحی کم عمق، توسط فعل و انفعالات چندگانه سطحی-زیرسطحی کنترل می‌شود. در این مطالعه، الگوی تغییرات مکانی کیفیت واقعی آب‌های زیرزمینی با استفاده از تجزیه و تحلیل‌های سینوپتیکی هیدرواستراتیوگرافی، سنگ چینه‌شناسی، خاک‌شناسی و کاربری زمین مورد بررسی قرار گرفت. با نسبت دادن شرایط سطحی و زیرسطحی از نظر مکانی متغیر، خوشه‌های کیفیت آب زیرزمینی بازسازی شد که نوع مدیریت زمین را در مناطق تغذیه، شرایط هیدرولیکی آبخوان و تبادل متقابل شکل‌گیری از طریق فروچاله‌های کاپروک یا جریان صعودی را مشخص می‌کرد. به طور کلی، نتایج بدست آمده، تأثیر نقش پیکربندی آبخوان (آرایش فضایی طبقات، برش دره/برونزد)، پیوندهای ژئوساختاری مرتبط (مناطق تغذیه، پدیده‌های کارست)، عوامل سطحی (کیفیت ورودی و مکان‌ها) را در کنار عوامل زیرسطحی (برهم‌کنش آب و سنگ) را بر روی کیفیت آب زیرزمینی در سیستم آبخوان چند لایه مشخص کرد (Kohlhepp et al., 2017). Ravikumar and Somashekar (2017) به تحلیل مؤلفه اصلی و مشخصات هیدروشیمیایی کیفیت منابع آب زیرزمینی در حوضه رودخانه وراهی در ایالت کراناناکای هندوستان پرداختند، نمایش موقعیت نمونه‌های کیفی بر روی نمودارهای پایپر و چادها نشان داد که فلزات قلیایی خاکی بطور قابل ملاحظه‌ای بر قلیایی‌ها و آنیون‌های اسیدهای قوی بر آنیون‌های اسیدهای ضعیف غالب بوده و تبدلات یونی معکوس، جزء عوامل مؤثر بر کیفیت منابع آب زیرزمینی منطقه می‌باشد و نتایج حاصل از تحلیل عامل اصلی، چهار عامل مؤثر را تعیین نمود (Ravikumar and Somashekar, 2017). Azizi et al. (2017) در تحقیقی به ارزیابی شوری منابع آب زیرزمینی و تعیین منشأ یون‌ها در آبخوان ساحلی ملکان با استفاده از نسبت‌های یونی پرداختند؛ نتایج به دست آمده از نسبت‌های معرف و شاخص‌های اشباع، همراه با نمودارهای ژئوشیمیایی، ضمن تأیید فعال بودن واکنش‌های تبخیر و تبلور و واکنش‌های متقابل بین آب-سنگ در آبخوان، نشان‌دهنده تأثیر انحلال رسوبات تبخیری، فرآیندهای تبادل یونی و تأثیر فعالیت‌های انسانی بر کیفیت منابع آب زیرزمینی دشت بود (Azizi et al., 2017).

Esmaeili et al. (2018) عوامل مؤثر بر کیفیت شیمیایی منابع آب زیرزمینی دشت قره ضیالالدین در استان آذربایجان غربی را بررسی نمودند. نتایج مدل‌سازی‌های ژئوشیمیایی معکوس، وقوع فرآیندهای هوازدگی، انحلال کانی‌های کربناته، سولفات و هالیت و تبادل یونی را در بخش‌های مختلف آبخوان تأیید می‌کرد و شاخص‌های کلروآلکالین محاسبه شده، نشانگر وقوع تبادل یونی عادی بود. نمونه‌های آب نسبت به کانی‌های کربناته و کوارتز حالت فوق اشباع داشتند؛ در حالی که نسبت به کانی‌های سولفات و هالیت تحت اشباع بودند (Esmaili et al., 2018). (Gara Mahmoodlu et al. (2018) در تحقیقی به منظور بررسی خصوصیات هیدروژئوشیمیایی آبخوان سیدان- فاروق از اندازه‌گیری‌های هیدروشیمیایی مربوط به ۱۲ حلقه چاه، طی سال ۱۳۹۵ استفاده نمودند. براساس نقشه‌های پهنه‌بندی پارامترهای شیمیایی، کیفیت آب در جهت جریان آب زیرزمینی، از سمت شمال غرب به سمت جنوب شرق دشت کاهش می‌یافت. بررسی سازندهای زمین‌شناسی منطقه نشان داد که کیفیت آب زیرزمینی در مجاورت سازندهای تغذیه‌کننده دشت که بیشتر کربناته‌اند، مناسب بوده و به طرف خروجی دشت و در نزدیکی سازند کژدمی و نیز رسوبات رسی- ماری از کیفیت آن کاسته می‌شود. نمودار پایپر نمونه‌های کیفی آبخوان فاروق-سیدان نشان‌دهنده پنج رخساره هیدروژئوشیمیایی با ترکیب یون‌های غالب بی‌کربنات و کلسیم بود. براساس نمودار گیبس، واکنش متقابل بین آب-سنگ، به عنوان منشأ اصلی یون‌ها و تغییر در کیفیت شیمیایی آب زیرزمینی در دشت مورد مطالعه تعیین شد. نمودارهای ژئوشیمیایی، ضمن تأیید فعال بودن واکنش‌های متقابل بین آب-سنگ در آبخوان مطالعه‌شده، نشان‌دهنده تأثیر انحلال رسوبات رسی-ماری، تبادلات یونی معکوس و در برخی مناطق نشان‌دهنده تأثیر فعالیت‌های انسانی بر کیفیت آب زیرزمینی بود (Gara Mahmoodlu et al., 2018). (Safarbeiranvnd et al. (2019) وضعیت هیدروژئوشیمی منابع آب زیرزمینی دشت مرکزی لرستان را با استفاده از نسبت‌های یونی، شاخص اشباع، نمودارهای گیبس، تبادل یونی و TDI بررسی نمودند. نمودار پایپر نشان داد که کل آبخوان دارای ترکیب بی‌کربنات کلسیک و متأثر از گسترش و انحلال سازندهای کربناته در محدوده مطالعاتی است. براساس نسبت‌های یونی مشخص شد که ترکیب آب، ابتدا متأثر از هوازدگی سنگ‌های کربناته، کانی‌های پلاژیوکلاز و در مرحله بعدی، تحت تأثیر فرآیندهای تبادلات یونی مستقیم و معکوس است. محاسبه شاخص اشباع نشان داد که به دلیل لیتولوژی تشکیلات زمین‌شناسی، آبخوان نسبت به کانی‌های گچ، انیدریت و هالیت، تحت اشباع و نسبت به کانی‌های آراگونیت، کلسیت و دولومیت فوق اشباع است. براساس نمودار گیبس مشخص شد که هوازدگی و تبادلات یونی به ترتیب از مهمترین فرآیندهای مؤثر در کیفیت آبخوان مورد مطالعه است

(Safarbeiranvnd et al., 2019). (Rashid et al. (2019) تحقیقی به بررسی مقاطع ژئوشیمیایی و مشخص نمودن منبع آلودگی منابع آب سطحی و زیرزمینی در حوضه چیترا دیستریک در شمال شرقی پاکستان پرداختند؛ نتایج تحقیق نشان داد که سدیم دارای یک همبستگی مثبت معنی‌دار با بی‌کربنات و پتاسیم و نیز دارای یک رابطه معکوس با نیترات، کلسیم و منیزم است. همچنین، نتایج نشان داد که منابع آب زیرزمینی بدلیل واکنش‌های متقابل سنگ-آب و انحلال کانی‌ها، آلودگی را بیش از آب‌های سطحی نمایان می‌کند؛ در حالیکه آب‌های سطحی بدلیل تغذیه از رودخانه چیترا و شاخه‌های فرعی آن رقیق‌شدگی را بیشتر نشان می‌دهد. نمودار چادها نشان داد که تیپ غالب در ناحیه مورد مطالعه بی‌کربنات سدیم و بی‌کربنات کلسیم است. روش PCA و نمودارهای گیبس، نشان‌دهنده تأثیر هوازدگی سنگ‌ها و انحلال کانی‌ها بر کیفیت منابع آب سطحی و زیرزمینی بود (Rashid et al., 2019). (Saeedi Razavi and Soleymani (2019) ویژگی‌های هیدروشیمیایی و منشأ یون‌ها در آبخوان عجب‌شیر را با استفاده از نسبت‌های یونی و تحلیل عاملی بررسی نمودند؛ نسبت‌های یونی محاسبه شده همراه با نمودارهای ژئوشیمیایی، ضمن تأیید فعال بودن واکنش‌های تیخیر و تبلور و واکنش‌های متقابل آب-سنگ در آبخوان، نشان داد که انحلال رسوبات تیخیری، فرآیندهای تبادل یونی و فعالیت‌های انسانی بر کیفیت منابع آب زیرزمینی آبخوان تأثیرگذار هستند. همچنین، نتایج حاصل از تحلیل عاملی نشان داد که چهار عامل، در حدود ۸۹٪ از کل میزان اشتراک‌ها را دربر دارند (Saeedi Razavi and Soleymani, 2019). (Wang et al. (2019) تحقیقی تحت عنوان بررسی کیفیت منابع آب زیرزمینی و تعیین مشخصات هیدروشیمیایی آب‌های سازند آهکی تایوون در ناحیه معدنی سولین در شمال شرقی ایالت آیووی در چین انجام دادند؛ نمودار پایپر، گیبس و ضرایب نسبت‌های یونی به منظور آنالیز هیدروشیمیایی مورد استفاده قرار گرفت. نتایج نشان داد که کیفیت منابع آب زیرزمینی در ناحیه مورد مطالعه به شدت تحت تأثیر هوازدگی سنگ و انحلال رسوبات تیخیری نمکی و هوازدگی سیلیکات‌ها می‌باشد. (Khaleghi (2020) کیفیت آب شرب منطقه هشتروود را با استفاده از متغیرهای هیدروژئوشیمیایی بررسی نمود و آب این منطقه را از لحاظ شرب و کشاورزی مناسب توصیف نمود. وی در این تحقیق نتایج آنالیز کیفی مربوط به ۹ نمونه شامل چاه‌های عمیق منطقه را طی دو دوره مرطوب و خشک با استفاده از نرم‌افزارهای Rockwork و Geochemistry مورد تجزیه و تحلیل قرار داد و تیپ و رخساره نمونه‌های کیفی را با استفاده از نمودار پایپر تعیین نمود. نتایج حاصل از شاخص لاتزالیه نشان داد که نمونه‌ها از لحاظ مصارف صنعتی دارای خاصیت خوردندگی بوده و از نظر مصارف شرب و با استفاده از شاخص شولر، در رده قابل قبول قرار گرفتند. (Wei et al. (2020) در تحقیقی

از تکنیک‌های ژئوشیمیایی به این نتایج رسیدند که انحلال‌هالیت و ژپیس، رسوبگذاری کلسیت و دولومیت و تبادلات یونی مستقیم و معکوس، از مهمترین فرآیندهای کنترل‌کننده کیفیت آب آبخوان شاهرود هستند. آنها همچنین به این نتیجه رسیدند که منابع آب زیرزمینی در ناحیه مورد مطالعه، داری تیپ بی‌کربناته و با کیفیتی مطلوب با EC حدود ۶۷۱ ($\mu\text{s}/\text{cm}$) بوده که به تدریج در روندی رو به جنوب، کیفیت آب کاهش یافته و در نهایت به آبی شور با تیپ کلراید سدیم با EC به میزان ۱۱۲۰ ($\mu\text{s}/\text{cm}$) تبدیل می‌شود. نقشه‌های پراکندگی EC، تیپ آب، غلظت یون‌ها، و نمودارهای دو متغیره Ca^2+Mg^2 در برابر HCO_3+SO_4 ، Ca^2+Mg^2 در برابر TDS، Na در برابر Cl و Ca در مقابل HCO_3 و نمودارهای تبادلات یونی و شاخص‌های اشباع کانی‌های هالیت، ژپیس، کلسیت، دولومیت و آراگونیت ترسیم و استفاده شد که نتایج، انحلال‌هالیت و ژپیس، رسوبگذاری کلسیت و دولومیت و تبادلات کاتیونی مستقیم و معکوس را از مهم‌ترین فرآیندهای کنترل‌کننده کیفیت آب آبخوان شاهرود معرفی می‌نمود (Jafari and Boosalik, 2021). (Ślósarczyk et al. (2022) در حوضه آبریز کوزلوا گورا واقع در جنوب شرقی لهستان نسبت به بررسی منابع آلوده‌کننده آب با استفاده از روش‌های هیدروشیمیایی و ایزوتوپی و نتایج آنالیز کیفی ۱۰۰ نمونه آب از آب‌های سطحی (رودخانه برینیکا، نهرها و مخزن) و آب‌های زیرزمینی (یک آبخوان کوارترنری) در چهار دوره زمانی پرداختند؛ این مطالعه با تجزیه و تحلیل ایزوتوپی گوگرد و اکسیژن در سولفات تکمیل شد که شناسایی دقیق‌تر عوامل مؤثر بر کیفیت آب در بخش‌های مختلف حوضه آبریز را امکان‌پذیر می‌نمود. نتایج شیمیایی و ایزوتوپی نشان داد که تخلیه فاضلاب و فعالیت‌های کشاورزی تأثیر قابل توجهی بر شیمی رودخانه برینیکا و دیگر جریان‌ها داشته که کیفیت آب زیرزمینی عمدتاً با نفوذ فاضلاب از مخازن سپتیک ناشی کاهش یافته است. رقیق شدن آب وجود فرآیندهای بیوشیمیایی منجر به کاهش غلظت آلاینده در مخزن کوزلوا گورا در مقایسه با آب رودخانه و نهرهای تأمین‌کننده مخزن شده بود. این مطالعه نقش تخلیه فاضلاب و فعالیت‌های کشاورزی را در تکامل شیمی آب‌های سطحی نشان داد (Ślósarczyk et al., 2022). (Gusikit et al. (2022) نسبت به بررسی منشأ آب‌های زیرزمینی شور در بخش‌هایی از حوضه تروینو میانی در نیجریه پرداختند؛ آنها در این تحقیق از نمودار پایپر، چادها، نسب یونی کلر به برم و نقشه‌های ایزوتوپی برای تعیین منشأ منابع آب زیرزمینی در منطقه مورد مطالعه استفاده نمودند و سه منشأ سنگی، دریایی و مخلوط را تعیین نمودند؛ بطوریکه تمامی آب‌های شور در ناحیه مورد مطالعه در ارتباط با دریا بوده که با سفره‌های ماسه‌سنگ موجود در گروه رودخانه آسو و سازندهای هیبت که قدیمی‌ترین

به ارزیابی هیدروشیمیایی آب‌های زیرزمینی آبخوان دهوی در چین پرداختند. نتایج نشان داد که منبع شیمیایی منابع آب زیرزمینی در ناحیه مورد مطالعه عمدتاً تحت تأثیر لایه‌های زمین‌شناسی و تبادلات یونی و فعالیت‌های انسانی است و مهمترین فاکتورهای مؤثر در شیمی منابع آب زیرزمینی از هوازدگی سنگ تا تبخیر و بارندگی در دو دهه اخیر تغییر یافته است. (Boosalik and Jafari (2020) از تکنیک‌های ژئوشیمیایی و ایزوتوپی برای شناسایی منشأ شوری منابع آب زیرزمینی آبخوان شاهرود استفاده کردند؛ نتایج نشان داد که مهمترین منشأ شوری آب آبخوان، انحلال سازند تبخیری مارن ژپسی حاوی ژپیس و هالیت است. قرارگیری نمونه‌های آب شیرین، روی خط ایزوتوپی بارش محلی، نشان داد که منشأ این آب‌ها، آب‌های جوی حاصل از بارش کنونی منطقه است. (Mirzavand et al. (2020) در تحقیقی به بررسی علل و مکانیزم شوری خاک و منابع آب زیرزمینی در دشت فامنین پرداختند و بدین نتیجه رسیدند که وجود لایه‌های گچی و نمکی موجود در سنگ بستر، مهم‌ترین عامل شوری منابع آب زیرزمینی و نوع کاربری اراضی، افزایش میزان تبخیر و آبیاری با استفاده از آب شور، مهم‌ترین علت شوری خاک هست. (Fathabadi et al. (2020) به بررسی تغییرات کیفی آب‌های زیرزمینی مرتبط با رسوبات کواترنری دشت جوبین با استفاده از روش‌های آماری و هیدروشیمیایی پرداختند؛ براساس نتایج آنالیز خوشه‌ای، آبخوان به چهار زون تقسیم شد که هر زون ترکیب شیمیایی متفاوتی داشت. در بررسی نسبت‌های یونی، منشأ سدیم از هوازدگی پلاژیوکلازها-آلیت و تبادل یونی، منشأ منیزیم از گرانیتهای بالادست و منشأ کلسیم از تبادلات یونی با رسوبات کواترنری آبخوان تعیین شد. (Ramanova et al. (2020) نسبت به بررسی منشأ و سیر تکاملی ترکیب شیمیایی آب‌های معدنی منطقه ازدروچ در لهستان از نظر تنوع نسبت‌های یونی پرداختند تا منبع و منشأ احتمالی ترکیبات اصلی محلول در آب و تکامل ترکیب شیمیایی آب‌های زیرزمینی در طی زمان مشخص شد. این تحقیق نشان داد که آب‌های معدنی در ناحیه مورد مطالعه، متعلق به آب‌های زیرزمینی حاوی Rn بوده که ترکیب شیمیایی خود را عمدتاً از طریق تعامل با سنگ‌های آبخوان بدست آورده است. تجزیه و تحلیل دقیق تغییرات طولانی مدت نسبت‌های یونی نشان داد که (۱) هوازدگی کربنات‌ها شامل هیدرولیز اسیدی سنگ‌های آهک و دولومیت‌ها و (۲) واکنش تبادلات یونی با کانی‌های رسی، نقش اساسی و هیدرولیز آلومینوسیلیکات‌ها نقش ثانویه‌ای در تشکیل ترکیب شیمیایی همچنین، نتایج بدست آمده نشان داد که نوسانات ترکیب شیمیایی آب‌های معدنی، به احتمال زیاد با عوامل آب و هوایی شامل افزایش مقادیر بارش جوی در دوره‌های زمانی خاص و توزیع فصلی آن در ارتباط بوده است. (Jafari and Boosalik (2021) در شناسایی منشأ یون‌ها و فرآیندهای کنترل‌کننده کیفیت آب آبخوان شاهرود با استفاده

۲- روش تحقیق

۲-۱- معرفی منطقه مورد مطالعه

مطابق شکل ۱ آبخوان ارومیه در غرب دریاچه ارومیه بین عرض‌های جغرافیایی شمالی $37^{\circ}21'21''$ تا $37^{\circ}49'03''$ و طول‌های جغرافیایی شرقی $45^{\circ}54'50''$ تا $45^{\circ}51'17''$ در استان آذربایجان غربی واقع شده است. وسعت آبخوان $748/9$ کیلومترمربع، ارتفاع آن از سطح آزاد دریا بین 1280 تا 1399 متر متغیر بوده و از شرق به دریاچه ارومیه و از غرب به کشور ترکیه و از شمال به محدوده مطالعاتی کهریز و از جنوب به محدوده مطالعاتی رشکان محدود می‌شود. رودخانه‌های شهرچایی، روضه‌چای، باراندوزچای و نازلوچای مهمترین رودخانه‌های جاری در محدوده مطالعاتی ارومیه هستند.

