

بررسی هیدروژئوشیمی منابع آب زیرزمینی دشت بستان آباد با استفاده از روش‌های آماری چندمتغیره

شهلا سلطانی^۱، اصغر اصغری مقدم^{۲*}

۱. دانشجوی دکتری هیدروژئولوژی، دانشکده علوم طبیعی، دانشگاه تبریز، تبریز

۲. استاد گروه علوم زمین، دانشکده علوم طبیعی، دانشگاه تبریز، تبریز

(تاریخ دریافت ۱۴۰۰/۰۲/۱۵؛ تاریخ تصویب ۱۴۰۰/۰۴/۲۴)

چکیده

کاهش منابع آب سطحی در دشت بستان آباد و بهره‌برداری بیش از حد از منابع آب زیرزمینی، باعث افت شدید سطح آب زیرزمینی و در نتیجه، کاهش کیفیت آن شده است. هدف این تحقیق، بررسی غلظت عناصر اصلی، فرعی و عناصر کمیاب در منابع آب زیرزمینی دشت بستان آباد با روش‌های آماری است. بنابراین، برای انجام این بررسی، ۳۳ نمونه برای آنالیز شیمیایی یون‌های اصلی و فرعی و شبه‌فلز و فلزات سنگین از چشمه و چاه‌های منطقه جمع‌آوری شد. پارامترهای فیزیکوشیمیایی نمونه‌ها با استفاده از روش‌های آماری چندمتغیره مانند تجزیه و تحلیل خوشه‌ای، تجزیه و تحلیل تشخیصی و همچنین، ضریب همبستگی پیرسون بررسی شد. با استفاده از تجزیه و تحلیل خوشه‌ای مشخص شد که نمونه‌ها در دو خوشه واقع شده‌اند؛ خوشه ۱ متعلق به نمونه‌های برداشتی از شرق و شمال منطقه مطالعه شده است که تحت تأثیر سازندهای تبخیری میوسن منطقه هستند، در حالی که خوشه ۲ بیشتر متأثر از توف‌های آبرفتی کوه آتشفشانی سهند هستند. پارامترهای Na، Mg، NO₃، PO₄ و SiO₂ در ۵ گام به عنوان مناسب‌ترین پارامتر برای پیش‌بینی خوشه‌بندی تعیین شدند. افزایش شوری در افزایش تحرک و انتشار منگنز مؤثر خواهد بود. ارتباط متقابل کلسیم، آرسنیک و آهن نشان داد جذب آرسنیک به سطح هیدروکسید آهن در حضور کلسیم افزایش می‌یابد. ارتباط بین آهن و منگنز به دلیل حساسیت مشترک به تغییر در پتانسیل اکسایش-کاهش، ویژگی‌های ژئوشیمیایی مشابه و همچنین، حضور هم‌زمان هیدروکسی-اکسیدهای آهن و منگنز در لایه فوقانی خاک قوی خواهد بود.

کلیدواژگان: بستان آباد، تجزیه و تحلیل خوشه‌ای، تجزیه و تحلیل تشخیصی، ضریب همبستگی پیرسون، هیدروژئوشیمی.

مقدمه

تداوم حیات به منابع آبی وابسته است، به گونه‌ای که آب باید به عنوان یک منبع کافی، ایمن و قابل دسترس در اختیار همگان قرار گیرد [۱]. بنابراین، سلامت انسان، توسعه اقتصادی-اجتماعی و عملکرد اکوسیستم به پایداری منابع آبی گره خورده است [۲ و ۳].

بهره‌برداری بی‌رویه از منابع آب سطحی موجب کاهش و آلودگی این منبع آبی شده است [۴]. همین دلیل موجب برداشت مضاعف از منابع آب زیرزمینی شده است تا جایی که برون‌زد فشاری که این منبع آب شیرین تحمل می‌کند با خشک شدن چشمه‌ها و قنات‌ها، افت سطح آب در چاه‌ها و آلودگی گوناگون شیمیایی و بیولوژیکی قابل مشاهده است. آسیبی که این‌گونه به منابع آبی وارد می‌شود، در نهایت پایداری و تجدیدپذیری آنها را با بحران روبه‌رو می‌سازد.

اهمیت آب‌های زیرزمینی در مناطق خشک و نیمه‌خشک مانند مناطق شمال غرب ایران به دلیل کمبود منابع آب سطحی بیشتر از سایر مناطق است. از طرفی، خطر شوری نیز در مخازن آب زیرزمینی این نواحی در سال‌های اخیر به دلیل برداشت زیاد و بارندگی کم مشاهده شده است [۴ و ۵]. در آبخوان‌های هموژن با عمیق‌تر شدن سطح آب زیرزمینی و استفاده بیش از حد از منابع آب زیرزمینی شیرین، کیفیت کلی آب زیرزمینی کاهش می‌یابد. همین موضوع سبب می‌شود که بررسی کیفیت آب‌های زیرزمینی و حفاظت از آن همانند کمیت مهم تلقی شود.

ترکیب شیمیایی آب زیرزمینی نمایی از کیفیت آن است [۶] که به عوامل مختلفی همچون شرایط آب‌وهوایی، میزان تبخیر و تعرق، جنس و قابلیت انحلال سنگ‌های حوضه آبریز و آبخوان، تعویض یونی و اختلاط آب‌های زیرزمینی در مسیر جریان، فعالیت‌های انسانی و ورود کودها و سموم دفع آفات بستگی دارد [۴، ۵ و ۷]. بررسی‌های هیدروژئوشیمیایی به همراه فلزات و شبه‌فلزات سنگین به دلیل سمیت آنها برای تشخیص منشأ ترکیب شیمیایی، کمک به مدیریت صحیح و بهره‌برداری بهتر از منابع آب زیرزمینی ضرورت دارد [۸ و ۹]. تا کنون تجزیه و تحلیل هیدروژئوشیمیایی به کمک روش‌های مختلفی صورت گرفته است. نمودارهای توصیفی مانند پایپر، گیبیس و ترکیبی یکی از این روش‌ها است، اما به دلیل عدم حضور برخی پارامترهای شیمیایی و غیرشیمیایی مانند نیترات، سیلیس، آرسنیک، فلوئور، دما و گرانش در آنها کاربرد فراگیری ندارند [۱۰]. از طرفی، به دلیل

پيچیدگی‌های زمین‌شناسی و هیدروژئولوژیکی نمی‌توان به طور مستقیم با روش‌های گرافیکی قاعده این فرایندها را آشکار کرد [۱۱]. به‌کارگیری روش‌های آماری چندمتغیره می‌تواند راه حلی باشد تا این موانع را رفع کرد. تفسیر فرایندهای هیدروژئوشیمیایی براساس عوامل خاص یا چندگانه، آشکار کردن روابط پنهان بین متغیرها و ساده‌سازی مجموعه داده‌ها از مزیت‌های اصلی روش‌های آماری چندمتغیره در تجزیه و تحلیل هیدروژئوشیمیایی است [۱۲]. روش‌هایی مانند تجزیه و تحلیل خوشه‌ای (CA)، تجزیه و تحلیل تشخیصی (DA) و همبستگی پیرسون^۳ از جمله روش‌های آماری چندمتغیره هستند که در مطالعه کیفیت آب‌های زیرزمینی مورد توجه قرار گرفته‌اند. تجزیه و تحلیل همبستگی به عنوان آمار دومتغیره برای تعیین روابط متقابل و قدرت ارتباط بین جفت متغیرها از طریق محاسبه ضریب همبستگی خطی پیرسون انجام می‌شود [۵]. تجزیه و تحلیل خوشه‌ای براساس دسته‌بندی داده‌ها با توجه به معیارهای از پیش تعیین شده قابل اجرا است. در این روش داده‌ها در خوشه‌هایی قرار می‌گیرند که نشان‌دهنده همگنی درونی (درون‌خوشه‌ای) و ناهمگنی بیرونی (بین خوشه‌ای) است [۱۳]. تجزیه و تحلیل تشخیصی پرکاربردترین روش آماری چندمتغیره است که ایده اصلی آن، خلاصه کردن قاعده منظم داده‌ها و سپس، ایجاد تابع تشخیصی برای طبقه‌بندی کردن داده‌های جدید به گروه‌های مختلف است. DA اجازه می‌دهد که تفاوت بین گروه‌ها (خوشه‌ها) به طور هم‌زمان با توجه به چندین متغیر پیش‌بینی‌کننده پارامترهای کیفیت آب مطالعه شود. بنابراین، تجزیه و تحلیل تشخیصی به طور کلی برای دو منظور کاربرد دارد: هدف اول، توصیف جدایش گروه در هر تابع خطی چندمتغیره که برای توصیف تفاوت بین گروه‌ها و شناسایی سهم نسبی همه متغیرها به جدایش گروه‌ها استفاده می‌شود. هدف دیگر، پیش‌بینی یا تخصیص مشاهدات جدید به گروه‌ها در هر تابع خطی یا درجه دوم برای اختصاص یک مشاهده به یکی از گروه‌ها استفاده می‌شود [۱۴ و ۱۵]. پاناگوپولوس و همکاران (۲۰۱۶) برای متمایز کردن نمونه‌های آب زیرزمینی و قرار دادن آنها در گروه‌های مشترکی که از واحد هیدروژئولوژیکی نمونه‌برداری شده‌اند از CA و DA بهره گرفتند [۱۶]. در این

1. Cluster Analysis
2. Discriminant Analysis
3. Pearson Correlation

گوناگون از آب زیرزمینی تمرکز بر کیفیت آن ضرورت می‌یابد. بنابراین، در این مطالعه تصمیم بر آن است که فرایندها و عوامل کنترل‌کننده و تأثیرگذار بر ترکیب شیمیایی، ارتباط بین عناصر، منابع با پتانسیل آزادسازی عناصر اصلی، فرعی و کمیاب و الگوی مکانی ژئوشیمی آب‌های زیرزمینی شناسایی شود. برای نیل به این اهداف از روش‌های آماری چندمتغیره مانند همبستگی پیرسون، تجزیه و تحلیل خوشه‌ای و تشخیصی استفاده شد.

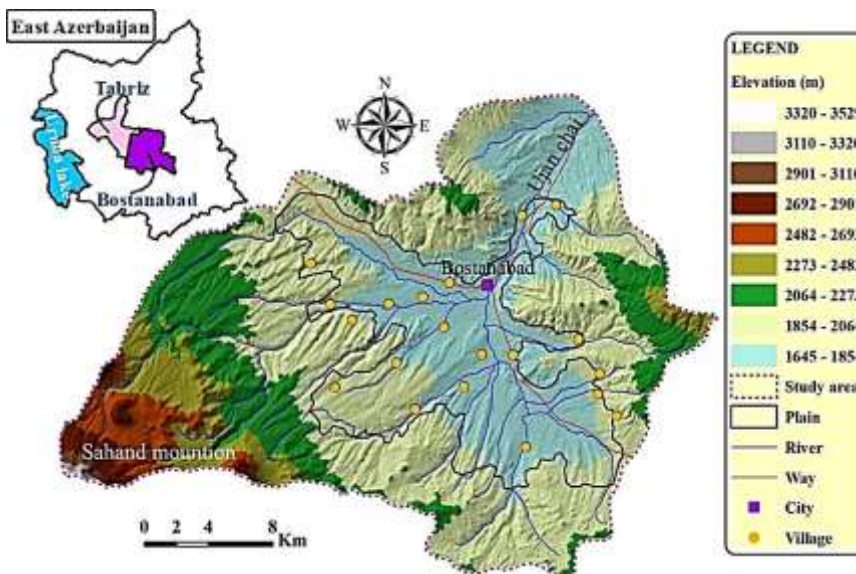
منطقه مطالعه شده

دشت بستان آباد با وسعتی حدود ۱۸۸ کیلومتر مربع در شمال غرب ایران در استان آذربایجان شرقی به فاصله ۴۵ کیلومتری جنوب شرقی شهرستان تبریز قرار دارد. حوضه آبریز این دشت قسمتی از حوضه آبریز دریاچه ارومیه است که از شمال به محدوده کردکندی، از جنوب غرب به دامنه‌های کوه سهند، از شرق به محدوده مطالعاتی سراب و از غرب به محدوده مطالعاتی تبریز محدود می‌شود (شکل ۱). رودخانه اوجان‌چای مهم‌ترین منبع آب سطحی در حوضه آبریز است که از غرب محدوده (ارتفاعات بیوک داغ) سرچشمه می‌گیرد و با جریان در امتداد غرب به شرق و دریافت شاخه‌های فرعی مانند صبری‌چای و اسب‌آبادچای از شهر بستان‌آباد عبور می‌کند و در نهایت، به آجی‌چای می‌پیوندد. پست‌ترین نقطه ارتفاعی حوضه آبریز در قسمت شمال منطقه با ارتفاع ۱۸۰۰ متر از سطح دریا و بلندترین نقطه ارتفاعی در بخش جنوب غرب منطقه (ارتفاعات بیوک داغ) و با ارتفاع بیش از ۳۵۰۰ متری از سطح دریا واقع شده است (شکل ۱).

این منطقه از نظر اقلیمی جزء مناطق خشک سرد محسوب می‌شود. با توجه به آمار پانزده‌ساله (۱۳۸۱-۱۳۹۶) ایستگاه تبخیرسنجی قوری‌گل میزان متوسط رطوبت سالانه در منطقه ۶۸ درصد و گرم‌ترین و سردترین ماه‌های سال به ترتیب مردادماه و بهمن‌ماه با دمای متوسط ۲۰/۱ و ۵/۱- درجه سانتی‌گراد هستند. میزان متوسط سالانه ریزش‌های جوی ایستگاه باران‌سنجی بستان‌آباد برابر ۲۵۶/۳ میلی‌متر در سال طی بازه زمانی ۴۵ ساله (۱۳۵۱-۱۳۹۶) گزارش شده که بیشترین مقدار مربوط به اردیبهشت و کمترین مقدار در مردادماه است.

روش با تجزیه و تحلیل خوشه‌ای یون‌های اصلی به طبقه‌بندی نمونه‌ها در واحدهای هیدروژئولوژیکی مربوطه پرداختند که نمونه‌ها در دو خوشه متفاوت واحد لاوا و آبخوان پیروکلاستیک-ایگنمبریت جای گرفتند. در مرحله دوم توابع متمایزکننده گروه‌ها از یکدیگر و متغیرهای بسیار مهمی که ترکیب هیدروشیمیایی آبخوان را تعریف می‌کند، به کمک DA ارائه شد. چن و همکاران (۲۰۱۸) از روش‌هایی مانند CA و DA برای شناسایی عوامل کنترل‌کننده تغییرات منبع تأثیرگذار بر هیدروشیمی و کیفیت آب زیرزمینی در جنوب چین استفاده کردند که نمونه‌های مربوط به ۱۲ سال پیش در دو گروه قرار گرفتند و تغییرات سالیانه کیفیت آب را در محل‌های نمونه‌برداری نشان دادند که به کمک DA مشخص شد پارامترهای کلیت کل، یون‌های کلراید و سولفات عامل تغییرات زمانی هستند [۴]. یانگ و همکاران (۲۰۲۰) برای بررسی الگوهای مکانی و زمانی و عوامل کنترل‌کننده ژئوشیمی آب‌های زیرزمینی در چین از روش تجزیه و تحلیل خوشه‌ای توسعه‌یافته استفاده کردند که بر اساس توزیع فضایی هفت خوشه به دست آمده دشت مطالعه شده به چهار منطقه ژئوشیمیایی یعنی مناطق تغذیه، انتقال، عبور جریان و تخلیه-اختلاط تفکیک شد [۱۷]. الومالائی و همکاران (۲۰۲۰) در مطالعه‌ای در جنوب آفریقا با استفاده از همبستگی پیرسون دریافتند که شیمی آب‌های زیرزمینی توسط فعالیت‌های طبیعی و انسانی کنترل می‌شود و چاه‌های نمونه‌برداری در سه گروه متفاوت حاصل از CA دسته‌بندی شدند [۶]. ژانگ و همکاران (۲۰۲۰) در مطالعه‌ای در چین با استفاده از همبستگی پیرسون دریافتند که فرایندهای تبخیر، هوازگی کانی‌ها، تعویض یونی و فعالیت‌های انسانی بر شیمی آب منطقه تأثیرگذار بوده‌اند [۱۸]. لیو و همکاران (۲۰۲۱) برای درک الگوهای زمانی و مکانی ژئوشیمی آب زیرزمینی در سه مجموعه داده جمع‌آوری شده از سه منطقه متعلق به چین از CA استفاده کردند [۱۹].