۲-۲- فرآیند انجام تحقیق

در این تحقیق عوامل مؤثر بر وضعیت هیدروژئوشیمیایی آبخوان ارومیه، با استفاده از میانگین ۱۵ ساله آنالیزهای هیدروژئوشیمیایی پارامترهای کیفی شامل آنیون‌ها و کاتیون‌های اصلی (یون‌های سدیم، منیزیم، کلسیم، پتاسیم، کلر، سولفات، بی‌کربنات و کربنات) و مقادیر هدایت الکتریکی، مقدار اسیدیته منتهی به سال آبی $1400-1401$ با تواتر اندازه‌گیری ماهانه مورد بررسی قرار گرفت.

دریاچه ارومیه یک دریاچه نسبتاً جوان بوده که از نظر زمین‌شناسی در بین دو سیستم فعال گسل تبریز در شمال و گسل زربینه‌رود در جنوب واقع شده است و دو تئوری در خصوص پیدایش آن مطرح است؛ یکی اینکه بعد از آخرین فعالیت یخچالی و بر اثر فعالیت‌های تکتونیکی پدید آمده است و دیگری اینکه این دریاچه در اثر رویدادهای زمین‌ساختی و بعد از فروافتادگی چاله تبریز-ارومیه در میوسن میانی، چاله مزبور را اشغال می‌کند و حالت ژئوسنکلینالی دارد (Nabvi, 1976).

با توجه به اینکه بخش قابل توجهی از نیاز آبی محدوده دشت ارومیه جهت مصارف شرب، کشاورزی و صنعت، توسط منابع آب زیرزمینی تأمین می‌شود؛ شناخت وضعیت هیدروژئوشیمی منابع آب زیرزمینی و عوامل مؤثر بر نوع و میزان املاح و یون‌های آن به جهت اتخاذ تصمیم‌های مدیریتی لازم از اهمیت به‌سزایی برخوردار است. در تحقیق حاضر ساختار هیدروژئوشیمیایی آبخوان دشت ارومیه با استفاده از نسبت‌های یونی، نمودار گیس، شاخص کلروآلکالن، نمودارهای ترکیبی، شاخص اشباع، نمودارهای پایپر و چادها مورد بررسی قرار گرفت که در آن، کلیه بررسی‌ها بصورت مکانی و از طریق تهیه نقشه‌های پهنه‌بندی با استفاده از توابع درون‌یابی کریجینگ در نرم‌افزار ArcGIS انجام گرفت.

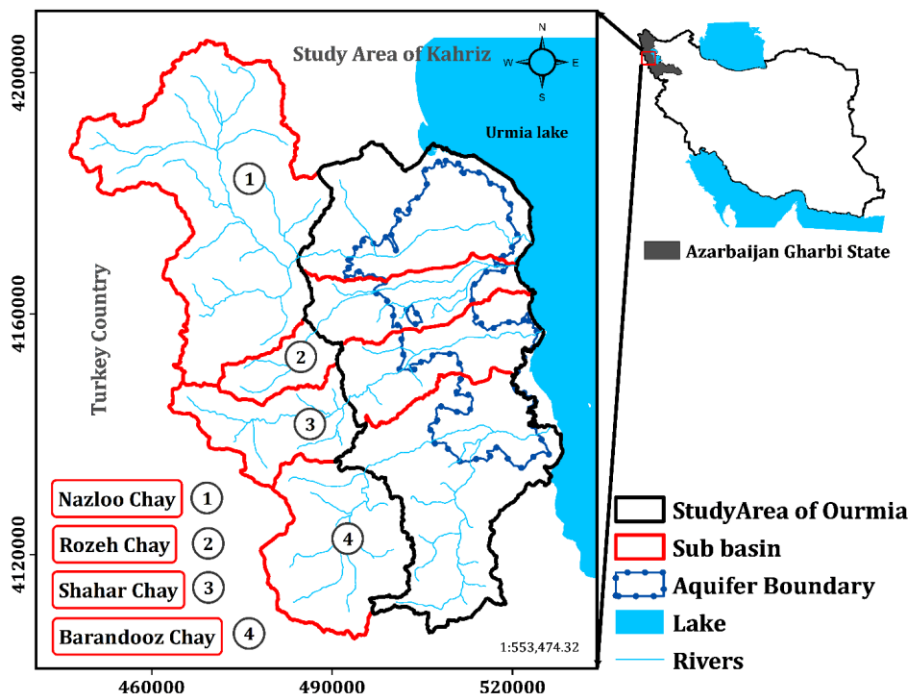


Fig. 1- Location of the study area

شکل ۱- موقعیت محدوده مورد مطالعه

در این تحقیق مطابق با نمودار شکل ۲ از نسبت‌های یونی به منظور تعیین منشأ املاح و یون‌ها و تفسیر آنها براساس موارد ارائه شده توسط Hounslow (2018)، از نمودارهای گیبس، شاخص کلروآلکالین و نمودارهای ترکیبی برای تعیین واکنش‌های متقابل آب-سنگ، از شاخص‌های اشباع برای شناخت واکنش‌های شیمیایی فعال در آبخوان و در نهایت از نمودارهای پایپر و چادها برای تعیین تیپ و رخساره آب نمونه‌های کیفی و همچنین بررسی تأثیر پدیده نفوذ آب شور دریاچه در کیفیت آبخوان ارومیه استفاده شد که بدین منظور از نرم‌افزارهای ArcGIS، AqQa، PhreeqC و Excel استفاده شد.

۳-۲- روش‌شناسی تحقیق

نسبت‌های یونی، شاخص‌های مناسبی در ارزیابی شیمی منابع آب بوده که استفاده از آن‌ها در تعیین منشأ نمک‌ها، بسیار کمک خواهد نمود (Hounslow, 2018). در پیدایش ترکیب شیمیایی منابع آب زیرزمینی، این نسبت‌ها در درجه اول، متأثر از ترکیب شیمیایی کانی‌های محلول در آب بوده و در درجه بعدی، متأثر از مقدار کانی انحلال یافته است (Howard et al., 1996). نسبت‌های یونی مورد بررسی در این تحقیق شامل نسبت‌های یونی $Na^+/(Na^+ + Cl^-)$ ، $Cl^-/Sum\ Anions$ ، $Cl^-/(HCO_3^- + CO_3^{2-})$ ، $Mg^{2+}/(Mg^{2+} + Ca^{2+})$ ، $Ca^{2+}/(Ca^{2+} + SO_4^{2-})$ و $(Mg^{2+} + Ca^{2+})/SO_4^{2-}$ و $HCO_3^-/Sum\ Anions$ است که بر اساس منبع ارائه شده توسط Hounslow (1995) تفسیر شده‌اند (جدول ۱).

• نسبت یونی $Na^+/(Na^+ + Cl^-)$

بطور معمول روابط بین سدیم و کلر برای تعیین منشأ شوری در آب‌های زیرزمینی (Sami, 1992; Carol et al., 2009) استفاده می‌شود و در مناطق خشک و نیمه‌خشک از همبستگی بین این دو یون، برای مشخص نمودن فرآیند شوری استفاده می‌شود (Jabal et al., 2015). منبع اصلی سدیم علاوه بر انحلال هالیت، آب باران، آب دریا، چشمه‌های داغ، شورابه‌ها، بعضی سیلیکات‌های سدیک مانند پلاژیوکلاز (آلبیت) و نفلین و کانی‌های کمیابی مانند بی‌کربنات سدیم است. مقدار اکی‌والان برابر سدیم و کلر، نشان‌دهنده منشأ هالیتی است. (Ravikumar and Somashekar, 2017)، مقدار بیشتر اکی‌والان کلر نسبت به سدیم، نشان‌دهنده منشأ تبادلات یونی معکوس یا خطای آنالیز و مقدار بیشتر اکی‌والان سدیم نسبت به کلر، نشان‌دهنده یک منشأ سدیم دیگر به غیر از هالیت مانند آلبیت (پلاژیوکلازها) یا تبادلات یونی مستقیم است (Hounslow, 2018). منبع اصلی کلر در آب‌های زیرزمینی بطور عمده از سنگ‌های تبخیری، آب فسیل و خاک‌شویی لایه‌های فوقانی خاک در نواحی خشکی است (Bouwer, 2002). در ارتباط مثبت و قوی بین این دو یون، پیشنهاد میشود که شوری منابع آب زیرزمینی بدلیل اختلاط دو یا چند منبع آبی با ترکیبات هیدروشیمی متفاوت بوده‌است (Obiefuna et al., 2011).

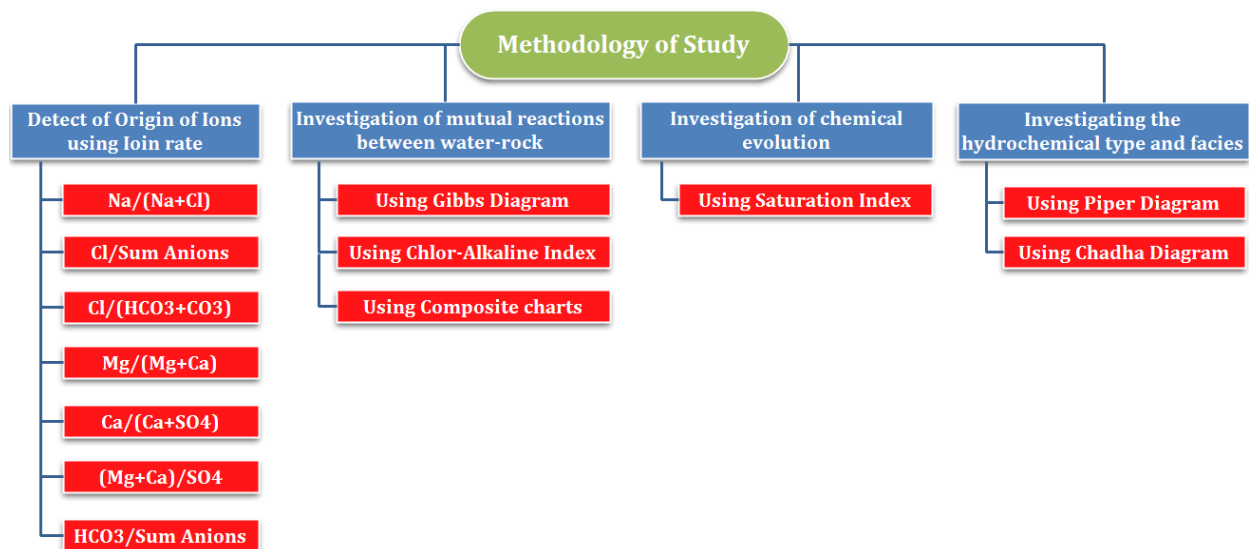


Fig. 2- Study methodology
شکل ۲- فرآیند انجام تحقیق

Table 1- Determining the origin of solutes using ionic ratios

جدول ۱- تعیین منشأ املاح با استفاده از نسبت‌های یونی

Parameter	Criterion	Inference
$Na^+ / (Na^+ + Cl^-)$	> 0.5	such as ion A source other than Halite, Albite for sodium ion exchange
	$= 0.5$	Halite dissolution
	< 0.5 and TDS > 500	Reverse ion exchange or salt water infiltration
	< 0.5 and $50 < TDS < 500$	Analysis error
$Cl^- / \text{Sum Anions}$	< 0.5 and TDS < 50	Rain
	> 0.8 and TDS > 500	Infiltration of salt water, brine, evaporation
	> 0.8 and TDS < 500	Rain
$Cl^- / (HCO_3^- + CO_3^{2-})$	≤ 0.8	Rock weathering
	≤ 1	Feeding from limestone formations
$Mg^{2+} / (Mg^{2+} + Ca^{2+})$	> 1	Salt water penetration, evaporation formations, chemical fertilizers
	$= 0.5$	Dolomite weathering
	< 0.5	Dolomitic limestone weathering
$Ca^{2+} / (Ca^{2+} + SO_4^{2-})$	> 0.5	Dolomite dissolution, Calcite sediment or sea water
	$= 0.5$	Gypsum dissolution
	< 0.5 and pH > 5.5	Calcium removal - ion exchange or Calcium deposition
	< 0.5 and pH < 5.5	Pyrite oxidation
$(Mg^{2+} + Ca^{2+}) / SO_4^{2-}$	> 0.5	A source other than gypsum, carbonate and silicate for Calcium
	> 0.2 and < 0.8	Dedolomitization
$HCO_3^- / \text{Sum Anions}$	≥ 0.8	A source other than Dedolomitization
	< 0.8 and Sulfate high	Gypsum dissolution
	< 0.8 and Sulfate Low	Sea water, brain
	≥ 0.8	Silicate or carbonate weathering

آهکی بین سه تا هشت، گزارش کرده‌اند. این نسبت معرف هوازدگی و انحلال سنگ‌های آهکی و دولومیتی و رسوبگذاری کلسیت است.

● نسبت یونی $HCO_3^- / \text{Sum Anions}$

از نسبت یونی $HCO_3^- / \text{Sum Anions}$ برای بررسی منشأ یون سولفات استفاده می‌شود. در بررسی غلظت یون سولفات، فرض بر این است که سولفات غالباً از انحلال ژنیز و انیدریت و یا خنثی شدن آب‌های اسیدی توسط انحلال کربنات‌ها و یا حتی هوازدگی سیلیکات‌ها ناشی می‌شود که در این صورت یون کلسیم نیز به مقدار قابل توجهی در آب وجود خواهد داشت (Hounslow, 2018). از دیگر مواردی که به عنوان منشأ یون سولفات در نظر گرفته می‌شود، اکسایش پیریت موجود در سنگ‌ها و رسوبات و همچنین سولفات موجود در کودهای شیمیایی کشاورزی است.

● نسبت یونی $(Mg^{2+} + Ca^{2+}) / SO_4^{2-}$

از نسبت مجموع غلظت اکی‌والان‌های منیزیم و کلسیم به غلظت اکی‌والان سولفات برای بررسی تأثیر فرآیند دولومیتی شدن در میزان غلظت یون‌های کلسیم و منیزیم، سولفات استفاده می‌شود. فرآیند

● نسبت یونی $Cl^- / \text{Sum Anions}$

یون کلر به عنوان شاخص شوری، نقش مؤثری در بررسی تغییرات کیفی منابع آب زیرزمینی دارد. یون پایستار کلر، در شرایط طبیعی بدلیل تشکیل نمک‌های با قابلیت انحلال بالا، جذب نشدن آسان توسط سایر کانی‌ها و مشارکت نکردن در واکنش‌های اکسیداسیون و احیا و عدم تشکیل کمپلکس‌های حل شونده، تنها از طریق فرآیند تبخیر از محلول آبی جدا می‌شود؛ فلذا یکی از فاکتورهای مرجع در بررسی تغییرات شیمیایی در محیط‌های آبی زیرسطحی است. از آنجایی که یون کلر به سختی در محیط‌های اشباع آب زیرزمینی رسوب می‌نماید، از این رو بررسی تغییرات غلظت آن می‌تواند به درک برخی از ویژگی‌های آبخوان از جمله نواحی تغذیه و تخلیه، نواحی ورودی و خروجی، جهت جریان‌ات آب زیرزمینی، وجود فاضلاب‌های شهری، وجود نهشته‌های تبخیری و شورکننده آب زیرزمینی و غیره کمک نماید.

● نسبت یونی $Mg^{2+} / (Mg^{2+} + Ca^{2+})$

Shuster and White (1971) نسبت کلسیم به منیزیم را در سنگ‌های دولومیتی، بین یک تا سه و این نسبت را برای سنگ‌های

شوند. همچنین، بررسی سری زمانی داده‌های اندازه‌گیری شده و نمودار سمی‌واریوگرام تجربی داده‌ها که با استفاده از افزونه زمین‌آمار نرم‌افزار ArcGIS ترسیم شد (شکل ۵)، حاکی از عدم وجود داده پرت در مجموعه داده‌ای مورد استفاده داشت.

دولولومیتی شدن نتیجه وجود کانی‌های فرومنیزین و سولفات منیزیم و بطور معمول انحلال برگشت‌ناپذیر ژپس در محیط است. این فرآیند با کاهش pH و رسوبگذاری کلسیت در حفرات انحلالی ژپس و افزایش غلظت یون‌های کلسیم و سولفات همراه است (Saunders et al., 1994).