دشت بستان‌آباد در شمال غرب ایران و از نظر اقلیمی در منطقه خشکی قرار دارد. خشک شدن تالاب‌ها و دریاچه‌ها و سایر منابع آب سطحی در منطقه نشان می‌دهد آب‌های سطحی برای مصرف عمومی در دسترس نیست و برای هر نوع مصارف خانگی، صنعتی و کشاورزی با شدت بیشتری به آب زیرزمینی روی آورده شده است که افت شدید سطح آب زیرزمینی گواه این مسئله است. با توجه به بهره‌برداری‌های



شکل ۱. نقشه موقعیت جغرافیایی، ارتفاع رقومی و سیستم زهکشی حوضه آبریز دشت بستان آباد

زمین‌شناسی و هیدروژئولوژی منطقه مطالعاتی

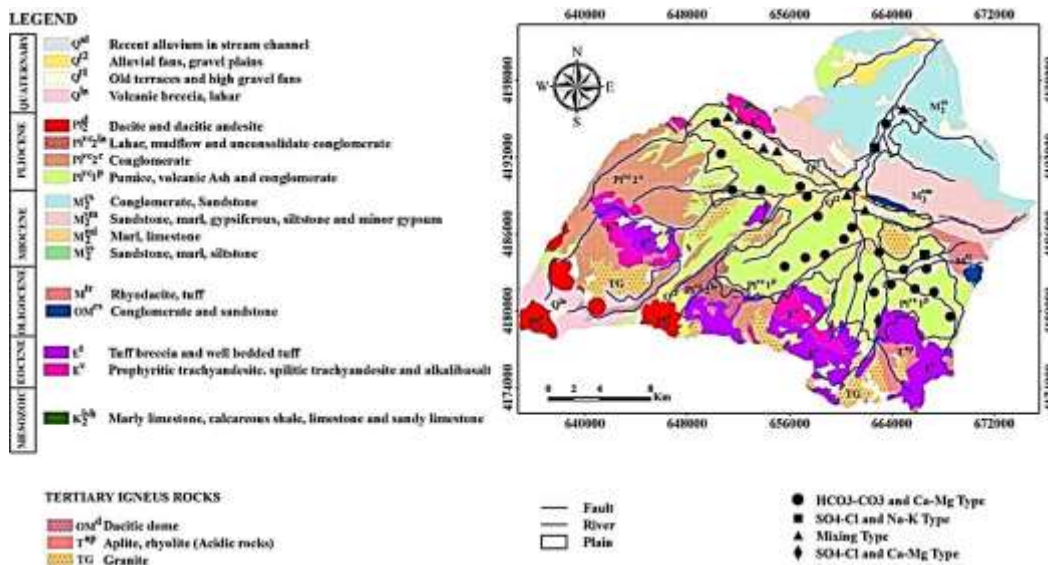
بارزترین پدیده زمین‌ساختی در محدوده بستان‌آباد، گسل تبریز است که در شمال دشت قابل رؤیت است. گسل تبریز با گذر از قوری‌گل و بستان‌آباد در امتداد شمال‌غرب- جنوب شرق نمود دارد. فروافتادگی بستان‌آباد و قوری‌گل بر اثر عملکرد این گسل است [۲۰]. گسل تبریز یکی از پدیده‌های مهم تکتونیکی در اوایل دونین است که احتمال ارتباط فوران آتش‌فشانی سهند با این گسل وجود دارد [۲۰ و ۲۱]. آتش‌فشان سهند در بخش جنوب غربی محدوده قرار دارد و آغاز پیدایش آن به میوسن میانی باز می‌گردد. این آتش‌فشان به صورت مخروط ناقص است و نوعی از آتش‌فشان‌های خشکی است که حوضه رسوبی دریاچه لب‌شور اطراف آتش‌فشان سهند را احاطه داشته است. دیگر پدیده تکتونیکی مهم در منطقه نفوذ توده‌های گرانیتی و مونزوگرانیتی است که در الیگوسن ناحیه را تحت تأثیر قرار داده است. شکل ۲ نقشه زمین‌شناسی منطقه مطالعاتی را نشان می‌دهد. در محدوده مطالعاتی قدیمی‌ترین سنگ‌ها در بخش غربی حوضه آبریز به سن مزوزوئیک با جنس آهک مارنی، شیل آهکی، آهک و ماسه آهکی رخنمون دارد. سنگ‌های آذرین ترشیاری به جنس گرانیت، آپلیت و ریولیت در جنوب و سنگ‌های داسیت در شرق حوضه آبریز نمایان است. نیمه جنوبی حوضه آبریز غالباً با سنگ‌های متعلق به دوران پلیوسن و ائوسن و بخش عمده‌ای از نیمه شمالی حوضه آبریز با سنگ‌های میوسن احاطه شده است. جدیدترین سنگ‌ها به کواترنری تعلق دارد و برش‌های آتش‌فشانی، لاهار، مخروط‌افکنه‌های

قدیمی، گراول، رسوبات آبرفتی و مسیل‌های رودخانه‌ای را در بر می‌گیرد. در کواترنری آخرین مراحل فعالیت آتش‌فشانی سهند روی داده است و جریان‌های برشی داغ حاوی قطعات زاویه‌دار داسیتی در جنوب غرب محدوده از آتش‌فشان خارج شده و روی گدازه‌ها و تهنشست‌های آذرآواری قرار گرفته است. در همین مقطع زمانی، در بخش جنوب غربی بستان‌آباد و در مجاورت کوه سهند، توفه‌هایی قرار گرفته‌اند که بیشتر از جنس آذرین و آندزیت- تراکیت هستند که باندهایی از کنگلومرای سست در بین آنها جای گرفته است. این آبرفت‌ها در ارتفاعات واقع شده‌اند و بیشتر روزهای سال از برف پوشیده هستند که آب حاصل از ذوب برف‌ها به لایه‌های نفوذپذیر راه پیدا کرده و سفره‌های آبدار را سبب شده است.

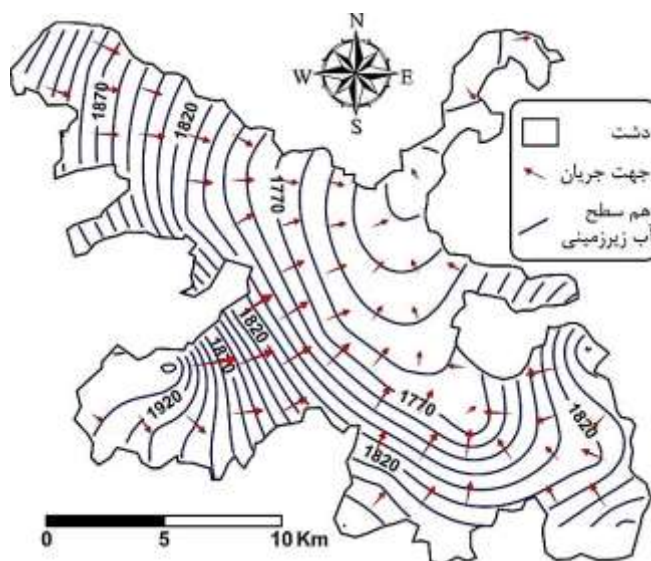
در دشت بستان‌آباد، توفه‌ها و اجزای آذرآواری بیشترین گسترش را در سطح دشت به خود اختصاص داده‌اند. بیشترین ضخامت رسوبات آبرفتی در دامنه ارتفاعات مرزهای جنوبی و غربی است که در راستای شمال شرق دشت منطبق بر محور رودخانه اوجان‌چای ضخامت لایه آبرفتی به تدریج کاهش می‌یابد. مخزن آب زیرزمینی در درون نهشته‌های آبرفتی، خاکسترهای آتش‌فشانی و اجزای آذرآواری است. این اجزای آتش‌فشانی بیشتر توف و در غالب موارد در حد ماسه ریز گاهی همراه با لای است. در دشت بستان‌آباد فقط یک آبخوان و از نوع آزاد وجود دارد که سنگ کف آبخوان بیشتر از جنس مارن و رس است [۲۰]. بیشترین قابلیت انتقال آبخوان ۷۵۰ متر بر روز است که در محل تقاطع دو رودخانه

به‌خصوص در دامنه جنوب غربی دشت بیشتر است و به تدریج در بخش‌های میانی دشت به دلیل وفور چاه‌های بهره‌برداری از میزان شیب کاسته می‌شود (شکل ۳).

اوجان چای و صبری چای است در حالی که کمترین مقدار آن (۲۵۰ متر بر روز) مربوط به مرزهای جنوبی آبخوان است. جهت جریان آب زیرزمینی از سمت جنوب غرب به سمت شمال است و شیب آب زیرزمینی در حواشی دشت



شکل ۲. نقشه زمین‌شناسی محدوده بستان آباد



شکل ۳. منحنی هم‌تراز و جهت جریان آب زیرزمینی

فلزات سنگین انتخاب شدند که برای جلوگیری از رسوب فلزات سنگین به هر نمونه حدود ۲ میلی‌لیتر اسید نیتریک ۶۵ درصد افزوده شد. کاغذ صافی با اندازه منافذ ۲۰-۲۵ میکرومتر فیلتراسیون برای نمونه‌های دارای کدورت استفاده شد. اسیدپته و هدایت الکتریکی در محل نمونه‌برداری سنجیده شد. عناصری مانند کلسیم، منیزیم، کلراید، کربنات و بی‌کربنات به وسیله تیتراسیون؛ سدیم و پتاسیم به وسیله

نمونه‌برداری و آنالیز

به منظور ارزیابی کیفیت منابع آب زیرزمینی، ۳۳ نمونه از منابع آب زیرزمینی دشت بستان آباد در شهریورماه ۱۳۹۸ جمع‌آوری شد. موقعیت نقاط نمونه‌برداری در شکل ۲ نشان داده شده است. نمونه‌ها برای اندازه‌گیری شبه‌فلزات و فلزات سنگین و عناصر فرعی- اصلی به صورت جداگانه در دو بطری پلی‌اتیلن تهیه شدند. از کل نمونه‌ها ۲۰ نمونه برای بررسی

می‌رساند. این افزایش متناسب با فاصله مربع اقلیدسی بین مراکز خوشه است [۲۸].