۲-۵- استفاده از نسبت‌های یونی معرف جهت تعیین منشأ املاح

با توجه به نقشه شکل ۶ مربوط به تغییرات مکانی نسبت یونی $Na^+ / (Na^+ + Cl^-)$ که در محیط نرم‌افزار ArcMap و با استفاده از روش درون‌یابی زمین‌آمار کریجینگ تهیه شده است (مشابه برای سایر لایه‌های مکانی) و جدول ۱، می‌توان دو منشأ برای یون سدیم در نظر گرفت؛ بطوریکه در ۷۸٪ وسعت محدوده، فرآیند تبادلات یونی مستقیم موجب آزاد شدن سدیم موجود در رسوبات تشکیل دهنده آبخوان و افزایش میزان غلظت یون سدیم محلول در منابع آب زیرزمینی و در ۲۲٪ از وسعت محدوده جایگزین شدن سدیم محلول در منابع آب زیرزمینی با یون منیزیم موجود در ساختار رسوبات تشکیل دهنده آب طی فرآیند تبادلات یونی معکوس، موجب کاهش غلظت یون سدیم محلول در منابع آب زیرزمینی شده است.

۲-۴- فرآیند آماده‌سازی داده‌ها

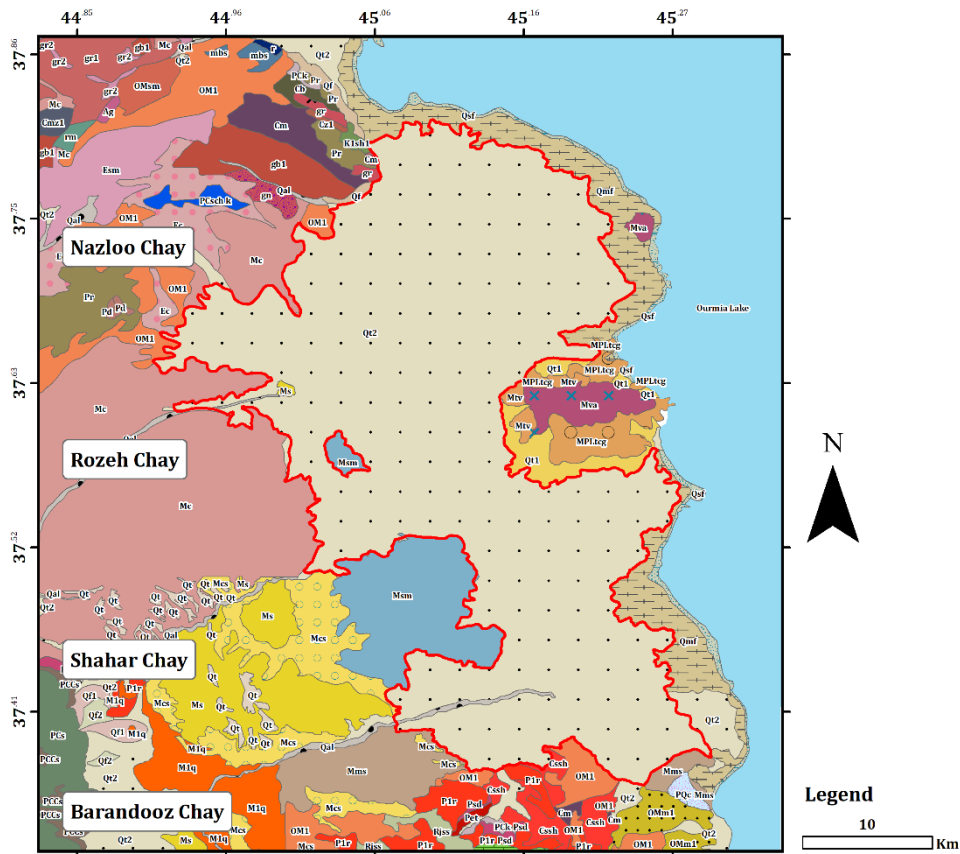
برای بررسی کیفیت شیمیایی آبخوان ارومیه از اطلاعات مربوط به مقادیر متوسط نتایج آنالیز شیمیایی ۱۵ سال آبی منتهی به سال آبی ۱۴۰۱-۱۴۰۰ مربوط به ۶۹ منبع انتخابی (جدول ۱) استفاده شد. از آنجائیکه نوع لیتولوژی منطقه یکی از مهمترین عوامل مؤثر در تعیین ترکیب شیمیایی آب زیرزمینی است در شکل ۳، نقشه زمین‌شناسی منطقه ارائه شده است.

نتایج حاصل از بررسی نرمال بودن داده‌های کیفی با استفاده شاخص‌های کلومگورف-اسمیرنوف و شاپیرو-ویلک (جدول ۲) و رسم هیستوگرام فراوانی داده‌ها و استفاده از آماره‌های آماری چولگی، کشیدگی، میانه و میانگین (شکل ۴) نشان داد که داده‌ها از توزیع نرمال برخوردار نبوده و لازم است در مراحل تجزیه و تحلیل، داده‌ها نرمال

Table 1- Chemical analysis of samples (in meq/l)
جدول ۱- نتایج آنالیز شیمیایی نمونه‌های کیفی (بر حسب میلی‌اکی‌والان بر لیتر)

EC ($\mu\text{mohs/cm}$)	pH	TDS (mg/l)	Cations (meq/l)					Anions (meq/l)					UTM Y	UTM X	Symbol
			Sum	Ca	Mg	K	Na	Sum	CO3	HCO3	Cl	SO4			
1449.72	7.82	942.32	15.31	3.55	5.74	0.11	5.91	15.65	0.52	5.61	4.19	5.33	4148400	513313	q1
998.47	7.80	649.00	10.50	2.83	2.70	0.10	4.87	10.59	0.34	5.35	1.45	3.45	4171639	502264	q2
563.33	7.73	366.17	6.03	3.44	1.89	0.08	0.61	6.21	0.30	3.84	0.76	1.31	4152023	519364	q3
1690.45	7.77	1098.79	18.38	3.58	7.05	0.80	6.96	18.89	0.97	8.34	5.46	4.12	4173009	517734	q4
889.14	7.66	577.94	9.33	4.62	3.06	0.10	1.55	8.76	0.01	4.41	1.96	2.38	4155099	512212	q5
639.05	8.09	415.38	7.07	2.45	3.34	0.09	1.19	7.58	0.40	5.18	0.65	1.35	4144310	520113	q6
718.50	7.80	467.03	7.75	3.01	3.27	0.15	1.32	8.07	0.35	4.95	1.03	1.75	4171673	506283	q7
1358.18	8.10	882.82	15.55	4.27	6.85	0.12	4.31	15.75	0.53	5.79	3.82	5.60	4182558	508255	q8
500.38	8.07	325.25	5.44	2.30	2.27	0.08	0.79	5.90	0.39	4.05	0.61	0.85	4138574	515073	q9
732.08	7.97	475.85	7.58	3.82	2.20	0.11	1.44	7.46	0.20	3.20	2.76	1.31	4155312	521188	q10
1014.79	7.67	659.61	10.30	4.68	3.09	0.10	2.44	9.76	0.20	4.47	2.73	2.36	4155561	509825	q11
1420.86	7.68	923.56	14.53	5.22	5.03	0.12	4.15	14.86	0.47	5.72	3.64	5.03	4157892	506677	q12
712.61	7.89	463.20	7.38	3.29	2.39	0.10	1.60	7.52	0.28	4.01	1.48	1.75	4154111	507097	q13
589.96	7.66	383.48	6.34	3.00	2.39	0.11	0.84	6.62	0.25	4.75	0.56	1.06	4168916	496891	q14
928.31	8.26	603.40	10.35	2.53	5.86	0.10	1.86	10.69	0.53	6.85	1.20	2.11	4143292	520436	q15
513.50	8.00	333.78	5.74	2.73	2.22	0.08	0.71	6.27	0.64	4.20	0.69	0.74	4137416	519423	q16
577.89	8.21	375.63	6.24	1.93	2.92	0.07	1.32	6.62	0.56	4.31	0.61	1.14	4145866	522483	q17
548.30	7.99	356.40	5.92	2.93	2.40	0.09	0.51	6.25	0.38	4.21	0.53	1.13	4136603	513578	q18
585.17	8.32	380.36	6.55	1.71	1.63	0.08	3.13	6.97	0.93	4.21	1.20	0.64	4138614	522631	q19
854.96	7.62	555.72	8.96	4.73	3.02	0.10	1.11	9.39	0.80	4.42	1.76	2.41	4155196	513933	q20

EC ($\mu\text{mohs/cm}$)	pH	TDS (mg/l)	Cations (meq/l)					Anions (meq/l)					UTM Y	UTM X	Symbol
			Sum	Ca	Mg	K	Na	Sum	CO3	HCO3	Cl	SO4			
653.29	7.82	424.64	7.15	3.20	2.53	0.08	1.34	7.46	0.30	4.59	0.81	1.76	4163947	507975	q21
707.27	7.73	459.73	7.49	3.25	2.89	0.11	1.25	7.95	0.30	4.74	1.03	1.87	4179820	512889	q22
518.33	7.80	336.92	5.62	2.44	2.23	0.09	0.86	5.86	0.23	3.97	0.63	1.03	4178733	516539	q23
912.45	7.76	593.09	9.31	3.97	2.72	0.10	2.53	9.52	0.65	3.82	2.58	2.47	4178571	503381	q24
541.60	8.06	352.04	5.95	2.57	2.54	0.08	0.76	6.38	0.49	4.39	0.62	0.89	4140382	517594	q25
660.84	7.65	429.55	7.13	3.42	2.99	0.10	0.62	7.17	0.20	4.28	0.54	2.16	4163107	498268	q26
541.20	7.85	351.78	5.73	2.89	2.06	0.10	0.68	6.08	0.27	4.25	0.77	0.79	4133651	520410	q27
929.79	8.12	604.36	10.34	2.38	7.20	0.12	0.65	10.73	0.83	7.84	0.79	1.27	4142576	511194	q28
771.22	7.65	501.29	8.12	3.86	2.99	0.13	1.14	8.08	0.40	4.29	1.80	1.59	4160789	511691	q29
1302.50	7.84	846.63	13.97	3.80	6.94	0.30	2.93	14.95	0.90	7.79	3.38	2.88	4175390	517069	q30
778.57	7.56	506.07	8.19	4.04	3.48	0.08	0.58	8.50	0.50	4.87	0.74	2.40	4164893	501175	q31
721.43	7.94	468.93	8.08	2.62	3.57	0.10	1.79	8.45	0.56	5.25	0.81	1.83	4143971	513418	q32
753.76	7.77	489.94	8.06	3.78	2.96	0.10	1.23	8.33	0.25	4.97	1.02	2.08	4175021	511582	q33
807.73	7.93	525.02	8.79	2.71	3.61	0.12	2.35	9.59	0.75	5.26	1.34	2.24	4149185	516318	q34
967.13	7.76	628.63	10.08	2.97	4.40	0.15	2.56	10.28	0.27	5.88	2.10	2.03	4170912	514936	q35
692.00	7.91	449.80	7.62	2.53	3.79	0.11	1.19	8.07	0.53	5.25	0.78	1.51	4142331	513458	q36
1192.92	7.95	775.40	12.80	2.95	3.31	0.12	6.43	13.43	0.66	5.84	0.96	5.97	4174372	502868	q37
652.13	7.80	423.88	7.08	3.20	2.31	0.10	1.46	7.58	0.35	4.29	1.24	1.70	4168380	509295	q38
419.23	7.98	272.50	4.42	2.60	1.35	0.08	0.40	4.47	0.18	2.98	0.50	0.81	4175484	491911	q39
769.84	7.71	500.40	7.95	3.77	2.76	0.12	1.30	7.75	0.30	4.01	1.68	1.76	4157547	510789	q40
542.13	8.10	352.38	6.06	2.12	2.33	0.09	1.52	6.40	0.37	3.92	0.73	1.37	4147381	518307	q41
661.00	7.77	429.65	7.02	2.95	2.89	0.09	1.08	7.26	0.27	4.83	0.81	1.35	4169475	503524	q42
538.60	7.78	350.09	5.70	2.47	2.28	0.09	0.87	5.94	0.10	3.95	0.65	1.25	4168077	511006	q43
650.23	7.87	422.65	7.05	3.67	2.60	0.11	0.68	7.42	0.30	4.47	0.79	1.86	4150750	516205	q44
514.18	7.68	334.22	5.52	2.44	2.16	0.09	0.84	6.22	0.60	4.00	0.61	1.00	4174607	515824	q45
646.88	8.15	420.47	7.20	2.24	2.80	0.11	2.04	7.69	0.71	4.80	1.03	1.15	4139231	521137	q46
849.46	7.84	552.15	8.74	3.03	3.05	0.11	2.54	9.21	0.55	5.10	1.38	2.17	4175894	506304	q47
600.59	7.88	390.38	6.61	2.75	2.78	0.09	1.00	6.98	0.30	4.72	0.75	1.21	4170458	509082	q48
607.00	8.05	394.55	6.41	2.54	2.74	0.10	1.04	6.87	0.50	4.11	0.61	1.64	4166868	508743	q49
927.30	7.78	602.75	9.78	5.36	2.97	0.10	1.34	10.09	0.40	4.60	1.62	3.48	4155501	517462	q50
692.92	7.70	450.40	7.43	3.59	2.55	0.10	1.18	7.49	0.23	5.10	0.89	1.27	4170981	496074	q51
1042.24	7.64	677.46	11.29	4.26	4.42	0.10	2.51	11.54	0.15	6.48	2.04	2.88	4161772	503641	q52
715.83	7.57	465.29	7.48	3.58	3.07	0.10	0.74	7.61	0.30	4.72	0.79	1.80	4164804	505189	q53
822.63	7.71	534.71	8.91	3.67	3.52	0.10	1.62	9.35	0.53	5.42	1.17	2.22	4177696	508532	q54
1228.32	7.54	798.41	12.72	5.50	3.86	0.14	3.23	13.04	0.40	5.29	4.32	3.03	4170333	518318	q55
1068.52	7.68	694.54	10.98	3.82	3.58	0.13	3.44	11.20	0.30	5.38	3.54	1.99	4180255	505618	q56
542.40	8.02	352.56	5.94	2.35	2.43	0.08	1.09	6.40	0.48	4.19	0.59	1.15	4145146	517362	q57
610.13	7.63	396.58	6.55	3.27	2.58	0.09	0.60	7.05	0.45	4.44	0.63	1.53	4165642	503779	q58
801.22	7.76	520.79	8.36	2.86	2.64	0.12	2.74	8.82	0.20	5.01	1.99	1.62	4170953	517831	q59
582.45	7.77	378.60	5.99	3.24	1.91	0.10	0.74	7.10	1.20	3.79	0.88	1.24	4153579	512883	q60
1012.09	7.75	657.86	10.55	3.62	3.88	0.15	2.91	10.88	0.58	4.76	3.26	2.28	4159507	513668	q61
638.56	8.07	415.07	6.82	2.41	3.07	0.11	1.22	7.07	0.40	4.17	1.01	1.50	4182081	514149	q62
790.53	7.96	513.84	8.56	2.39	3.89	0.08	2.19	8.95	0.68	5.39	0.89	1.98	4145259	518012	q63
878.57	7.75	571.07	9.26	4.73	2.97	0.10	1.46	9.59	0.40	4.01	2.42	2.76	4157451	520247	q64
507.92	7.96	330.15	5.61	2.50	2.26	0.08	0.77	5.85	0.28	4.14	0.51	0.91	4139148	510142	q65
1512.86	7.82	983.36	15.69	5.47	6.34	0.13	3.74	15.86	0.30	5.82	3.29	6.44	4181071	508052	q66
778.54	7.66	506.05	8.23	3.27	3.07	0.10	1.80	8.36	0.25	4.65	1.22	2.25	4162916	500450	q67
599.21	7.85	389.49	6.69	2.87	2.81	0.09	0.91	7.18	0.40	4.84	0.71	1.23	4172198	509931	q68
1601.50	7.96	1040.98	16.98	2.93	7.42	0.26	6.37	17.55	0.47	7.24	4.18	5.66	4177319	515122	q69



Legend

Aquifer boundary

Lake

Lithology

Ag: Agmaticite (Igneous breccia) of gr1, gr2, gb and gb1

C1: Pink red quartzitic sandstone (LALUN FM.)

Cb: Cherty dolomites, sandy argillitic shales & metamorphosed sandstone (BARUT FM.)

Cm: Limestone, dolomitic limestone, cherty dolomite with shale, phyllite & slate (MILA FM.)

Cmz.1: Mylonitized Zaigun and Lalun formations

Cq: White quartzitic sandstone (TOP QUARTZITE)

Cssh: Green shale, siltstone and sandstone and red to grey arkosic sandstone

Cz-1: Micaceous fine grained sandstone with intercalations of cherty dolomite & silty shale (ZAGUN-LALUN FM.)