تجزیه و تحلیل تشخیصی (DA)

تجزیه و تحلیل تشخیصی برای دسته‌بندی متغیرهای مستقل براساس متغیرهای وابسته مفید است و برای پیش‌بینی حضور یک نمونه در یک گروه خاص استفاده می‌شود. DA یک تابع خطی از متغیرها است که معمولاً با انتخاب روش‌هایی مانند حالت استاندارد و گام‌به‌گام پیش می‌رود [۲۹]. در این مطالعه DA با حالت گام‌به‌گام در مجموعه داده‌های کیفی آب به کار گرفته شد. در حالت گام‌به‌گام، تمامی متغیرها به عنوان ترکیب خطی متغیرهای مستقل به معادله وارد می‌شوند که بین گروه‌ها از نظر درجه اهمیت آنها در تعیین مقدار وابسته تفاوت قائل می‌شوند [۳۰]. اعتبارسنجی متقابل از طریق طبقه‌بندی یک‌طرفه به دست می‌آید. این روش که تکنیک جک‌نایف نامیده می‌شود، معادلات تشخیصی را از تمام موارد به‌جز یکی از آنها محاسبه می‌کند و آنها را برای پیش‌بینی عضویت آن یک مورد استفاده می‌کند. از آنجا که این روش برای هر مورد تکرار می‌شود تخمین‌های بی‌طرفانه‌تری به دست می‌آید و به حداقل رساندن طبقه‌بندی نادرست را تضمین می‌کند. درصد کلی تقسیم‌بندی‌های موفقیت‌آمیز، اعتبار مدل را نشان می‌دهد [۱۶]. به طور کلی، DA از داده‌های خام استفاده می‌کند و استانداردسازی داده‌ها ضروری نیست [۳۱].

تجزیه و تحلیل واریانس یک‌طرفه (ANOVA)

ANOVA یک روش آماری توصیفی و استنباطی است که با استفاده از رابطه خطی بین متغیرها می‌تواند تفاوت معنادار بین متغیرهای مستقل را نشان دهد. ANOVA یک ویژگی کمی (متغیر وابسته) را در دو یا چند گروه (متغیرهای فاکتور یا مستقل) مقایسه می‌کند. فرضیاتی که ANOVA با آنها در ارتباط است شامل مشاهدات بین و درون نمونه‌ها تصادفی و مستقل هستند، همگنی واریانس وجود دارد، مشاهدات در هر گروه به طور نرمال توزیع شده‌اند و داده مفقودی وجود ندارد. ANOVA میانگین بیش از دو جمعیت را مقایسه می‌کند و تأثیرات اصلی و متقابل طبقه‌بندی یا متغیرهای مستقل بر یک متغیر وابسته را آشکار می‌سازد [۲۸].

تجزیه و تحلیل آماری در این مطالعه با استفاده از بسته نرم‌افزاری SPSS 21.0 صورت گرفته است.

فتومتر شعله‌ای، سولفات به وسیله روش توربیدومتری؛ فسفات، نترات، سیلیس و فلوراید به روش اسپکتوفتومتر در آزمایشگاه آب‌شناسی گروه علوم زمین دانشگاه تبریز اندازه‌گیری شدند. فلزات سنگین شامل منگنز، آهن، سرب، روی و آرسنیک به وسیله روش جذب اتمی در آزمایشگاه کنترل کیفی آب استان آذربایجان شرقی آنالیز شدند.

صحت نتایج آنالیزهای هیدروشیمیایی یون‌های اصلی با استفاده از رابطه خطای بالانس یونی (رابطه ۱) بررسی شد.

$$I.B.E = \frac{\sum Cation - \sum Anion}{\sum Cation + \sum Anion} \times 100 \quad (1)$$

غلطت کل کاتیون‌ها و آنیون‌ها بر حسب meq/L بوده و مقدار قابل قبول خطای بالانس یونی برای داده‌های شیمیایی، کمتر از $\pm 5\%$ است [۲۲].

مبانی مطالعاتی

همبستگی پیرسون

ضریب همبستگی پیرسون از کوواریانس دومتغیره و انحراف معیارهای آن به دست می‌آید. ارتباط مستقیم، معکوس و مستقل بودن متغیرها از هم با توجه به مقدار و علامت ضریب همبستگی مشخص می‌شود، به گونه‌ای که مقادیر نزدیک +۱ و -۱ به ترتیب بیانگر همبستگی مستقیم و معکوس است و مقادیر نزدیک به صفر عدم ارتباط بین متغیرها را نشان می‌دهد [۲۳]. همبستگی قوی، متوسط و ضعیف به ترتیب با مقادیر ضریب همبستگی $r < 0.7$ ، $0.5 < r < 0.7$ و $r < 0.5$ مشخص می‌شود [۵ و ۲۴].

تجزیه و تحلیل خوشه‌ای (CA)

تجزیه و تحلیل خوشه‌ای روشی آماری است که دو حالت Q و R را شامل می‌شود. حالت Q برای شناسایی ارتباط مکانی بین نقاط نمونه‌ها است، در حالی که حالت R برای طبقه‌بندی پارامترها در گروه‌هایی براساس شباهت آنها به یکدیگر استفاده می‌شود [۱۱]. نمودار درختی (دندروگرام) برای تعیین تعداد خوشه‌ها در هر مرحله از شباهت مشاهدات ادغام‌شده استفاده می‌شود [۲۵]. نمودار درختی خلاصه تصویری از فرایند خوشه‌بندی است که گروه‌ها و نزدیکی آنها را همراه با ساده‌سازی مشهود داده‌های اصلی نشان می‌دهد [۲۶ و ۲۷]. در این مطالعه، تجزیه و تحلیل خوشه‌ای سلسله‌مراتبی در قالب حالت Q با استفاده از روش وارد (Ward) و فاصله مربع اقلیدسی انجام شد. روش وارد افزایش مجموع خطای مربع در کل درون خوشه را به حداقل

بحث

ویژگی‌های آماری پارامترهای فیزیکوشیمیایی نمونه‌ها در جدول ۱ آورده شده است. تغییرات اسیدیته در محدوده ۷/۳۷ تا ۹/۵۵ (مقدار میانه برابر با ۷/۸۷) نشان‌دهنده آب نسبتاً قلیایی است. مقدار هدایت الکتریکی در نمونه‌ها در بازه ۲۰۲ تا ۳۱۶۰ میکروزیمنس بر سانتی‌متر (مقدار میانه برابر با ۷۳۸ میکروزیمنس بر سانتی‌متر) است. ترتیب فراوانی کاتیون‌ها و آنیون‌های اصلی براساس میانه به صورت $Na^+ < Ca^{2+} < Mg^{2+} < K^+$ و $Cl^- < SO_4^{2-} < HCO_3^-$ است. ترتیب فراوانی فلزات سنگین براساس میانه به صورت $Mn < Fe$

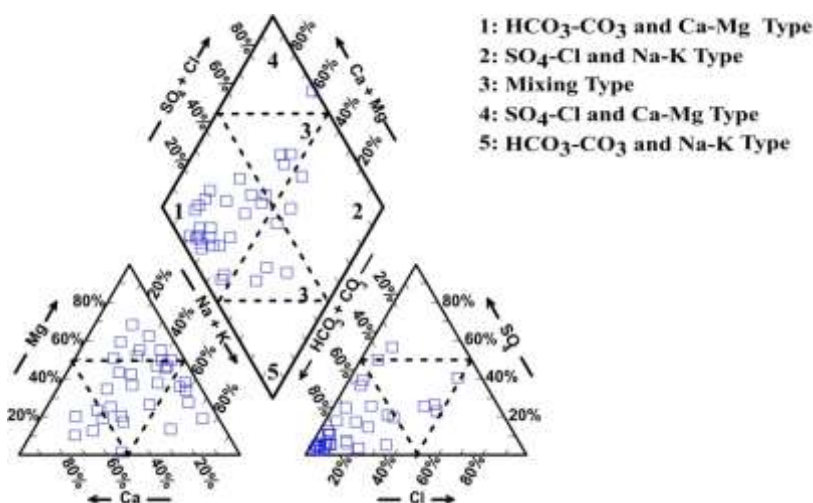
مقدار میانه برای نیترات، فسفات، فلوئوراید و سیلیس به ترتیب ۹/۸۷، ۱۰/۶، ۰/۶۱ و ۴۶/۴۴ است. بیشترین انحراف معیار به هدایت الکتریکی (با مقدار انحراف معیار ۷۲۶/۵۱) و منگنز (با مقدار انحراف معیار ۳۵۶/۱) تعلق دارد که به دلیل تغییرات گسترده در غلظت آنها است. ویژگی‌های آماری چولگی و کشیدگی برای برخی پارامترها نشان می‌دهد از توزیع نرمال پیروی نمی‌کنند، چرا که در بازه ۲- و ۲+ قرار ندارند، بنابراین حالت نرمال استاندارد این پارامترها استفاده شده است.