Ec: Coarse grained conglomerate and conglomeratic sandstone

E.sm: Sandstone, marl, Conglomerate

Ksh11: Thick to bedded shales with thick bedded orbitolina limestone and dolomitic limestone

M1q: Cream to pale, pinkish coloured, medium to thick bedded, fossiliferous limestone

Mc: Miocene thick sequence of sandstone and conglomerate (Post orogenic molasse)

Mes: Alternation of conglomerate & sandstone with intercalations of marl and sandy limestone

Mms: Alternation of grey & pink marl, conglomerate, sandy limestone and limestone

Ms: Coarse grained, light green to grey sandstone and siltstone

Msm: Thin to medium bedded calcareous sandstone with marl

	Mva: Basic and acidic colcanic rocks
	M1q: Cream to pale, pinkish coloured, medium to thick bedded, fossiliferous limestone (QOM FM. equi.)
	MPL teg: Alternations of conglomerate, tuff and sandstone
	Mtv: Tuff, sandstone, marl, conglomerate and intercalations of volcanic rocks
	OM1: Creamy to pale limestone
	OMm1: Grey to greenish marly limestone
	OMsm: Marl, Sandstone
	P1r: Limestone with intercalations of dolomite, shale and quartzitic sandstone (RUTEH FM.)
	Pd: Sandstone, conglomerate (DORUD FM.)
	PCt: Metamorphosed tuff and rhyolite (MAHABAD RHYOLITE equivalent)
	Pr: Upper permain well bedded dark grey dolomite, limestone, minor limestone turbidites (RUTEH FM.)
	Psd: Red quartzitic sandstone, with intercalations shale and limestone (DORUD FM.)
	PC-Cs: Yellowish weathered, light grey, massive, chert and stromatolite bearing dolomitic and dolomitic cherty limestone
	PCk: Green to grey shale, siltstone and slate (KAHAR FM.)
	PCs: Slates, phyllite, quartzitic sandstone, greywackes dark grey, highly folded with some dolomites (SILVANA COMPLEX)
	PCsch k: Slightly metamorphosed shale, sandstone, minor dolomite and greywacks (Selvana complex propbably equivalent of KAHAR FM.)
	PCK: Micaceous slate and phyllitic rpcks with metamorphosed sandstone and volcanic rocks
	PQc: Conglomerate with faint cement
	Pr: Pr: Upper permain well bedded dark grey dolomite, limestone, minor limestone turbidites (RUTEH FM.)
	Qal: Recent alluviums
	Qf: Gravel fans
	Qf1: Old fan deposits, mainly cobbles, pebbles, gravels, sands, silts semi consolidated
	Qf2: Young fan deposits consisting of boulder, pebbles, gravels, sands
	Qmf: Mud salty flats
	Qsf: Salt flats
	Qt: Residual soil and top soils, partly under cultivation
	Qt1: Old terraces
	Qt2: Young terraces & gravel plain
	R1e: Thin bedded yellowish dolomitic limestone and limestone (ELIKA FM.)
	R-Jss: Alternation of dark grey sandstone and shale, limestone (SHEMSHAK FM.)
	gb1: Layered gabbro, anorthosite, wherlite
	gn: Gniesses derived form mylonitization of gr1, gr2 and Ag units
	gr: Ghoshchi granite (post Cretaceaus-pre Oligo-Miocene)
	gr1: Hornblende biotite granite-grandodiorite
	gr2: Leucogranite, alkaligranite
	mbs: Contact metamorphic marbels (forstrite marble, periclase marble) and skarns
	r: Radiolarite and shale (UPPER Cretaceous)
	rm: Retrograde metamorphic rocks, phyllonite, chlorite schist

Fig. 3- Geology map of the area

شکل ۳- نقشه زمین شناسی منطقه

Table 2- Determining the origin of solutes using ionic ratios

جدول ۲- نتایج بررسی نرمال بودن داده‌های کیفی

	Kolmogorov-Smirnov ^a			Shapiro-Wilk		
	Statistic	df	Sig.	Statistic	df	Sig.
SO4	.205	69	.000	.791	69	.000
Cl	.217	69	.000	.787	69	.000
HCO3	.122	69	.013	.883	69	.000
CO3	.144	69	.001	.935	69	.001
K	.345	69	.000	.320	69	.000
Na	.211	69	.000	.785	69	.000
Mg	.231	69	.000	.795	69	.000
Ca	.115	69	.023	.939	69	.002
EC	.148	69	.001	.865	69	.000
TDS	.148	69	.001	.865	69	.000
pH	.111	69	.034	.964	69	.045

a. Lilliefors Significance Correction

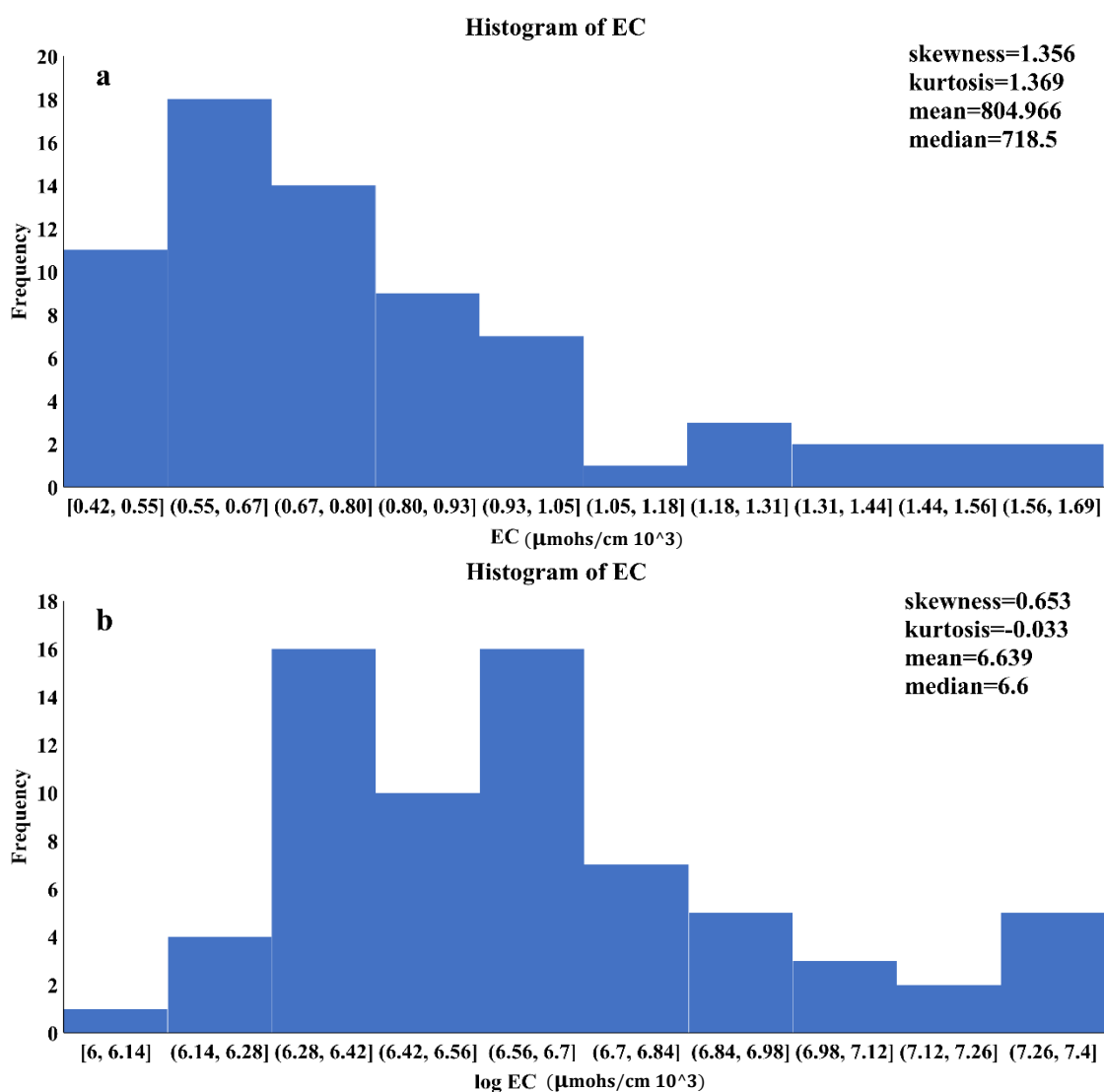


Fig. 4- Histogram of EC Data (a: before Normalization, b: after Normalization)

شکل ۴- هیستوگرام فراوانی داده‌های هدایت الکتریکی قبل و بعد از نرمال‌سازی

Semivariogram of EC Data

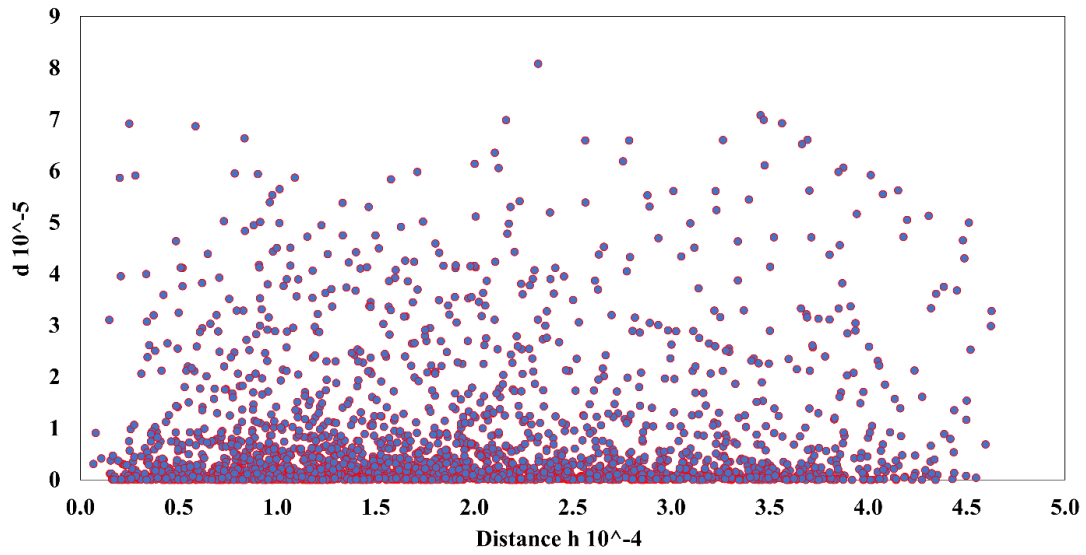


Fig. 5- Experimental Semivariogram cloud of EC

شکل ۵- ابر نیم تغییرنمای تجربی هدایت الکتریکی

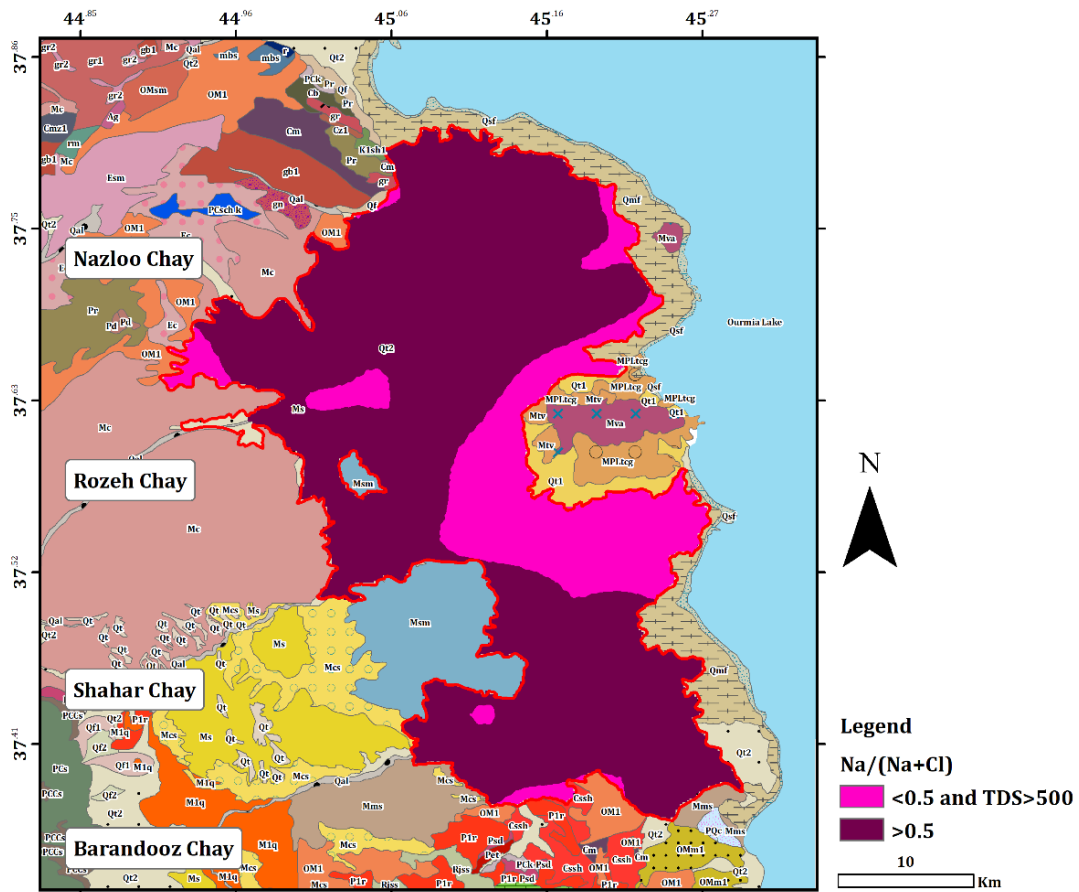


Fig. 6- Ionic ratio of $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Cl}^-)$

شکل ۶- نسبت یونی $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Cl}^-)$

با توجه به نقشه شکل ۹ و جدول ۱، در نگاه اول نفوذ آب شور دریاچه به عنوان منشأ یون سولفات محلول در منابع آب زیرزمینی متصور می‌شود که برای بررسی وقوع پدیده نفوذ آب شور دریاچه ارومیه در آبخوان دشت ارومیه از نسبت‌های یونی $Cl^- / (HCO_3^- + CO_3^{2-})$ (اندیس ریول) و $Ca^{2+} / (HCO_3^- + SO_4^{2-})$ استفاده گردید. روش اندیس ریول بر پایه نسبت غلظت یون کلر بر مجموع غلظت یون‌های بی‌کربنات و کربنات استوار است. از آنجائیکه کلرید به ترتیب فراوان‌ترین و کمترین یون موجود در آب دریا و منابع آب زیرزمینی است، لذا این اندیس معیار مناسبی، برای ارزیابی آلودگی آب‌های زیرزمینی به وسیله آب دریا یا آب‌های شور فسیل است (Revelle, 1941). برابر نقشه شکل ۱۰، آبخوان مورد مطالعه از رسوبات آهکی و دولومیتی تغذیه شده فلذا نمی‌توان پدیده نفوذ آب شور دریاچه را، به عنوان عوامل تأثیرگذار بر کیفیت منابع آب زیرزمینی آبخوان مورد مطالعه در نظر گرفت که این موضوع در نقشه شکل ۱۱ و نسبت یونی $Ca^{2+} / (HCO_3^- + SO_4^{2-}) < 1$ نیز تأیید می‌شود (Azizi et al., 2019).

با توجه به نقشه شکل ۷ مربوط به تغییرات مکانی نسبت یونی $Cl^- / \text{Sum Anions}$ و جدول ۱، تمامی نمونه‌های منابع آب زیرزمینی تحت تأثیر هوازدگی سنگ قرار گرفته‌اند؛ به عبارت دیگر واکنش متقابل بین منابع آب زیرزمینی و مواد تشکیل‌دهنده آبخوان از جمله عوامل تأثیرگذار بر کیفیت منابع آب زیرزمینی است که برای بررسی نوع واکنش‌های متقابل بین منابع آب زیرزمینی و مواد تشکیل‌دهنده آبخوان از نمودار گیبس استفاده شده است.

مطابق نقشه شکل ۸ و نسبت یونی $Mg^{2+} / (Mg^{2+} + Ca^{2+})$ سه فرآیند هوازدگی دولومیت، انحلال دولومیت-سنگ آهک و انحلال دولومیت در میزان غلظت یون منیزیم منابع آب زیرزمینی مؤثر بوده‌اند. با توجه به اینکه در تمامی نمونه‌های منابع آب زیرزمینی، مقدار نسبت کلسیم به منیزیم کمتر از دو است، می‌توان یون منیزیم منابع آب زیرزمینی آبخوان مورد مطالعه را با سنگ‌های دولومیتی سازندهایی مانند باروت، زاگون، لالون و میلا در ارتباط دانست.