جدول ۱. ویژگی‌های آماری پارامترهای فیزیکوشیمیایی اندازه‌گیری شده در نمونه‌های آب زیرزمینی دشت بستان آباد

پارامتر	واحد	کمینه	بیشینه	میانه	انحراف معیار	چولگی	کشیدگی
pH	-	۷/۳۷	۹/۵۵	۷/۸۷	۰/۴۵۳۴	۱/۴۳۱	۳/۳۸۴
EC	μS/cm	۲۰۲	۳۱۶۰	۷۳۸	۷۲۶/۵۱۴	۱/۶۱۵	۲/۶۹۵
Ca ²⁺	mg/L	۱۶	۲۷۲/۵	۳۳/۶۷	۴۳/۹۱۷۲	۴/۵۸۷	۲۳/۸۹۵
Mg ²⁺	mg/L	۰/۹۷۲۲	۱۳۹	۴۶/۶۷	۳۶/۱۷۳۶	۰/۶۷۱	-۰/۱۰۵
Na ⁺	mg/L	۹/۵	۴۰۱/۷	۵۷/۹۱	۹۴/۲۲۰۴۳	۱/۳۴۵	۱/۷۸۳
K ⁺	mg/L	۰/۹۸۳	۱۲/۷۳	۳/۵۲۴	۲/۷۴۰۰۹	۱/۴۵۳	۱/۹۴۶
HCO ₃ ⁻	mg/L	۱۳۶/۷	۸۵۴/۲	۳۴۱/۷	۱۶۸/۰۴۲۱	۱/۳۸۷	۲/۰۹۸
SO ₄ ²⁻	mg/L	۲/۶۵	۶۲۶/۵	۳۶/۴	۱۵۲/۱۹۲۵	۱/۹۳	۳/۷۴۳
Cl ⁻	mg/L	۲	۶۵۴/۹	۲۵/۹۹	۱۴۳/۰۹۹۹	۲/۴۶۷	۵/۹
NO ₃ ⁻	mg/L	۰/۹۱۶	۲۲/۹۱	۹/۸۷	۵/۷۷۸۹۱۱	۰/۳۱۹	-۰/۷۴۸
PO ₄ ³⁻	mg/L	۰/۸۴	۴۲/۶۳	۱۰/۶	۱۲/۸۲۲۶۳	۱/۰۲۵	-۰/۲۳۵
F ⁻	mg/L	۰/۲۹۸	۱/۳۸۲	۰/۶۱۳۲	۰/۲۶۲۲۳۷	۱/۲۶۵	۱/۵۰۲
SiO ₂	mg/L	۲۰/۱۳	۸۱/۷۴	۴۶/۴۴	۱۵/۰۷۷۸۸	۰/۳۶۲	-۰/۵۶۷
Mn	μg/L	۹/۹۷۲	۱۲۲۵	۹/۹۷۴۵	۳۵۶/۱۳۰۹	۲/۳۵۳	۴/۴۲۲
Fe	μg/L	۳۹/۸۹	۱۳۷۸	۳۹/۹۰۵	۳۰۶/۷۴۷۸	۳/۹۹۴	۱۶/۴۹۵
Pb	μg/L	۸/۹۷۵	۵۹/۸۸	۸/۹۷۷۵	۱۱/۳۸۱۹۸	۴/۴۷۲	۲۰
Zn	μg/L	۸/۹۸	۴۷۲/۷	۸/۹۸۰۵	۱۰۳/۲۹۵۶	۴/۴۰۲	۱۹/۵۴۲
As	μg/L	۰/۹	۶۳/۸۹	۳/۲۹۷	۱۴/۰۷۰۱۸	۳/۳۹۶	۱۴/۶۷۳

و (Mg) و اسیدهای ضعیف (HCO₃⁻) پررنگ است. بعد از تیپ بی‌کربنات، تیپ مختلط در نمونه‌ها بیشتر دیده می‌شود و در یک امتداد شمال غرب به شمال شرق و مسیرهای نزدیک به خروجی جریان آب زیرزمینی دیده می‌شوند. نمونه‌های متعلق به منطقه ۲ نمودار با خاصیت آب‌های شور (سدیم-پتاسیم بیشتر همراه با تیپ سولفات-کلروره) از حضور در مسیرهای خروجی جریان و تأثیرات سنگ‌های تبخیری متعلق به سازند میوسن در شمال دشت ناشی می‌شود. تنها نمونه موجود در منطقه ۴ نمودار در جنوب شرق دشت واقع شده است.

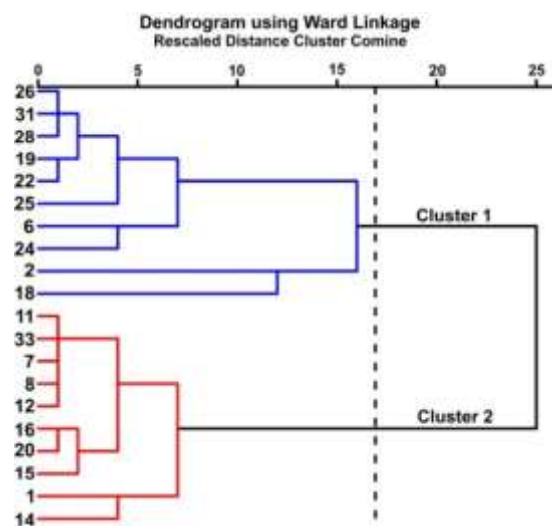
با توجه به نمودار پاییر [۳۲]، پراکندگی تیپ آبی نمونه‌ها در نقشه زمین‌شناسی و جهت جریان آب زیرزمینی (شکل‌های ۲-۴)، تیپ آبی بی‌کربنات در نمونه‌هایی که در ابتدای مسیر جریان نزدیک سنگ‌های آتشفشانی هستند و آب تازه و شیرین تلقی می‌شوند، نمایان است. در نمونه‌های شمال شرق و شرق منطقه به علت تغذیه از سازندهای میوسن و دوری نسبت به منبع تغذیه تیپ مختلط و در نهایت، تیپ سولفات-کلروره مشهود است. ۷۰ درصد نمونه‌ها تیپ بی‌کربنات دارند که در کل دشت و به‌خصوص در ابتدای مسیرهای جریان و در توف‌های آبرفتی حضور دارند. در این نمونه‌ها نقش عناصر قلیایی‌های خاکی (Ca)



شکل ۴. موقعیت نمونه‌ها در نمودار پایپر

نتایج روش DA پنج گام ارائه شده است که گام اول توسط Na، گام دوم توسط Mg، گام سوم توسط NO_3 ، گام چهارم توسط PO_4 و گام پنجم توسط SiO_2 اجرا شده است، چرا که این متغیرها برای پیش‌بینی خوشه‌بندی و به دست آمدن تابع تشخیصی مناسب‌ترین پارامترها هستند. با توجه به اینکه مقدار اهمیت (sig^2) در جدول ۲ برای هر پنج گام صفر است، پس حضور متغیرهای وارد شده در هر گام به مدل معنادار بوده است. به دلیل اهمیت متغیرها نمودارهای دو متغیره برای غلظت آنها در نظر گرفته شد (شکل ۶). جدایش محسوس نمونه‌های متعلق به خوشه‌های ۱ و ۲ در شکل‌های d، c، b، a و تا حدودی در باقی نمودارها نمایان است. این تفکیک نمونه‌ها در شکل ۶ مشابه دسته‌بندی HCA است. نسبت موفقیت مدل تشخیصی از مقایسه گروه‌بندی از پیش تعریف شده تمام موارد با آنچه که مدل پیش‌بینی کرده است، محاسبه می‌شود (جدول ۳). در این مطالعه، اعضای گروه پیش‌بینی شده نشان می‌دهد ۱۰ نمونه خوشه ۱ و ۱۰ نمونه خوشه ۲ به درستی طبقه‌بندی شده‌اند. به بیانی، ۱۰۰ درصد نمونه‌های اصلی گروه‌بندی شده یا ۱۰۰ درصد از نمونه‌های اعتبارسنجی متقابل گروه‌بندی شده به درستی طبقه‌بندی شده‌اند. پس از صحت خوشه‌بندی، ANOVA برای تعیین پارامترهای مهم خوشه‌ها و نشان دادن تفاوت بین آنها به کار برده شد (جدول ۴). اختلاف معناداری $\text{sig} < (0.05)$ برای همه پارامترهای فیزیکوشیمیایی به جز Ca، K، NO_3 ، PO_4 ، F، Mn، Fe، Pb، Zn و As وجود دارد. نمودار جعبه‌ای نشان داد در خوشه ۱ میان EC، Mg، Na، K،

برای خوشه‌بندی نمونه‌های آب زیرزمینی از تجزیه و تحلیل خوشه‌ای سلسله‌مراتبی (HCA) حالت Q استفاده شد که نتایج آن در نمودار درختی (شکل ۵) نشان داده شده است. طبق نمودار، نیمی از کل نمونه‌ها در خوشه ۱ (شاخه‌های آبی‌رنگ) و نیمی دیگر نیز در خوشه ۲ (شاخه‌های قرمز رنگ) جای گرفتند. در مرحله بعد صحت این خوشه‌بندی با استفاده از DA سنجیده شد. به همین منظور، DA با استفاده از روش گام‌به‌گام و در نظر گرفتن تمام پارامترهای فیزیکوشیمیایی اندازه‌گیری شده و خوشه‌ها به عنوان متغیرهای وابسته و مستقل به کار گرفته شد. براساس



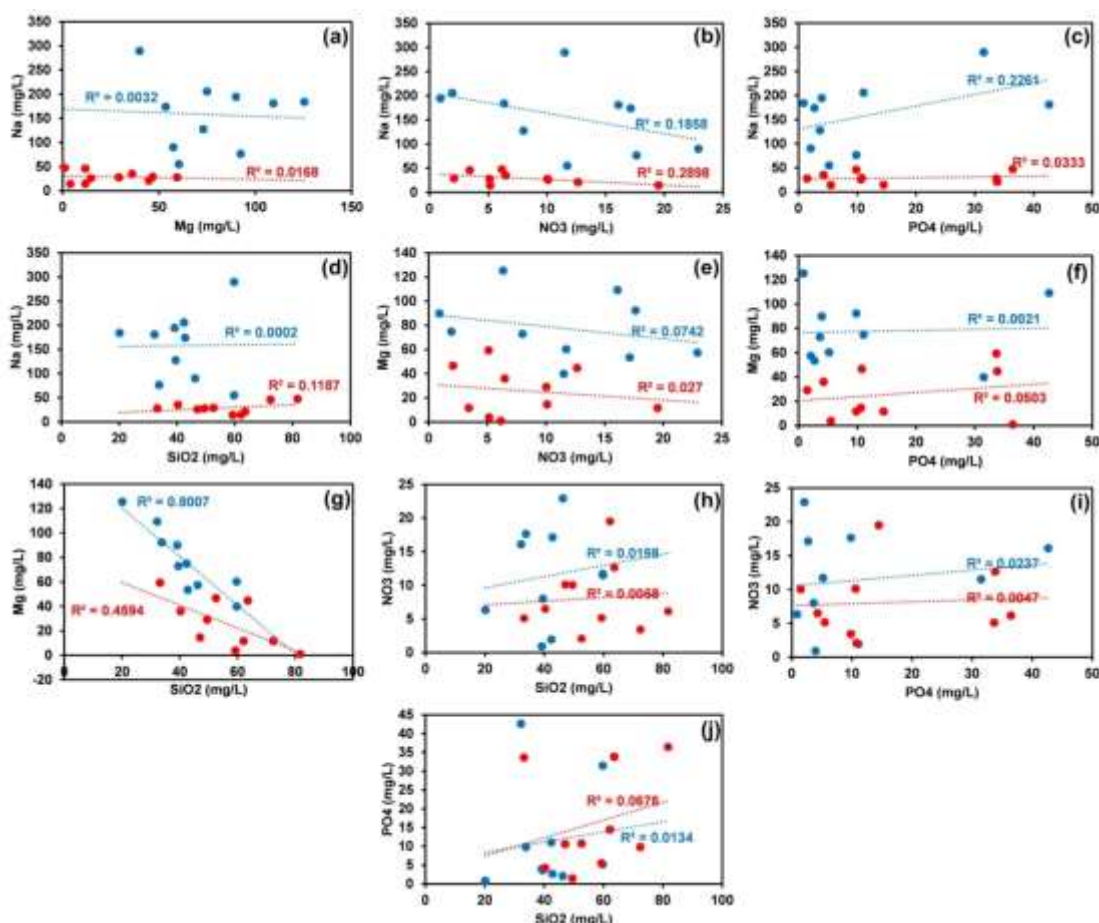
شکل ۵. تحلیل خوشه‌ای سلسله‌مراتبی؛ نمودار درختی نمونه‌های آب زیرزمینی

در خوشه ۲ غلظت pH، Ca، PO_4 و SiO_2 بیشترین میانگین را دارند (شکل ۷). نمونه‌های این خوشه در امتداد شمال غرب و جنوب شرق و مجاور دامنه‌های سه‌پند قرار گرفته‌اند (شکل ۸). در واقع، این نمونه‌ها آب‌های تازه و جوان که از دامنه‌های آتشفشانی سه‌پند تغذیه می‌شوند را نشان می‌دهند و تیپ آبی بی‌کربنات دارند. بیشینه مقدار فلزات کمیاب شامل As، Fe، Mn و Pb در خوشه ۱ و بیشینه مقدار Zn در خوشه ۲ ثبت شده است.

HCO_3^- ، SO_4 ، Cl، F و NO_3^- بیشتر از خوشه ۲ است (شکل ۷). نمونه‌های متعلق به این خوشه غالباً در امتداد شمال غرب به جنوب شرق و در نیمه انتهایی جریان دشت قرار گرفته‌اند (شکل ۸). این نمونه‌ها به دلیل اینکه در مسیرهای انتهایی جریان واقع شده‌اند و متأثر از سنگ‌های تبخیری شمال منطقه هستند هر چهار نوع تیپ آبی که در نمودار پایپر تشخیص داده شده است را دارند. از طرفی، به دلیل توپوگرافی، کشاورزی در این قسمت از دشت به شدت متمرکز است. بنابراین، غلظت نیترات نیز در این نمونه‌ها بیشتر است.

جدول ۲. ضرایب تابع تشخیصی گام به گام

گام	ورودی	Wilks' Lambda				
		Statistic	df1	df2	df3	Exact F Statistic
۱	Na^+	۰/۳۵۸	۱	۱	۱۸/۰۰۰	۳۲/۲۳۸
۲	Mg^{2+}	۰/۲۳۲	۲	۱	۱۸/۰۰۰	۲۸/۱۱۱
۳	NO_3^-	۰/۱۶۸	۳	۱	۱۸/۰۰۰	۲۶/۳۶۱
۴	PO_4^{3-}	۰/۱۲۳	۴	۱	۱۸/۰۰۰	۲۶/۷۳۹
۵	SiO_2	۰/۰۸۸	۵	۱	۱۸/۰۰۰	۲۸/۹۰۸

شکل ۶. نمودار دومتغیره برای پارامترهای حاصل از گام‌های DA (SiO_2 و PO_4 ، NO_3 ، Mg ، Na)