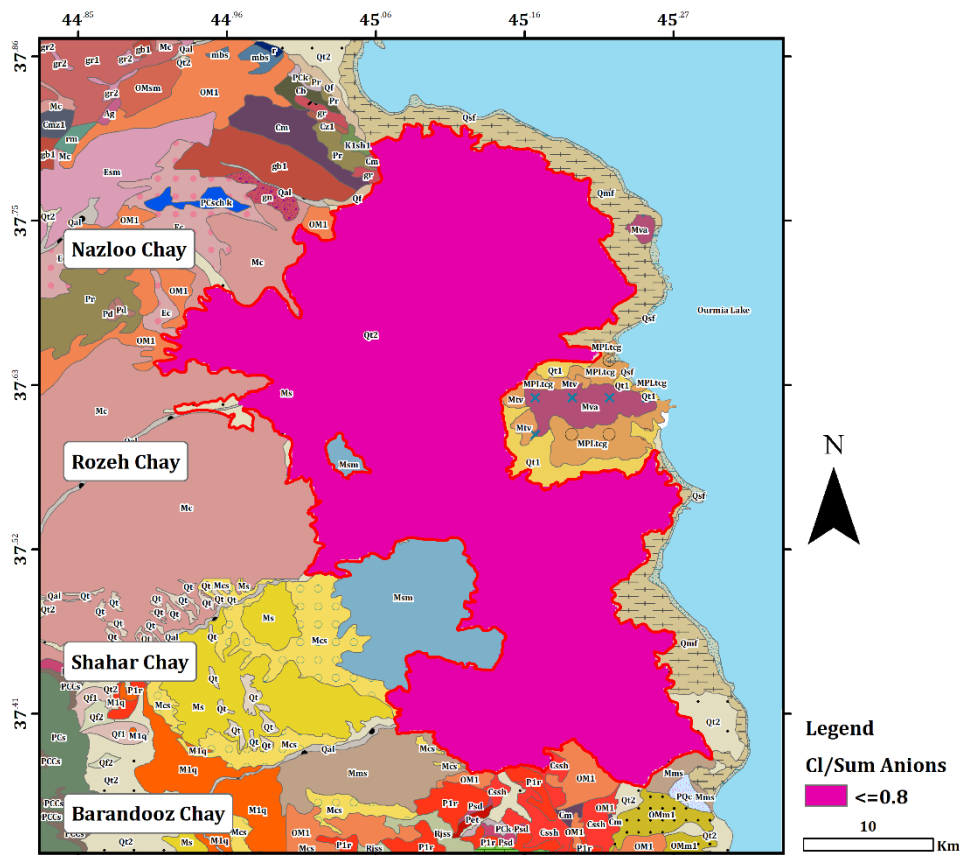


Fig. 7- Ionic ratio of $Cl^- / \text{Sum Anions}$
شکل ۷- نسبت یونی $Cl^- / \text{Sum Anions}$

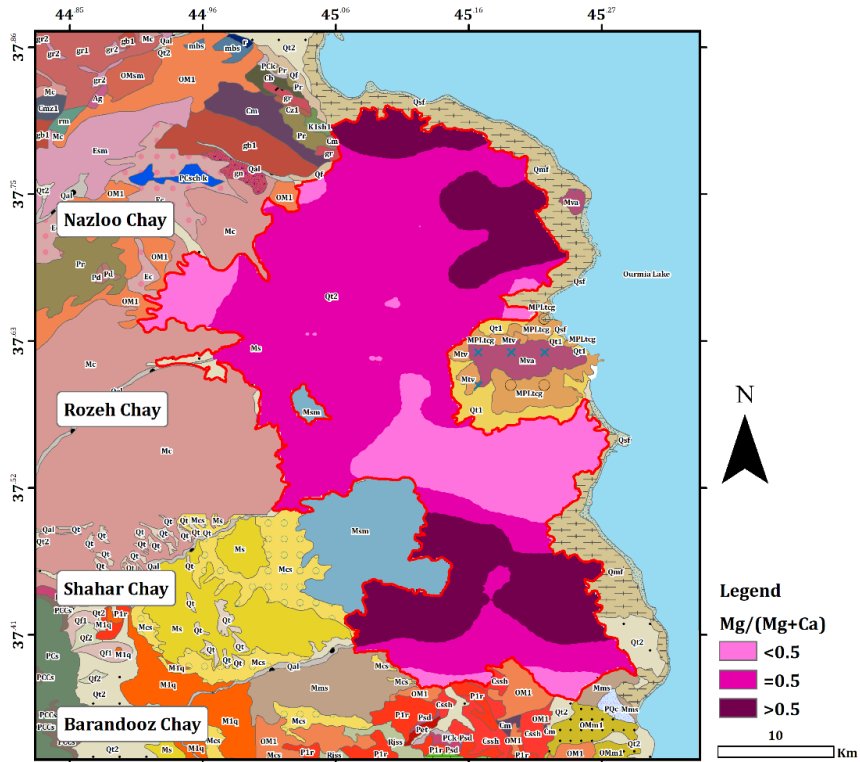


Fig. 8- Ionic ratio of $Mg^{2+}/(Mg^{2+} + Ca^{2+})$
 شکل ۸- نسبت یونی $Mg^{2+}/(Mg^{2+} + Ca^{2+})$

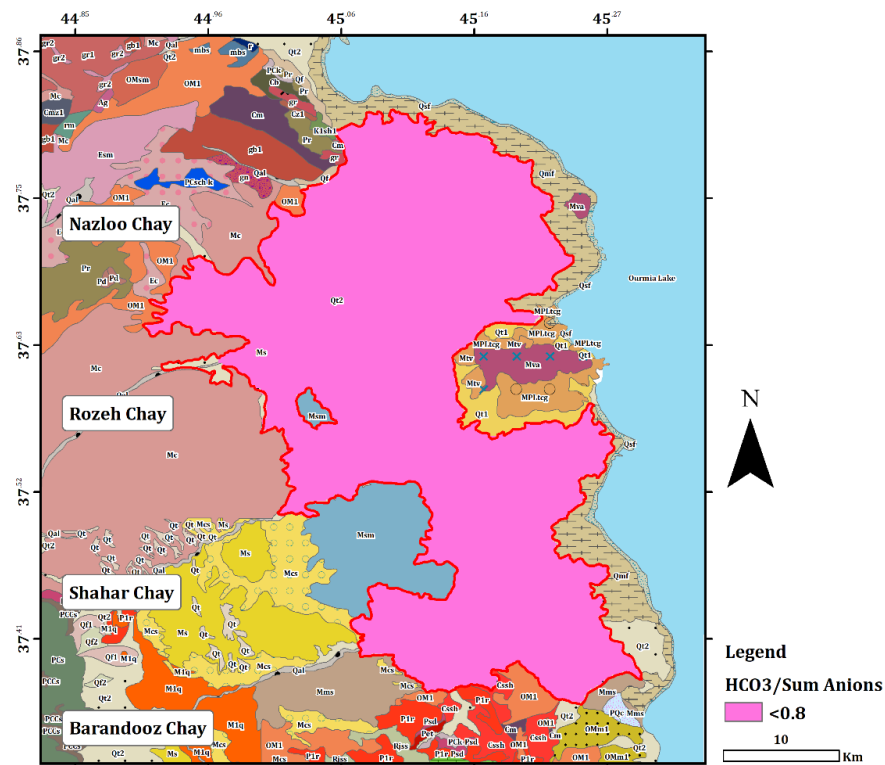


Fig. 9- Ionic ratio of $HCO_3^-/Sum\ Anions$
 شکل ۹- نسبت یونی $HCO_3^-/Sum\ Anions$

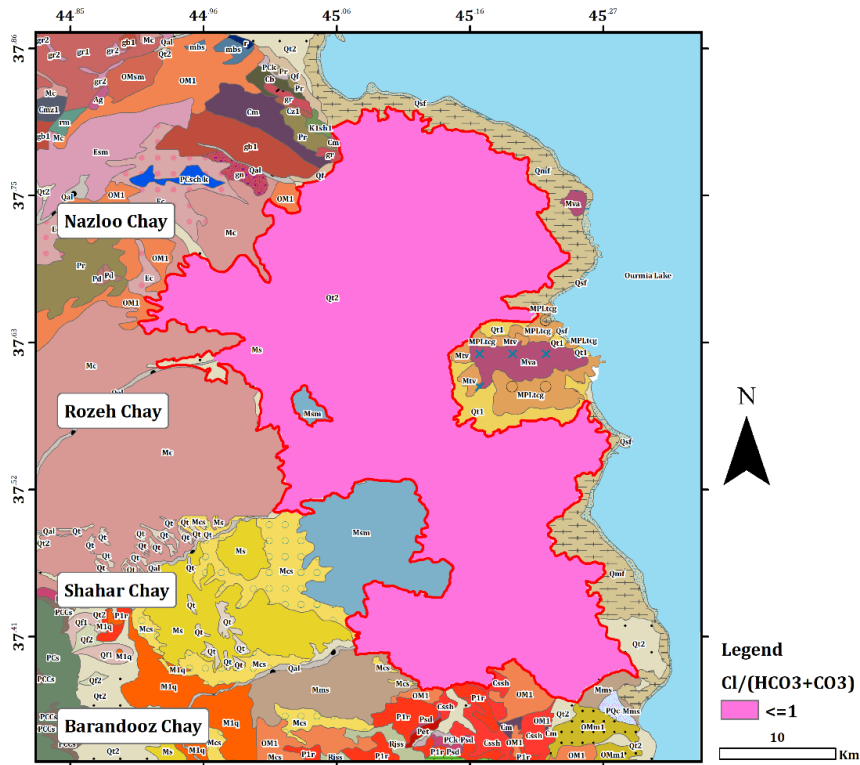


Fig. 10- Ionic ratio of $Cl⁻/(HCO_3⁻ + CO_3^{2-})$
 شکل ۱۰- نسبت یونی $Cl⁻/(HCO_3⁻ + CO_3^{2-})$

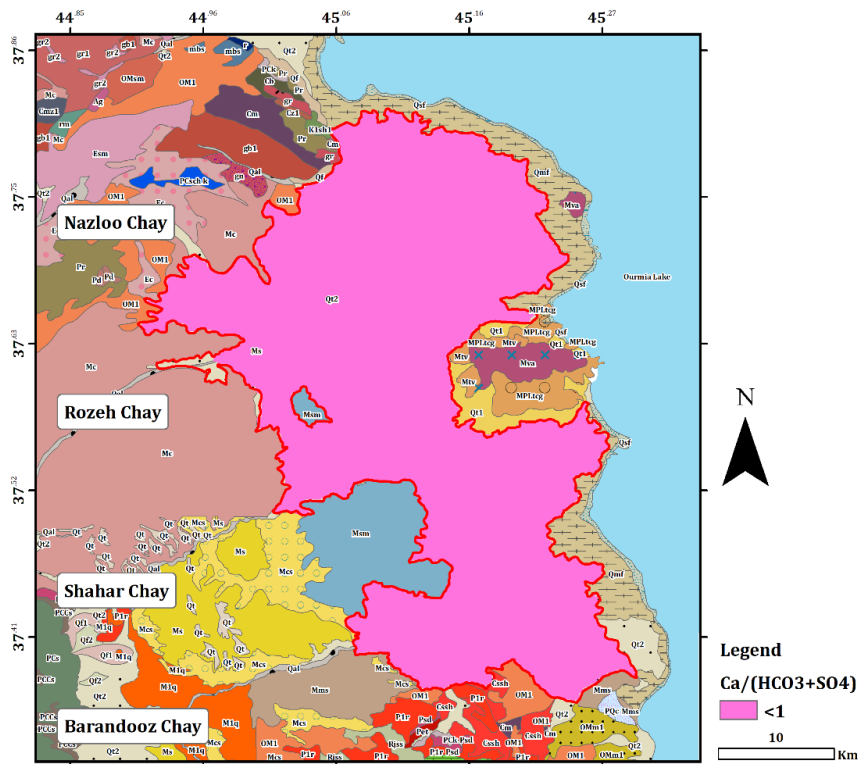


Fig. 11- Ionic ratio of $Ca^{2+}/(HCO_3⁻ + SO_4^{2-})$
 شکل ۱۱- نسبت یونی $Ca^{2+}/(HCO_3⁻ + SO_4^{2-})$

است و تبادلات یونی مهمترین عامل در تعیین غلظت یون‌های منیزیم، کلسیم بوده است.

۲-۶- بررسی واکنش متقابل آب-سنگ

نمودار گیبس به منظور نشان دادن تغییرات ناشی از تأثیر عوامل تشکیلات شیمیایی در منابع آب زیرزمینی مورد استفاده قرار می‌گیرد و یک ابزار مفید برای مشخص نمودن سریع مکانیسم‌های تکاملی در آب‌های سطحی است (Gibbs, 1970) که بطور گسترده‌ای در مطالعات آب‌های زیرزمینی نیز مورد استفاده قرار می‌گیرد (Amiri et al., 2020).

همچنین، استفاده از نمودار دو متغیره یون کلر در برابر یون سولفات (نمودارهای شکل ۱۲)، به عنوان مفیدترین روش در تعیین منشأ املاح منابع آب زیرزمینی (Paul et al., 2019) نشان داد که در اکثر نمونه‌های برداشت شده در تمامی زیرحوضه‌ها (نمونه‌های واقع در زیر خط ۱:۱) (Dowlati et al., 2014)، یون سولفات دارای منشأ غیرطبیعی بوده که با توجه به همبستگی بالای یون سولفات با یون سدیم، تأثیر استفاده از کودهای کشاورزی و دفع فاضلاب‌های جذبی به درون منابع آب زیرزمینی، در منشأ یون سولفات متصور است.

با توجه به نقشه به شکل ۱۳ $(Mg^{2+} + Ca^{2+})/SO_4^{2-}$ و جدول ۱ فرآیند ددولومیتی شدن تأثیری بر روی کیفیت آبخوان ارومیه نداشته

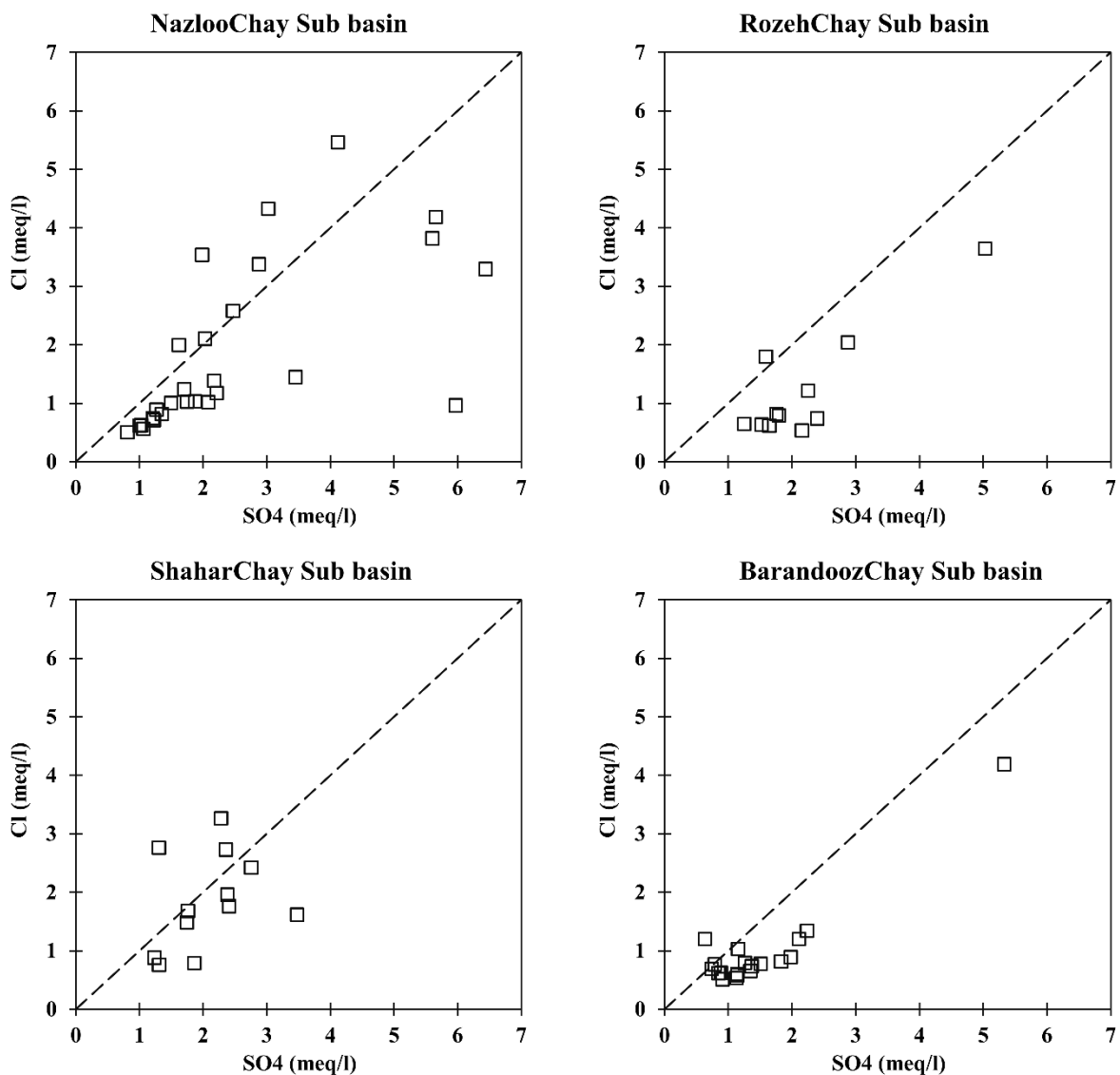
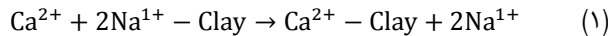


Fig. 12- Bivariate graphs of Cl ion concentration versus SO₄ ion concentration

شکل ۱۲- نمودارهای دو متغیره غلظت یون کلر در مقابل غلظت یون سولفات

واکنش داده و باعث ورود سدیم به منابع آب زیرزمینی شوند (Hounslow, 2018):



در رابطه بالا سدیم از روی کانی‌های رسی به درون آب آزاد شده و کلسیم به جای سدیم روی رس قرار می‌گیرد. در تبادلات یونی معکوس، کلسیم و منیزیم موجود در آب با سدیم و پتاسیم موجود در خاک تعویض می‌شوند.

به منظور بررسی نوع تبادلات یونی از شاخص‌های کلر و آلکان و نمودارهای ترکیبی استفاده شد. شولر در زمینه تبادلات یونی، اندیس‌های کلروآلکان (CAI) را به ترتیب روابط (۲) و (۳) پیشنهاد نموده است (Ravikumar and Somashekar, 2017; Schoeller, 1962).

این اندیس‌ها نشان‌دهنده تبادلات یونی بین منابع آب زیرزمینی و میزبانان محیطی است که تغییرات شیمیایی آب‌های زیرزمینی را طی مسیر حرکت از محل تغذیه تا تخلیه بیان می‌کند. اگر اندیس مذکور منفی باشد، تبادل یونی مستقیم و اگر مثبت باشد، تبادل یونی معکوس اتفاق افتاده است.

بطور معمول فاکتورهای طبیعی که مشخصات شیمیایی آب‌های زیرزمینی را کنترل می‌کنند شامل؛ بارندگی، تبخیر و واکنش‌های متقابل بین آب-سنگ است. در نمودارهای گیبس برای تشخیص واکنش‌های متقابل آب-سنگ از نسبت‌های وزنی TDS در برابر نسبت‌های یونی $(\text{Na}^{+} + \text{K}^{+})/(\text{Na}^{+} + \text{K}^{+} + \text{Ca}^{2+})$ و $\text{Cl}^{-}/(\text{Cl}^{-} + \text{HCO}_3^{-})$ در مقیاس لگاریتمی استفاده می‌شود (Annapoorna et al., 2015) که شامل سه محدوده واکنش‌های تبخیر و تبلور، واکنش آب-سنگ و مؤثر از بارش‌هاست (Kumar et al., 2015).