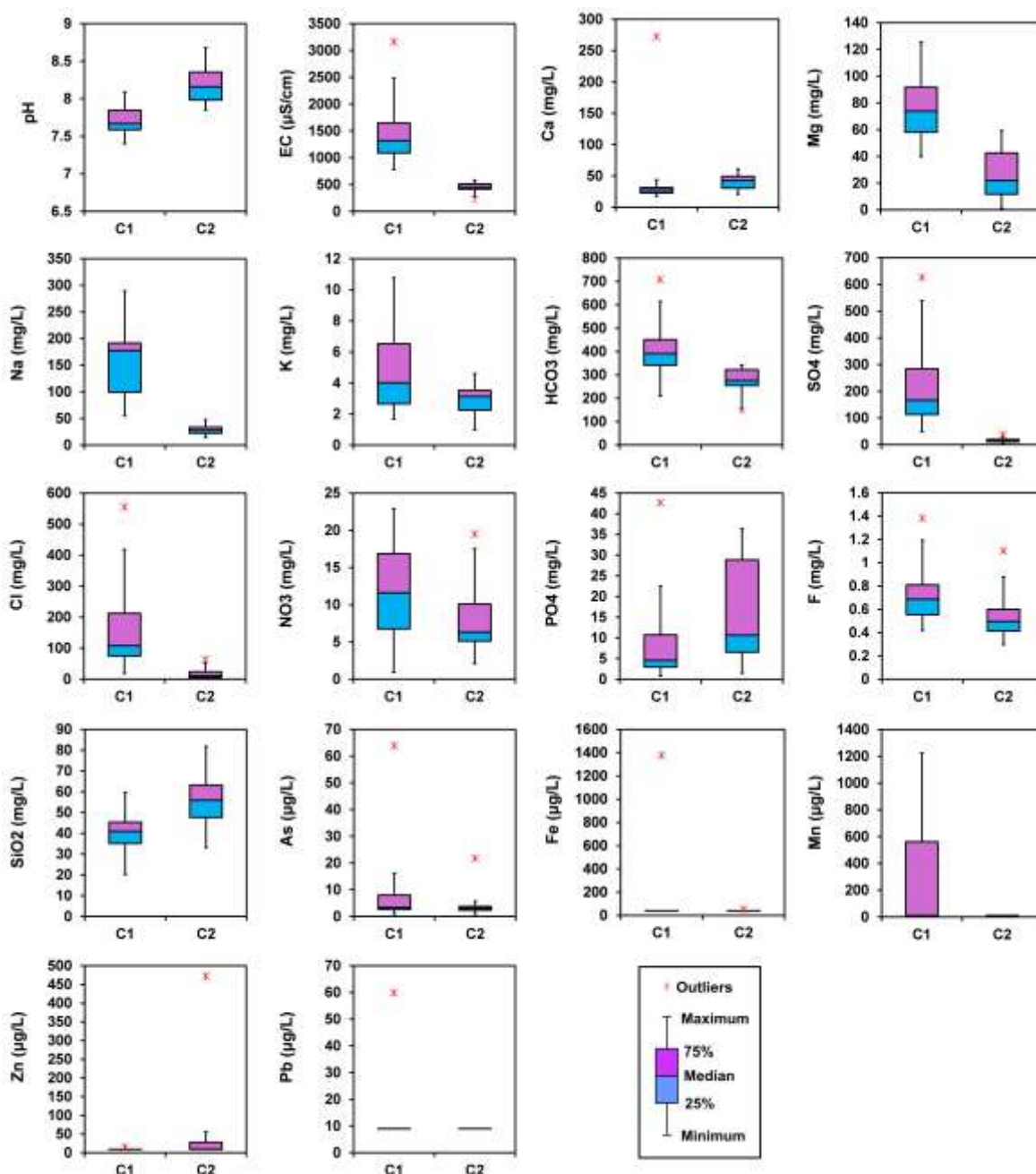
جدول ۳. نتایج دسته‌بندی براساس تجزیه و تحلیل تشخیصی

مجموع	عضویت گروه پیش‌بینی شده		خوشه		
	۲	۱			
۱۰	۰	۱۰	۱		
۱۰	۱۰	۰	۲	تعداد	
۱۰۰/۰	۰/۰	۱۰۰/۰	۱		اصلی
۱۰۰/۰	۱۰۰/۰	۰/۰	۲	درصد (%)	
۱۰	۰	۱۰	۱		
۱۰	۱۰	۰	۲	تعداد	
۱۰۰/۰	۰/۰	۱۰۰/۰	۱		اعتبارسنجی متقابل
۱۰۰/۰	۱۰۰/۰	۰/۰	۲	درصد (%)	

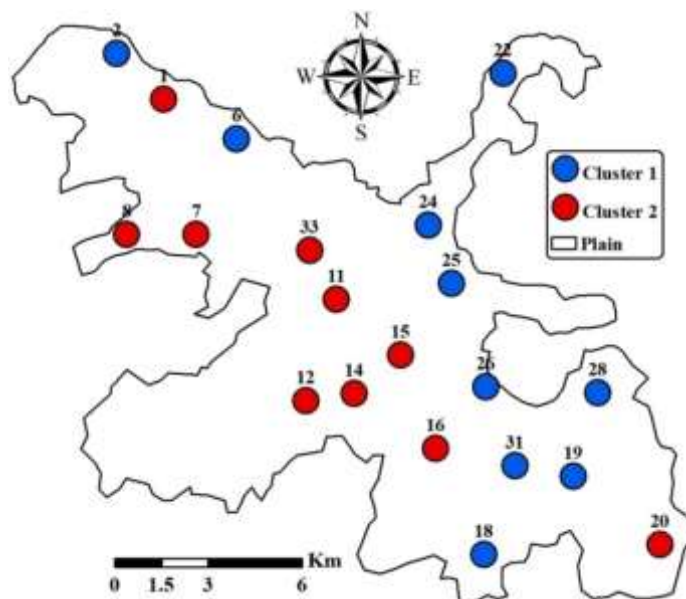
جدول ۴. نتایج تجزیه و تحلیل واریانس یک‌طرفه (ANOVA) بین خوشه‌ها

Sig.	F	مربع میانگین	df	مجموع مربعات		
۰/۰۰۰	۱۸/۶۱۷	۱/۱۱۴	۱	۱/۱۱۴	بین خوشه‌ها	pH
		۰/۰۶۰	۱۸	۱/۰۷۷	درون خوشه‌ها	
۰/۰۰۰	۲۱/۰۸۴	۵۰۷۶۲۸۸/۸۰۰	۱	۵۰۷۶۲۸۸/۸۰۰	بین خوشه‌ها	EC
		۲۴۰۷۶۳/۵۵۶	۱۸	۴۳۳۳۷۴۴/۰۰۰	درون خوشه‌ها	
۰/۶۶۹	۰/۱۸۹	۵۹۳/۸۳۲	۱	۵۹۳/۸۳۲	بین خوشه‌ها	Ca ²⁺
		۳۱۳۷/۷۲۶	۱۸	۵۶۴۷۹/۰۷۵	درون خوشه‌ها	
۰/۰۰۰	۲۳/۹۳۰	۱۳۳۷۱/۱۱۰	۱	۱۳۳۷۱/۱۱۰	بین خوشه‌ها	Mg ²⁺
		۵۵۸/۷۴۸	۱۸	۱۰۰۵۷/۴۶۰	درون خوشه‌ها	
۰/۰۰۰	۳۲/۲۳۸	۸۲۹۴۳/۳۳۶	۱	۸۲۹۴۳/۳۳۶	بین خوشه‌ها	Na ⁺
		۲۵۷۲/۸۵۰	۱۸	۴۶۳۱۱/۳۰۷	درون خوشه‌ها	
۰/۰۶۷	۳/۸۱۰	۱۷/۷۶۲	۱	۱۷/۷۶۲	بین خوشه‌ها	K ⁺
		۴/۶۶۲	۱۸	۸۳/۹۱۷	درون خوشه‌ها	
۰/۰۱۱	۷/۹۶۵	۸۹۲۵۸/۱۶۱	۱	۸۹۲۵۸/۱۶۱	بین خوشه‌ها	HCO ₃ ⁻
		۱۱۲۰۶/۹۳۶	۱۸	۲۰۱۷۲۴/۸۴۵	درون خوشه‌ها	
۰/۰۰۲	۱۲/۵۰۱	۲۳۵۴۹۴/۰۴۵	۱	۲۳۵۴۹۴/۰۴۵	بین خوشه‌ها	SO ₄ ²⁻
		۱۸۸۳۷/۵۱۱	۱۸	۳۳۹۰۷۵/۲۰۲	درون خوشه‌ها	
۰/۰۱۱	۸/۱۳۹	۱۰۵۱۲۰/۲۱۵	۱	۱۰۵۱۲۰/۲۱۵	بین خوشه‌ها	Cl ⁻
		۱۲۹۱۴/۹۱۹	۱۸	۲۳۲۴۶۸/۵۴۷	درون خوشه‌ها	
۰/۲۴۶	۱/۴۳۷	۵۶/۱۷۳	۱	۵۶/۱۷۳	بین خوشه‌ها	NO ₃ ⁻
		۳۹/۰۹۵	۱۸	۷۰۳/۷۱۸	درون خوشه‌ها	
۰/۴۵۲	۰/۵۹۲	۱۱۲/۳۱۵	۱	۱۱۲/۳۱۵	بین خوشه‌ها	PO ₄ ³⁻
		۱۸۹/۷۲۵	۱۸	۳۴۱۵/۰۴۹	درون خوشه‌ها	
۰/۰۸۴	۳/۳۴۵	۰/۲۶۲	۱	۰/۲۶۲	بین خوشه‌ها	F ⁻
		۰/۰۷۸	۱۸	۱/۴۱۱	درون خوشه‌ها	
۰/۰۲۶	۵/۹۳۰	۱۰۶۷/۱۱۴	۱	۱۰۶۷/۱۱۴	بین خوشه‌ها	SiO ₂
		۱۷۹/۹۵۵	۱۸	۳۲۳۹/۱۸۵	درون خوشه‌ها	
۰/۰۷۳	۳/۶۲۸	۴۰۴۱۹۱/۵۸۷	۱	۴۰۴۱۹۱/۵۸۷	بین خوشه‌ها	Mn
		۱۱۱۴۲۰/۱۸۳	۱۸	۲۰۰۵۵۶۳/۳۰۱	درون خوشه‌ها	