مطابق نمودارهای (الف) و (ب) شکل ۱۴ به ترتیب، نسبت $\text{Na}^{+}/(\text{Na}^{+} + \text{Ca}^{2+})$ در اکثر نمونه‌ها کمتر از ۰/۵ و مقدار نسبت $\text{Cl}^{-}/(\text{Cl}^{-} + \text{HCO}_3^{-})$ در تمامی نمونه‌ها کمتر از ۰/۵ است و مقادیر TDS بین ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر تغییر می‌کند.

مطابق نمودار گیبس، واکنش‌های متقابل بین آب-سنگ، مهم‌ترین عامل تعیین وضعیت هیدروشیمیایی آبخوان ارومیه است که تبادلات یونی مستقیم و معکوس رایج‌ترین نوع این واکنش‌ها هستند. تبادلات یونی در مکان‌هایی اتفاق می‌افتد که کانی‌های رسی غنی از سدیم براساس رابطه (۱) با کلسیم و منیزیم موجود در منابع آب زیرزمینی

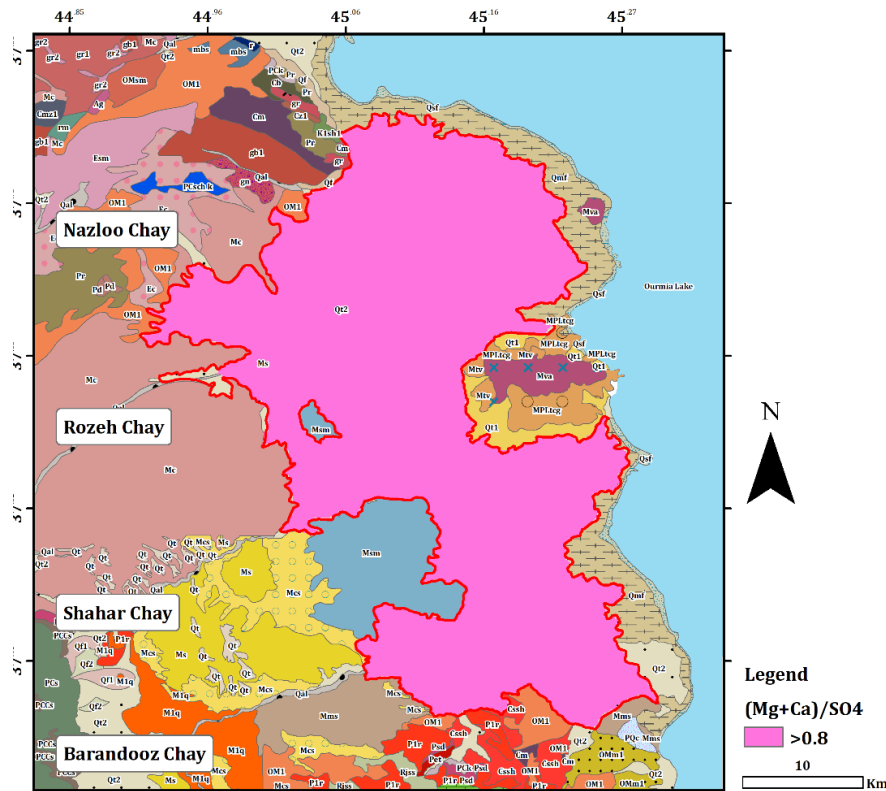


Fig. 13- Ionic ratio of $(\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+})/\text{SO}_4^{2-}$
 شکل ۱۳- نسبت یونی $(\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+})/\text{SO}_4^{2-}$

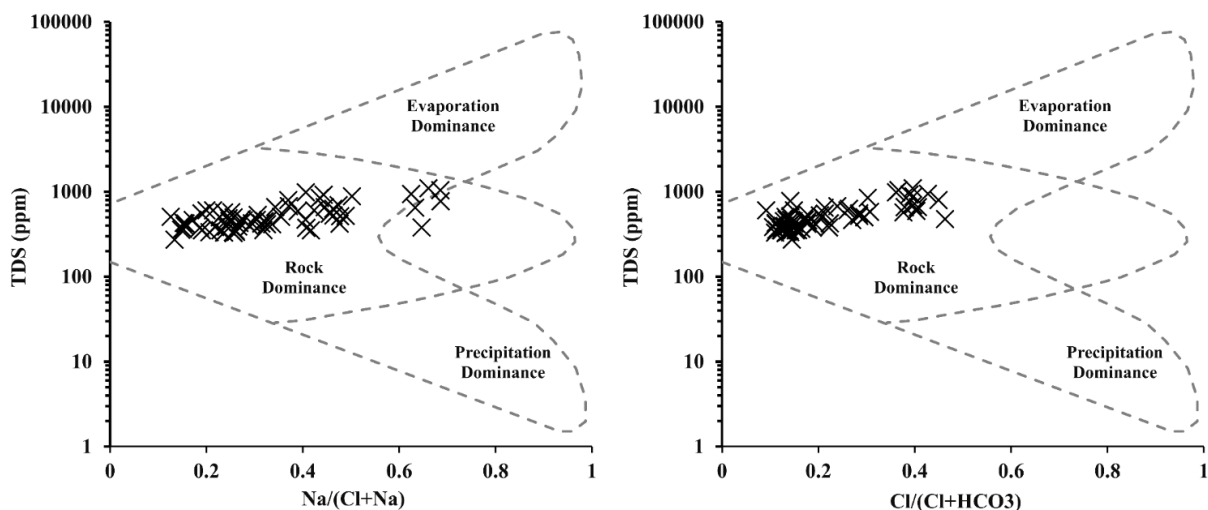


Fig. 14- Gibbs diagram
شکل ۱۴- نمودار گیبس

خواهد کرد؛ در نتیجه آب‌هایی که تبادلات یونی را تحمل کرده‌اند، در طول خطی شیب ۱- قرار خواهند گرفت (Marie et al., 2001). شیب منفی نزدیک به واحد در نمودار فوق‌الذکر نیز نشان‌دهنده غالب بودن تبادلات یونی در تعیین ترکیب شیمیایی است. در نمودار $(Ca^{2+} + Mg^{2+})$ نسبت به $(HCO_3^- + SO_4^{2-})$ (نمودار شکل ۱۶-۱) خط ۱ به ۱ نشان‌دهنده فرآیند انحلال کلسیت دولومیت و ژپس (Jankowski et al., 1998). بررسی نمودارهای ترکیبی نشان داد که همانند نتایج حاصل از اندیس ریول، بجز در زیرحوضه آبریز شهرچای که تبادلات یونی معکوس غالب بوده‌است، در سایر زیرحوضه‌ها، تبادلات یونی مستقیم غالب است.

۲-۷- بررسی تکامل شیمیایی با استفاده از شاخص‌های اشباع
محاسبه شاخص اشباع‌شدگی کانی‌های مختلف، در مطالعات هیدروشیمیایی اهمیت زیادی داشته (Deutsch, 2020) که از حاصلضرب فعالیت یونی در ثابت انحلال محاسبه می‌شود (Subyani, 2005) و به منظور توصیف تکامل شیمیایی آب‌های زیرزمینی مورد استفاده قرار می‌گیرد. با استفاده از شاخص اشباع، می‌توان به پیش‌بینی واکنش‌های کانی‌شناسی زیرسطحی با منابع آب زیرزمینی، بدون جمع‌آوری نمونه‌های خاک و سنگ و تجزیه و تحلیل‌های پتروگرافی پرداخت. چنانچه شاخص اشباع برای یک کانی بیشتر از صفر باشد، این کانی در آب فوق اشباع بوده و ممکن است در آب رسوب کند، ولی اگر مقدار این شاخص کمتر از صفر باشد، آنگاه آن کانی در آب بحالت غیراشباع بوده و می‌تواند بیشتر از آن نیز انحلال یابد (Parkhurst et al., 2004; Rajmohan et al., 2013). کهدر این مطالعه از کد

مطابق جدول ۲ و نقشه شکل ۱۵، تنها در زیرحوضه شهرچای تبادلات یونی معکوس، فرآیند غالب واکنش‌های متقابل بین آب و سنگ است و در سایر زیرحوضه‌ها تبادلات یونی مستقیم غالب بوده‌است که به نظر می‌رسد علت این تفاوت، در ارتباط با وجود سد مخزنی در زیرحوضه شهرچایی باشد.

$CAI1 = [Cl^- - (Na^+ + K^+)] / Cl^-$ (۵)
 $CAI2 = [Cl^- - (Na^+ + K^+)] / (SO_4^{2-} + HCO_3^-)$ (۶)
در مطالعات هیدروشیمیایی برای تشخیص نوع فرآیندهای شیمیایی و تعیین منشأ و اختلاط آب‌ها علاوه بر اندیس ریول از نمودارهای ترکیبی یا دو متغیره نیز استفاده می‌شود (Ghareh Mahmoodlu et al., 2019; Kim et al., 2003). که مباحث تکمیلی این نمودارها و انواع الگوهای تشکیل یافته در آن، توسط میزر (Mazor, 1990) ارائه شده است. در این مطالعه از سه نمودار ترکیبی برای تشخیص نوع فرآیند تبادلات یونی استفاده شد. در نمودار $(Na^+ - Cl^-)$ نسبت به $(Ca^{2+} + Mg^{2+}) - (HCO_3^- + SO_4^{2-})$ (نمودار شکل ۱۶-۱) نقاطی که نزدیک به مقدار صفر و روی محور X قرار دارند، تحت تأثیر تبادلات یونی واقع نشده‌اند. در نمودار EC به Na^+ / Cl^- (نمودار شکل ۱۶-۲) نمونه‌هایی که بالای خط $Na^+ / Cl^- = 1$ قرار دارند دارای منشأ دوگانه از سازندهای زمین‌شناسی و نفوذ آب شور از پهنه‌های رسی نمکی، شورابه‌های تبخیر و رسوبات امروزی بوده و بیانگر تبادلات یونی است.

بعلاوه اگر انحلال کانی‌های کلسیت، دولومیت و ژپس بطور سازگار روی دهند و تبادلات یونی صورت نگیرد؛ مقدار عبارت $(Ca^{2+} + Mg^{2+}) - (HCO_3^- + SO_4^{2-})$ نیز به سمت صفر میل

کلسیت و آراگونیت (شاخص اشباع مثبت) است. شاخص اشباع برای دولومیت بیشتر از بقیه کانی‌هاست که بدلیل حضور منیزیم و کلسیم در محیطی با شرایط pH پایین است.

۲-۸- تعیین تیپ و رخساره‌های هیدروشمیایی

نمایش گرافیکی آنیون‌ها و کاتیون‌های اصلی آب زیرزمینی به شناخت سیر تکاملی، گروه‌بندی و توزیع مکانی هیدروشمیایی آب کمک می‌کند که در این تحقیق از دو نوع نمودار پایپر و چادها استفاده شد. نمودار پایپر یک روش ساده و مؤثر در مشخص نمودن و کلاسه‌بندی هیدروشمیایی براساس محتوای یون‌های اصلی در نمونه‌های آب زیرزمینی (Mahanta et al., 2020; Piper, 1944; Singh et al., 2020) و یکی از روش‌های متداول جهت تعیین تیپ آب، رخساره‌های هیدروشمیایی و مسیرهای تکامل هیدروژئوشیمیایی آب زیرزمینی است (Fetter et al., 2017).

PhreeqC برای محاسبه شاخص‌های اشباع کانی‌های مختلف استفاده شد.

نرم‌افزار PhreeqC قادر است واکنش‌های ژئوشیمیایی تعادلی و سینتیکی و همچنین فرآیندهای انتقال را هنگامی که محلول‌های آبی در تماس با انواع کانی‌ها، گازها و فازهای تعادلی جامد قرار می‌گیرند؛ شبیه‌سازی کند. علاوه بر این اطلاعات مفیدی در خصوص اثر فشار روی واکنش‌ها، پیش‌بینی پتانسیل تشکیل رسوب و حلالیت کانی‌ها، نفوذ چندجزئی، انتقال کلوئیدی، محاسبات دانسیته محلول به دست می‌دهد؛ به ترتیبی که شاخص اشباع مثبت یک کانی به معنای رسوب آن کانی در محلول و شاخص اشباع منفی، به معنای انحلال کانی موردنظر در محلول است (Parkhurst et al., 2013).

شاخص‌های اشباع حاصل از مدل‌سازی ژئوشیمیایی آبخوان، مطابق با نمودار شکل ۱۷ حاکی از محیط شیمیایی مناسب برای انحلال هالیت، اندریت و ژپس (شاخص اشباع منفی) و رسوب‌گذاری دولومیت،

Table 2- Values of Chloro-alkaline indices

جدول ۲- مقادیر شاخص‌های کلروآلکالن

Id	CAI1	CAI2	Id	CAI1	CAI2	Id	CAI1	CAI2
q1	-0.438	-0.167	q24	-0.019	-0.008	q47	-0.920	-0.175
q2	-2.438	-0.401	q25	-0.359	-0.042	q48	-0.458	-0.058
q3	0.084	0.012	q26	-0.340	-0.028	q49	-0.848	-0.091
q4	-0.421	-0.184	q27	-0.014	-0.002	q50	0.108	0.022
q5	0.155	0.045	q28	0.036	0.003	q51	-0.443	-0.062
q6	-0.957	-0.096	q29	0.294	0.090	q52	-0.281	-0.061
q7	-0.435	-0.067	q30	0.044	0.014	q53	-0.063	-0.008
q8	-0.160	-0.053	q31	0.098	0.010	q54	-0.467	-0.072
q9	-0.416	-0.052	q32	-1.323	-0.152	q55	0.222	0.116
q10	0.437	0.268	q33	-0.302	-0.044	q56	-0.012	-0.006
q11	0.071	0.029	q34	-0.838	-0.150	q57	-1.000	-0.110
q12	-0.174	-0.059	q35	-0.288	-0.076	q58	-0.092	-0.010
q13	-0.152	-0.039	q36	-0.677	-0.078	q59	-0.435	-0.131
q14	-0.681	-0.066	q37	-5.784	-0.472	q60	0.046	0.008
q15	-0.633	-0.085	q38	-0.269	-0.055	q61	0.064	0.030
q16	-0.144	-0.020	q39	0.054	0.007	q62	-0.327	-0.058
q17	-1.305	-0.145	q40	0.157	0.046	q63	-1.554	-0.187
q18	-0.112	-0.011	q41	-1.188	-0.165	q64	0.354	0.126
q19	-1.677	-0.416	q42	-0.448	-0.059	q65	-0.665	-0.067
q20	0.317	0.082	q43	-0.487	-0.060	q66	-0.177	-0.047
q21	-0.740	-0.095	q44	0.005	0.001	q67	-0.563	-0.099
q22	-0.317	-0.049	q45	-0.512	-0.063	q68	-0.414	-0.049
q23	-0.523	-0.065	q46	-1.090	-0.189	q69	-0.586	-0.190

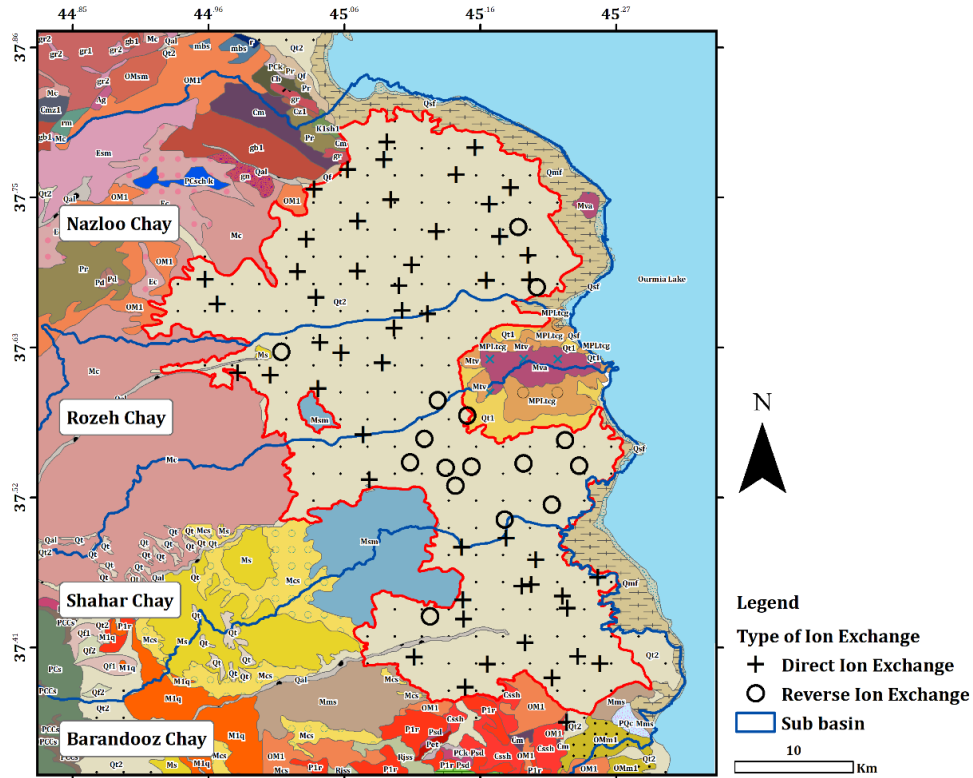
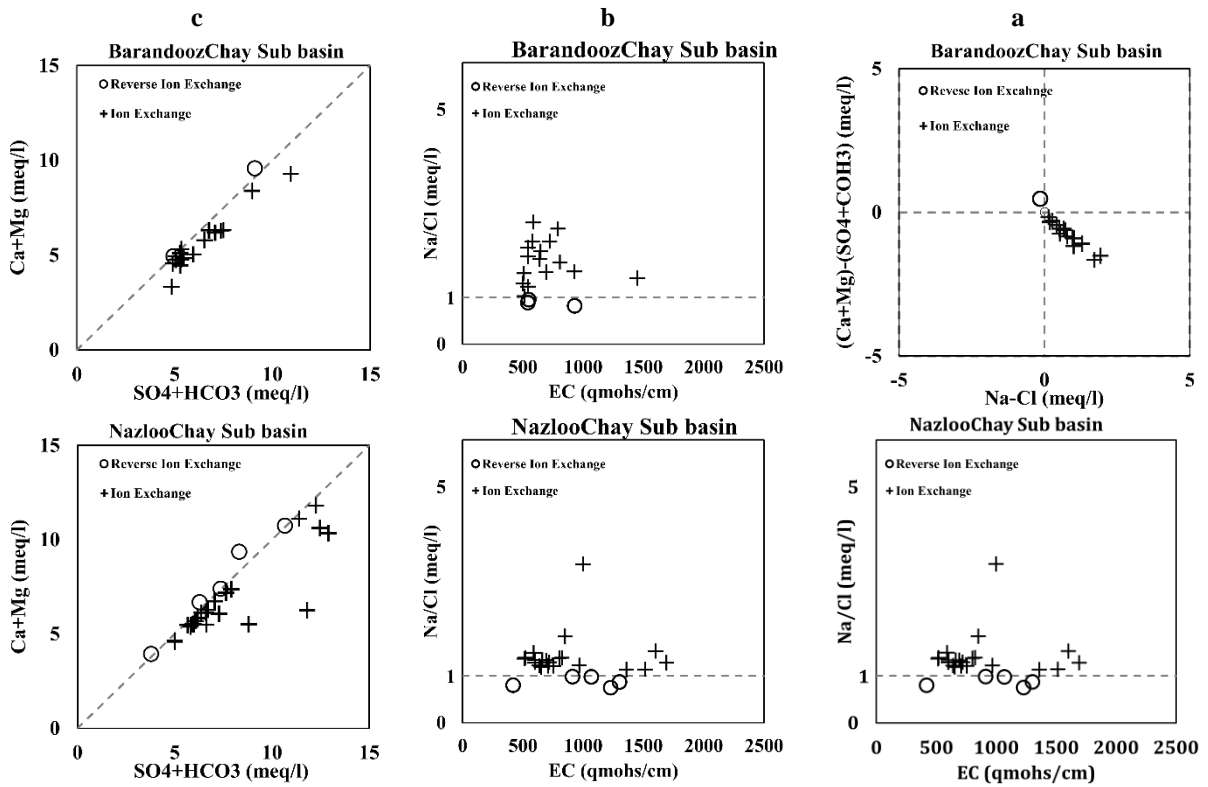


Fig. 15- Spatial distribution of Chloro-alkaline indices

شکل ۱۵- توزیع مکانی شاخص کلروآلکان



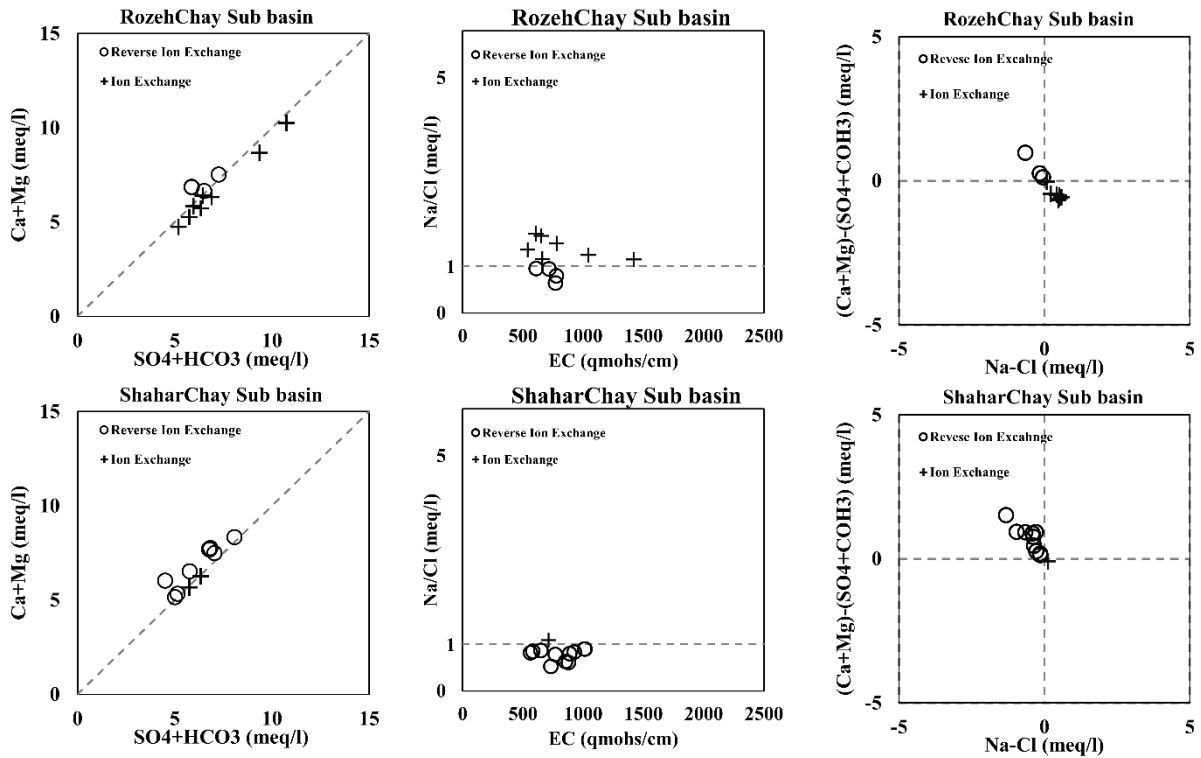


Fig. 16- Composite diagrams

شکل ۱۶ - نمودارهای ترکیبی

که این موضوع در بررسی‌های هیدروشیمیایی انجام شده بوسیله نسبت‌های یونی نیز مورد تأیید قرار گرفته است و وجود تیپ سولفات، در ارتباط با شسته شدن سولفات موجود در کودهای شیمیایی به درون آب زیرزمینی بوده است.

در نمودارهای شکل (۱-پیوست) نمودار پاییر نمونه‌های کیفی در زیرحوضه‌های آبریز ارائه شده است؛ برابر شکل ۱۸ تیپ بی‌کربنات کلسیم و منیزیم، محدوده بیشتری را در آبخوان ارومیه دربر گرفته است که به دلیل وجود سازندهایی با لیتولوژی آهکی و دولومیتی است

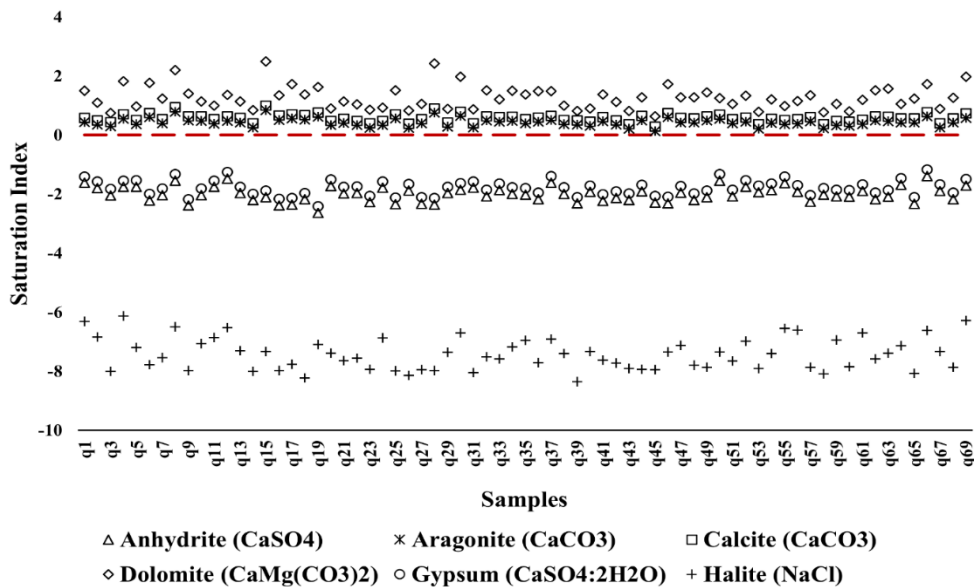


Fig. 17- Mineral saturation index

شکل ۱۷ - شاخص اشباع کانی‌ها

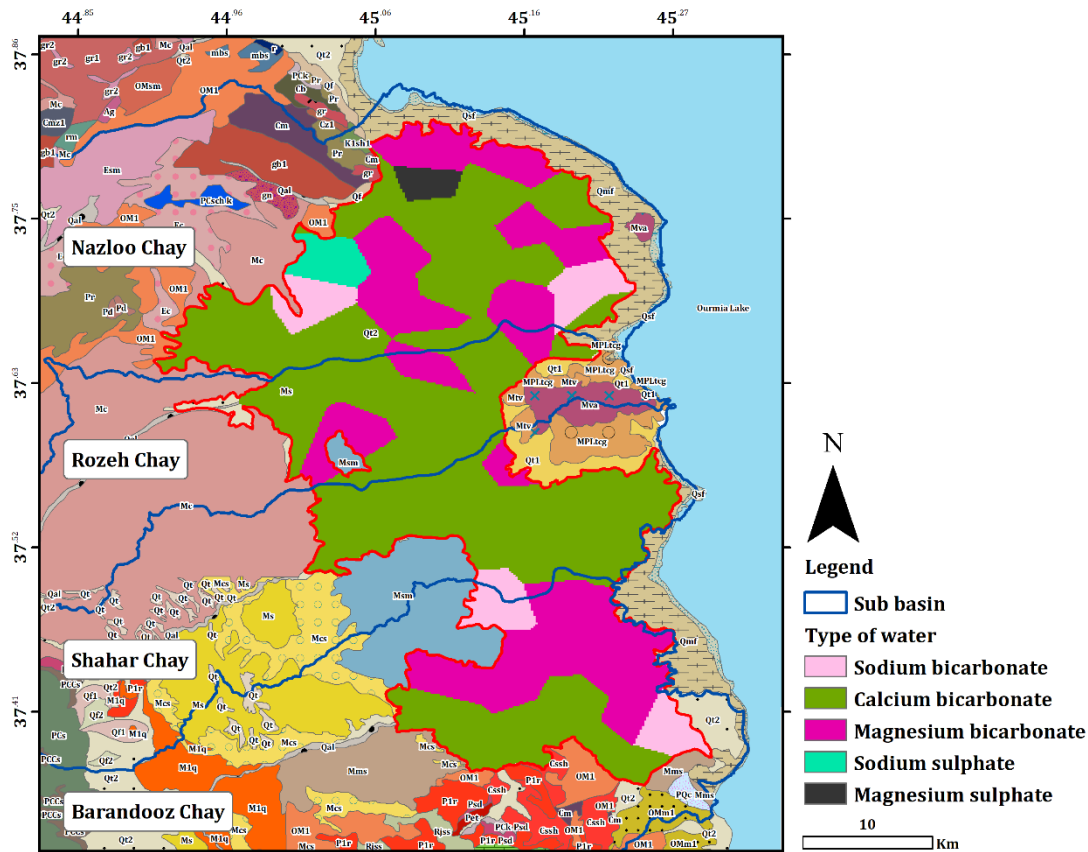


Fig. 18- Types of groundwater samples in sub-basins based on the Piper diagram
 شکل ۱۸ - تیپ آب نمونه‌های کیفی آب زیرزمینی در زیرحوضه‌های آبریز براساس نمودار پایپر

۳- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

در این تحقیق برای بررسی کیفیت شیمیایی آبخوان ارومیه از اطلاعات مربوط به مقادیر متوسط نتایج آنالیز شیمیایی ۱۵ سال آبی منتهی به سال آبی ۱۴۰۱-۱۴۰۰ مربوط به ۶۹ منبع انتخابی استفاده شد. در ابتدا نرمال بودن توزیع داده‌ها با استفاده از شاخص‌های کولموگورف-اسمیرنوف و شاپیرو-ویلک و همچنین هیستوگرام فراوانی داده‌ها و با استفاده از آماره‌های آماری چولگی، کشیدگی، میانه و میانگین بررسی شد که با توجه به نرمال نبودن توزیع داده‌ها از روش نرمال‌سازی لگاریتم برای نرمال‌سازی داده‌ها استفاده شد. در ادامه وجود احتمال داده پرت در مجموعه داده‌ای مورد استفاده از طریق بررسی سری زمانی داده‌های اندازه‌گیری شده و در نهایت رسم نمودار سمی‌وار یوگرام تجربی داده‌ها با استفاده از افزونه زمین‌آمار نرم‌افزار ArcGIS مورد بررسی قرار گرفت. استفاده از نسبت یونی $Na^+ / (Na^+ + Cl^-)$ نشان داد که در ۷۸٪ از محدوده آبخوان فرآیند تبادلات یونی مستقیم و در ۲۲٪ محدوده آبخوان نیز، تبادلات یونی معکوس در تعیین غلظت یون سدیم تأثیرگذار بوده‌اند.

نمودار هیدروشیمیایی چادها توسط چادها (Chadha, 1999) به منظور بررسی ارتباط تیپ و غلظت نمک‌ها در آب‌های طبیعی با زمین‌شناسی منطقه (Gopinath et al., 2006; Raghunath, 1982)، پیشنهاد شد این نمودار که در واقع صورت اصلاح شده نمودار پایپر است (Chae et al., 2007; Rafique et al., 2015; Rashid et al., 2019).

از طریق پلات نمودن اختلاف بین میلی‌اکی‌والان قلیایی‌های خاکی و فلزات قلیایی بر حسب درصد بر روی محور افقی و اختلاف بین میلی‌اکی‌والان آنیون‌های اسیدی ضعیف و آنیون‌های اسیدی قوی بر حسب درصد بر روی محور عمودی تهیه و ارتباط بین کاتیون‌ها و آنیون‌های آب‌های سطحی و زیرزمینی را نمایان می‌کند. در نمودارهای شکل ۱۹ نمودار چادها به تفکیک زیرحوضه‌های آبریز نشان داده شده است. با توجه به نمودارهای ارائه شده، در هر چهار زیرحوضه، تیپ آب بی‌کربنات کلسیم و بی‌کربنات منیزیم، تیپ غالب آب زیرزمینی است که در نتیجه تقابل آب و سنگ میزبان قرار حاصل شده است. همچنین، این نمودارها، عدم تأثیر دریاچه ارومیه را در ترکیب شیمیایی آبخوان ارومیه را نشان می‌دهند.

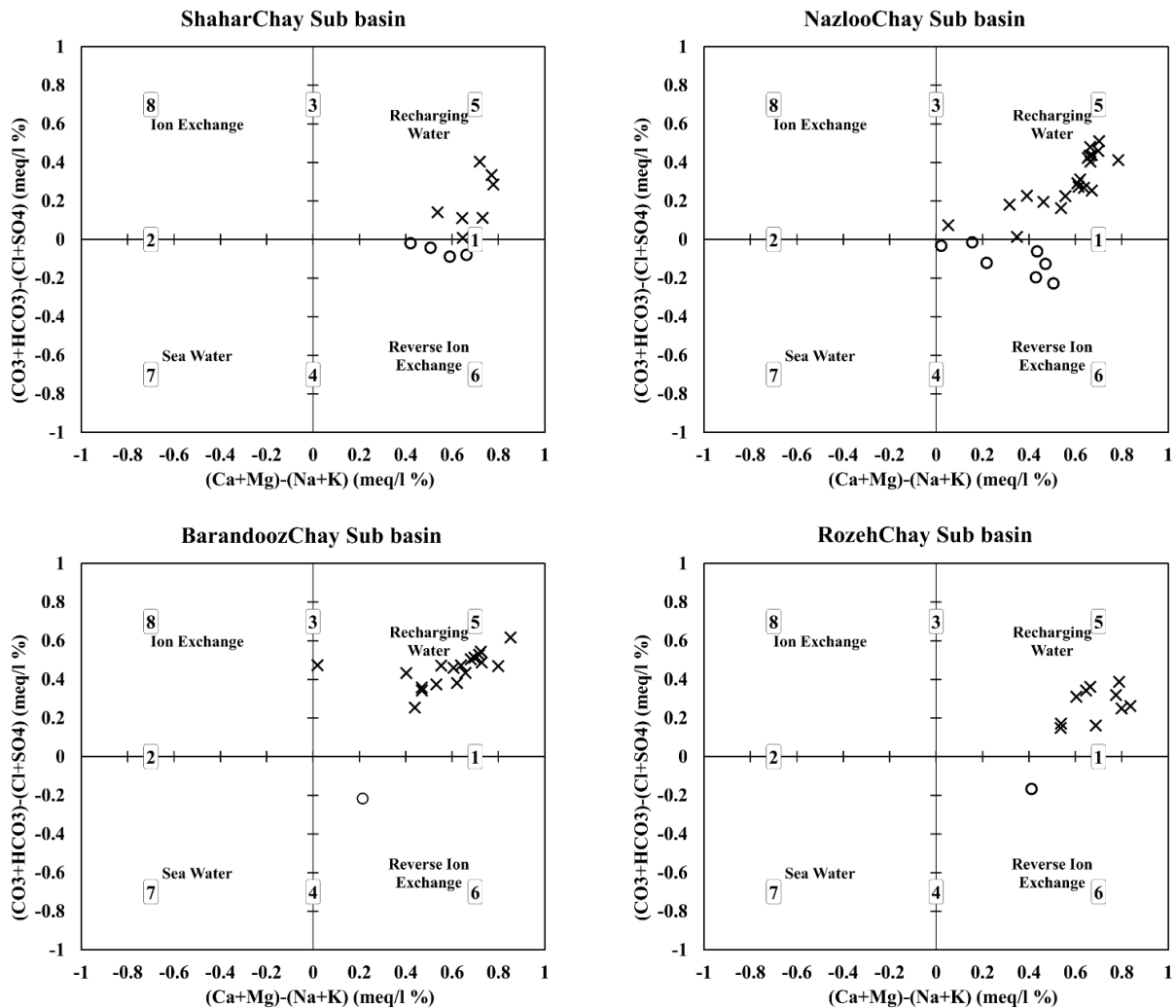


Fig. 19- Chadha diagrams of samples in sub-basins
 شکل ۱۹- نمودار چادها نمونه‌های کیفی در زیرحوضه‌های آبریز

نسبت یونی $Ca^{2+}/(HCO_3^- + SO_4^{2-})$ و نمودار چادها نیز مورد تأیید قرار گرفت. استفاده از نمودار دو متغیره یون کلر در برابر یون سولفات و همچنین همبستگی بالای یون سولفات با یون سدیم، نشان داد که سولفات دارای منشأ غیرطبیعی و عمدتاً ناشی از تأثیر کودهای کشاورزی و فاضلاب‌های جذبی بوده است. شاخص‌های اشباع حاصل از مدل‌سازی ژئوشیمیایی آبخوان، حاکی از محیط شیمیایی مناسب برای انحلال هالیت، اندریت و ژیبس (شاخص اشباع منفی) و رسوب‌گذاری دولومیت، کلسیت و آراگونیت (شاخص اشباع مثبت) است که اشباع بودن آب زیرزمینی از این یون‌ها در ارتباط با وجود سازندهای آهکی و دولومیتی مجاور آبخوان است. استفاده از نمودارهای پایپر و چادها نشان داد که تیپ بی‌کربنات کلسیم و منیزیم، غالب‌ترین تیپ آب بوده است.

نسبت یونی $Cl^-/Sum\ Anions$ حاکی از تأثیر واکنش‌های متقابل بین منابع آب زیرزمینی و مواد تشکیل دهنده آبخوان و تبادلات یونی بود که نوع واکنش با استفاده از نمودار گیبس، شاخص کلروآلکالین و نمودارهای ترکیبی مورد بررسی قرار گرفت که نتایج نشان داد که در تنها زیرحوضه شهرچایی نوع تبادلات یونی به دلیل وجود سد مخزنی شهرچایی، از نوع معکوس و در سایر زیرحوضه‌ها از نوع مستقیم است. نسبت یونی $Mg^{2+}/(Mg^{2+} + Ca^{2+})$ نشان داد که غلظت کلسیم و منیزیم تحت تأثیر سازندهای دولومیتی باروت، زاگون، لالون و میلا بوده است که این موضوع توسط نسبت یونی $(Mg^{2+} + Ca^{2+})/SO_4^{2-}$ نیز تأیید شد. استفاده از اندیس ریول نشان داد که پدیده نفوذ آب شور دریاچه تأثیری در تعیین کیفیت آبخوان نداشته که این موضوع توسط نسبت یونی

۴- مراجع

- Abdalla F (2016) Ionic ratios as tracers to assess seawater intrusion and to identify salinity sources in Jazan coastal aquifer, Saudi Arabia. *Arabian Journal of Geosciences* 9(40):1-12
- Amiri V and Berndtsson R (2020) Fluoride occurrence and human health risk from groundwater use at the west coast of Urmia Lake, Iran. *Arabian Journal of Geosciences* 13(18):1-23
- Annapoorna H and Janardhana M (2015) Assessment of groundwater quality for drinking purpose in rural areas surrounding a defunct copper mine. *Aquatic Procedia* 4:685-692
- Azizi F and Asghari Moghaddam A (2017) Evaluation of groundwater salinization and delineation of ion offspring in Malekan Plain coastal aquifer using Ionic Ratios. *Journal of Environmental Studies* 43(3):437-454 (In Persian)
- Azizi F, Asghari Moghaddam A, and Nazemi A (2019) Spatial variation of groundwater salinity and risk assessment of saltwater intrusion in Malekan Aquifer. *Iran-Water Resources Research* 15(1):32-44 (In Persian)
- Boosalik Z and Jafari H (2020) Using the geochemical and isotope techniques for identifying source of the groundwater salinity in Shahrood plain. *Iranian Water Researches Journal* 14(2):121-129 (In Persian)
- Bouwer H (2002) Artificial recharge of groundwater: Hydrogeology and engineering. *Hydrogeology Journal* 10(1):121-142
- Carol E, Kruse E, and Mas-Pla J (2009) Hydrochemical and isotopical evidence of ground water salinization processes on the coastal plain of Samborombón Bay, Argentina. *Journal of Hydrology* 365(3-4):335-345
- Chadha D (1999) A proposed new diagram for geochemical classification of natural waters and interpretation of chemical data. *Hydrogeology journal* 7(5):431-439
- Chae G-T, Yun S-T, Mayer B, Kim K-H, Kim S-Y, Kwon J-S, Kim K, and Koh Y-K (2007) Fluorine geochemistry in bedrock groundwater of South Korea. *Science of the total Environment* 385(1-3):272-283
- Delgado C, Pacheco J, Cabrera A, Batllori E, Orellana R, and Bautista F (2010) Quality of groundwater for irrigation in tropical karst environment: The case of Yucatan, Mexico. *Agricultural Water Management* 97(10):1423-1433
- Deutsch W J (2020) *Groundwater geochemistry: Fundamentals and applications to contamination*. CRC Press, Boca Raton, 232p
- Dowlati J, Lashgaripour G, and Hafezi Moghadas N (2014) Investigating the factors affecting the zahedan's aquifer hydrogeochemistry using factor analysis, saturation indices and composite diagrams' methods. *Journal of Water and soil (Agricultural Sciences and Technology)* 28(4):679-694
- Erbs Poulsen S, Romer Rasmussen K, Boie Christensen N, and Christensen S (2010) Evaluating the salinity distribution of a shallow coastal aquifer by vertical multielectrode profiling (Denmark). *Hydrogeology Journal* 18(1):161-171
- Esmaeili S, Barzegar R and Kazemian N (2018) The effective factors on the groundwater chemical quality of Qareh-Ziaeddin plain, West Azarbaijan province. *Scientific Quarterly Journal of Geosciences* 27(108):245-256 (In Persian)
- Fashae M and GHoochanian M (2022) Spatial evaluation of qualitative parameters of groundwater resources with the aim of its application in agriculture and drinking (Case study: Mehvalat-Feyzabad plain). *Water and Soil Management and Modelling* 2(2):28-44
- Fathabadi G, Rezaei K, Pirkharati Z, and Kakoui F (2020) Investigating the qualitative changes of groundwater in Quaternary sediments of Jovin plain using statistical and hydrochemical methods. *Quaternary Journal of Iran* 6(1):115-130 (In Persian)
- Fetter C W, Boving T, and Kremer D (2017) *Contaminant hydrogeology*. Waveland Press, 647p
- Gara Mahmoodlu M, Heshmatpour A, Jandaghi N, Zare A, and Mehrabi H (2018) Hydrogeochemical assessment of groundwater quality: Seyedan-Farooq Aquifer, Fars Province. *Iranian journal of Ecohydrology* 5(4):1241-1253 (In Persian)
- Garing C, Luquot L, Pezard P, and Gouze P (2013) Geochemical investigations of saltwater intrusion into the coastal carbonate aquifer of Mallorca, Spain. *Applied Geochemistry* 39:1-10
- Ghareh Mahmoodlu M, Heshmatpoor A, Jandaghi N, Zare A, and Mehrabi H (2019) Assessment of groundwater quality in Seydan-Farooq plain for irrigation and drinking purposes. *Environmental Sciences* 17(3):89-106 (In Persian)
- Gibbs R J (1970) Mechanisms controlling world water chemistry. *Science* 170(3962):1088-1090
- Gillani S, Shahzad F, Qayyum A, and Mehmood R (2013) A survey on security in vehicular ad hoc networks, pp. 59-74, Springer

- Gopinath G and Seralathan P (2006) Chemistry of groundwater in the laterite formations of the Muvattupuzha River Basin, Kerala. *Journal of Geological Society of India* (Online archive from Vol 1 to Vol 78) 68(4):705-714
- Gusikit R B, Dibal H U, and Haruna A I (2022) Origin of saline groundwater in parts of the middle Benue Trough Nigeria, pp. 104-104, Faculty of Science, Abubakar Tafawa Balewa University Bauchi.
- Hamid Z J and Khaledian M R (2017) Study of spatial and temporal variations in groundwater of Kerman Province to use in drip irrigation of pistachio. *Iranian Journal of Irrigation & Drainage* 11(5):810-821 (In Persian)
- Han D, Song X, Currell M J, Yang J, and Xiao G (2014) Chemical and isotopic constraints on evolution of groundwater salinization in the coastal plain aquifer of Laizhou Bay, China. *Journal of Hydrology* 508:12-27
- Hounslow A W (2018) *Water quality data: Analysis and interpretation*. CRC Press, p
- Howard K W and Mullings E (1996) Hydrochemical analysis of ground-water flow and saline incursion in the Clarendon Basin, Jamaica. *Groundwater* 34(5):801-810
- Jabal M S A, Abustan I, Rozaimy M R, and El Najar H (2015) Groundwater beneath the urban area of Khan Younis City, southern Gaza Strip (Palestine): Hydrochemistry and water quality. *Arabian Journal of Geosciences* 8(4):2203-2215
- Jafari H and Boosalik Z (2021) Using geochemical techniques to identify the origin of ions and processes controlling groundwater quality of Shahrood aquifer. *Researches in Earth Sciences* 11(4):181-196 (In Persian)
- Jankowski J, Shekarforoush S, and Acworth R (1998) Reverse ion-exchange in a deeply weathered porphyritic dacite fractured aquifer system. Yass, New South Wales, Australia, pp. 243-246
- Karkhaneh T, Sarikhani R, and Ghasemi A (2016) The statistical examination of Ionic Ratio and Saturation Indexes to investigate the origin of underground water resource salts from Delfan Plain at North-Lorestan. *Iranian Journal of Environmental Geology* 10(36):1-14 (In Persian)
- Kazakis N, Pavlou A, Vargemezis G N, Voudouris K S, Soulios G, Pliakas F K, and Tsokas G N (2016) Seawater intrusion mapping using electrical resistivity tomography and hydrochemical data. An application in the coastal area of eastern Thermaikos Gulf, Greece. *Science of the Total Environment* 543:373-387
- Keesari T, Sinha U K, Saha D, Dwivedi S, Shukla R R, Mohokar H, and Roy A (2021) Isotope and hydrochemical systematics of groundwater from a multi-tiered aquifer in the central parts of Indo-Gangetic Plains, India—Implications for groundwater sustainability and security. *Science of the Total Environment* 789:147860
- Khaleghi F (2021) Evaluation of drinking water quality in Hashrood Area using hydrochemical parameters with environmental approach. *Iranian Journal of Environmental Geology* 14(51):45-56 (In Persian)
- Khan S A, Muhammad S, Nazir S, and Shah F A (2020) Heavy metals bounded to particulate matter in the residential and industrial sites of Islamabad, Pakistan: implications for non-cancer and cancer risks. *Environmental Technology & Innovation* 19:100822
- Kim Y, Lee K-S, Koh D-C, Lee D-H, Lee S-G, Park W-B, Koh G-W, and Woo N-C (2003) Hydrogeochemical and isotopic evidence of groundwater salinization in a coastal aquifer: A case study in Jeju volcanic island, Korea. *Journal of Hydrology* 270(3-4):282-294
- Kohlhepp B, Lehmann R, Seeber P, Küsel K, Trumbore S E, and Totsche K U (2017) Aquifer configuration and geostructural links control the groundwater quality in thin-bedded carbonate-siliciclastic alternations of the Hainich CZE, central Germany. *Hydrology and Earth System Sciences* 21(12):6091-6116
- Kumar K A, Priju C, and Prasad N N (2015) Study on saline water intrusion into the shallow coastal aquifers of Periyar River Basin, Kerala using hydrochemical and electrical resistivity methods. *Aquatic Procedia* 4:32-40
- Mahanta N, Mishra I, Hatui A, Mahanta P, Sahoo H, and Goswami S (2020) Geochemical appraisal of groundwater qualities and its uses in and around Maneswar Block of Sambalpur District, Odisha, India. *Environmental Earth Sciences* 79:1-13
- Marie A and Vengosh A (2001) Sources of salinity in ground water from Jericho area, Jordan Valley. *Groundwater* 39(2):240-248
- Mazor E (1990) *Applied chemical and isotopic groundwater hydrology*. Milton Keynes (Open University Press)
- Mirzavand M, Sadeghi S, and Bagheri R (2020) Groundwater and soil salinization and geochemical evolution of Femenin-Ghahavand plain, Iran. *Environmental Science and Pollution Research* 27:43056-43066
- Nabvi M H (1976) *Introduction to the Geology of Iran*. Geological Organization of Iran, 109p (In Persian)

- Nadiri A A, Aghdam F S, Khatibi R, and Moghaddam A A (2018) The problem of identifying arsenic anomalies in the basin of Sahand dam through risk-based 'soft modelling'. *Science of the Total Environment* 613:693-706
- Obiefuna G I and Orazulike D M (2011) The hydrochemical characteristics and evolution of groundwater in semiarid Yola Area, Northeast, Nigeria. *Research Journal of Environmental and Earth Sciences* 3(4):400-416
- Paine J G (2003) Determining salinization extent, identifying salinity sources, and estimating chloride mass using surface, borehole, and airborne electromagnetic induction methods. *Water Resources Research* 39(3)
- Parkhurst D L and Appelo C A J (2013) Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3. 497p
- Paul R, Brindha K, Gowrisankar G, Tan M L, and Singh M K (2019) Identification of hydrogeochemical processes controlling groundwater quality in Tripura, Northeast India using evaluation indices, GIS, and multivariate statistical methods. *Environmental Earth Sciences* 78:1-16
- Piper A M (1944) A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses. *Eos, Transactions American Geophysical Union* 25(6):914-928
- Rafique T, Naseem S, Ozsvath D, Hussain R, Bhanger M I, and Usmani T H (2015) Geochemical controls of high fluoride groundwater in Umakot sub-district, Thar Desert, Pakistan. *Science of the Total Environment* 530:271-278
- Raghunath H M (1982) *Grounwater*. Wiley, New Delhi, 456p
- Rajmohan N and Elango L (2004) Identification and evolution of hydrogeochemical processes in the groundwater environment in an area of the Palar and Cheyyar River Basins, Southern India. *Environmental Geology* 46(1):47-61
- Rao N S, Dinakar A and Kumari B K (2021) Appraisal of vulnerable zones of non-cancer-causing health risks associated with exposure of nitrate and fluoride in groundwater from a rural part of India. *Environmental Research* 202:111674
- Rashid A, Khattak S A, Ali L, Zaib M, Jehan S, Ayub M, and Ullah S (2019) Geochemical profile and source identification of surface and groundwater pollution of District Chitral, Northern Pakistan. *Microchemical Journal* 145:1058-1065
- Ravikumar P and Somashekar R (2017) Principal component analysis and hydrochemical facies characterization to evaluate groundwater quality in Varahi river basin, Karnataka state, India. *Applied Water Science* 7(2):745-755
- Revelle R (1941) Criteria for recognition of the sea water in ground-waters. *Eos, Transactions American Geophysical Union* 22(3):593-597
- Romanova A, Porowski A, Zielski T, and Danciewicz A (2021) Origin and evolution of chemical composition of mineral waters of Szczawno-Zdrój inferred from long-term variation of ionic ratios, Sudetes Mts.(SW Poland). *Environmental Earth Sciences* 80(10):1-17
- Saeedi Razavi B and Soleymani R (2019) Investigation of hydrochemistry characteristics and origin of ions in Ajabshir Plain Coastal Aquifer using Ionic Ratios and Factor Analysis. *Hydrogeology* 4(1):97-110 (In Persian)
- Safarbeiranvnd M, Amanipoor H, Battaleb-Looie S, Ghanemi K, and Ebrahimi B (2019) Hydrogeochemical Evaluation of Groundwater in Lorestan Central Plain. *Water Resources Engineering* 12(40):51-60 (In Persian)
- Sami K (1992) Recharge mechanisms and geochemical processes in a semi-arid sedimentary basin, Eastern Cape, South Africa. *Journal of Hydrology* 139(1-4):27-48
- Saunders J A and Toran L E (1994) Evidence for dedolomitization and mixing in Paleozoic carbonates near Oak Ridge, Tennessee. *Groundwater* 32(2):207-214
- Schoeller H (1962) *Les eaux souterraines* Massio et Cie. Paris, France
- Shuster E T and White W B (1971) Seasonal fluctuations in the chemistry of lime-stone springs: A possible means for characterizing carbonate aquifers. *Journal of Hydrology* 14(2):93-128
- Singh G, Rishi M S, Herojeet R, Kaur L, and Sharma K (2020) Evaluation of groundwater quality and human health risks from fluoride and nitrate in semi-arid region of northern India. *Environmental Geochemistry and Health* 42(7):1833-1862
- Ślósarczyk K, Jakóbczyk-Karpierz S, and Witkowski A J (2022) Identification of water contamination sources using hydrochemical and isotopic studies the Kozłowa Góra Reservoir Catchment Area (Southern Poland). *Water* 14(6):846
- Subyani A M (2005) Hydrochemical identification and salinity problem of ground-water in Wadi Yalamlam basin, Western Saudi Arabia. *Journal of Arid Environments* 60(1):53-66
- Wang M, Gui H, Hu R, Zhao H, Li J, Yu H, and Fang H (2019) Hydrogeochemical characteristics and water

quality evaluation of carboniferous Taiyuan formation limestone water in Sulin Mining Area in Northern Anhui, China. International Journal of Environmental Research and Public Health 16(14):2512

Wei H, Liang X, Liu S, Liu M, and Xiao C (2020) Hydrochemical evolution of groundwater in Dehui, China. Water 12(12):3378