Sig.	F	مربع میانگین	df	مجموع مربعات		
۰/۲۲۴	۱/۵۸۶	۱۴۴۷۷۳/۸۳۰	۱	۱۴۴۷۷۳/۸۳۰	بین خوشه‌ها	Fe
		۹۱۲۷۸/۶۶۰	۱۸	۱۶۴۳۰۱۵/۸۸۴	درون خوشه‌ها	
۰/۳۳۰	۱/۰۰۲	۱۲۹/۷۵۹	۱	۱۲۹/۷۵۹	بین خوشه‌ها	Pb
		۱۲۹/۵۳۸	۱۸	۲۳۳۱/۶۷۸	درون خوشه‌ها	
۰/۲۶۴	۱/۳۳۲	۱۳۹۶۵/۹۳۰	۱	۱۳۹۶۵/۹۳۰	بین خوشه‌ها	Zn
		۱۰۴۸۶/۸۷۸	۱۸	۱۸۸۷۶۳/۸۰۲	درون خوشه‌ها	
۰/۴۲۱	۰/۶۷۹	۱۳۶/۶۵۳	۱	۱۳۶/۶۵۳	بین خوشه‌ها	As
		۲۰۱/۳۷۶	۱۸	۳۶۲۴/۷۷۷	درون خوشه‌ها	



شکل ۷. نمودار جعبه‌ای پارامترهای فیزیکوشیمیایی برای نمونه‌های آب زیرزمینی خوشه‌های ۱ و ۲



شکل ۸. توزیع مکانی نمونه‌های آب زیرزمینی براساس خوشه‌ها

(NaCl) و سیلویت (KCl) رخ دهد. همبستگی منگنز با هدایت الکتریکی ($r=0/588$ ، $p<0/01$)، سدیم ($r=0/712$ ، $p<0/01$) و کلراید ($r=0/588$ ، $p<0/01$) می‌تواند به دلیل تأثیر افزایش شوری در افزایش تحرک و افزایش انتشار منگنز باشد [۳۵]. همبستگی فلوراید با هدایت الکتریکی ($r=0/552$ ، $p<0/01$) فرضیه غنی‌سازی فلوراید در مسیر جریان و بیشتر بودن فلوراید در مناطق تخلیه نسبت به تغذیه را قدرت می‌بخشد [۳۶]. همبستگی متقابل کلسیم با آرسنیک ($r=0/645$ ، $p<0/01$)، آرسنیک با آهن ($r=0/649$ ، $p<0/01$) و آهن با کلسیم ($r=0/635$ ، $p<0/01$) به این دلیل است که کلسیم باعث افزایش جذب آرسنیک به سطح هیدروکسید آهن می‌شود [۳۷]. همبستگی آهن با منگنز ($r=0/737$ ، $p<0/01$) به دلیل حساسیت مشترک به تغییر در پتانسیل اکسایش-کاهش، ویژگی‌های ژئوشیمیایی مشابه و همچنین حضور هم‌زمان هیدروکسی-اکسیدهای آهن و منگنز در لایه فوقانی خاک باشد.

نتایج آنالیز همبستگی پیرسون در جدول ۵ ارائه شده است. اسیدیته همبستگی متوسط و منفی با هدایت الکتریکی ($r=0/657$ ، $p<0/01$) دارد این همبستگی از تأثیر معکوس اسیدیته در انحلال ناشی می‌شود که در پی آن افزایش اسیدیته و قلیایی شدن محیط باعث کاهش انحلال و افزایش رسوب‌گذاری می‌شود که این مسئله در میزان مواد محلول و همچنین، هدایت الکتریکی نمایان می‌شود. همبستگی هدایت الکتریکی در سطح معناداری $p<0/01$ با K، Na، Mg، SO_4 و HCO_3 نشان‌دهنده مشارکت این آنیون‌ها و کاتیون‌ها در شوری آب است. همبستگی متوسط و مثبت ($r=0/673$ ، $p<0/01$) سدیم با پتاسیم می‌تواند از شعاع یونی مشابه هم با امکان جایگزینی ناشی شود که احتمالاً یک منشأ مشترک دارند [۳۳ و ۳۴]. همبستگی Mg با Na ($r=0/703$ ، $p<0/01$) می‌تواند ناشی از فرایند تعویض یونی باشد. همبستگی کلراید با سدیم ($r=0/807$ ، $p<0/01$) و پتاسیم ($r=0/493$ ، $p<0/01$) می‌تواند از کانی‌های هالیت

جدول ۵. ماتریس همبستگی پارامترهای فیزیکوشیمیایی آب زیرزمینی دشت بستان آباد

	pH	EC	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	F ⁻	SiO ₂	As	Fe	Mn	Zn	Pb
pH	۱																	
EC	-.۰۶۵۷**	۱																
Ca ²⁺	-.۰۰۹۳	.۰۲۰۰	۱															
Mg ²⁺	-.۰۵۰۵**	.۰۸۶۴**	.۰۰۰۴	۱														
Na ⁺	-.۰۶۷۱**	.۰۸۶۷**	.۰۱۰۹	.۰۷۰۳**	۱													
K ⁺	-.۰۳۷۵*	.۰۵۳۸**	.۰۱۳۹	.۰۴۳۸*	.۰۶۷۳**	۱												
HCO ₃ ⁻	-.۰۴۰۱*	.۰۵۸۰**	.۰۰۱۱	.۰۳۹۷*	.۰۶۶۰**	.۰۵۶۹**	۱											
Cl ⁻	-.۰۵۷۱**	.۰۹۲۱**	.۰۱۷۴	.۰۸۱۹**	.۰۸۰۷**	.۰۴۹۳**	.۰۵۰۸**	۱										
SO ₄ ²⁻	-.۰۵۹۹**	.۰۹۲۸**	.۰۰۴۶	.۰۸۶۰**	.۰۷۲۷**	.۰۳۹۵*	.۰۴۱۷*	.۰۷۹۳**	۱									
NO ₃ ⁻	-.۰۰۲۴	.۰۱۶۰	-.۰۱۵۷	.۰۱۵۴	.۰۰۲۴	-.۰۲۱۸	.۰۰۸۲	.۰۰۹۸	.۰۲۴۶	۱								
PO ₄ ³⁻	.۰۱۲۷	-.۰۰۲۲	.۰۰۰۵	-.۰۱۱۳	-.۰۰۰۴	.۰۰۱۸	.۰۲۰۱	.۰۰۰۹	-.۰۱۶۳	.۰۰۷۹	۱							
F ⁻	-.۰۴۱۷*	.۰۵۵۲**	.۰۳۶۹*	.۰۴۴۹**	.۰۴۳۵*	.۰۳۵۶*	.۰۰۴۷	.۰۴۱۵*	.۰۵۳۰**	-.۰۲۰۰	-.۰۰۰۷	۱						
SiO ₂	.۰۱۲۴	-.۰۳۹۶*	.۰۱۲۹	-.۰۶۴۰**	-.۰۲۳۱	.۰۰۸۵	.۰۱۲۱	-.۰۳۹۵*	-.۰۴۹۶**	-.۰۱۴۶	.۰۲۶۷	-.۰۱۶۰	۱					
As	-.۰۲۹۵	.۰۲۳۵	.۰۶۴۵**	-.۰۱۶۳	.۰۲۰۳	-.۰۰۴۳	-.۰۰۴۴	.۰۱۶۰	.۰۰۹۳	-.۰۲۲۳	.۰۰۱۶	.۰۳۳۹	.۰۳۹۷	۱				
Fe	-.۰۵۳۵*	.۰۵۴۱*	.۰۶۳۵**	.۰۱۳۵	.۰۵۴۶*	.۰۱۰۷	.۰۱۵۹	.۰۵۱۷*	.۰۳۱۰	-.۰۲۳۲	.۰۰۵۹	.۰۳۹۶	.۰۰۱۴	.۰۶۴۹**	۱			
Mn	-.۰۵۹۸**	.۰۵۸۸**	.۰۲۱۱	.۰۲۰۰	.۰۷۱۲**	.۰۳۵۷	.۰۵۱۰*	.۰۵۸۸**	.۰۳۵۳	-.۰۳۳۸	.۰۰۵۸	.۰۲۷۱	-.۰۰۵۱	.۰۴۳۶	.۰۷۳۷**	۱		
Zn	.۰۲۱۸	-.۰۳۲۱	.۰۲۸۱	-.۰۴۰۵	-.۰۳۰۵	.۰۰۵۲	-.۰۲۵۸	-.۰۳۴۴	-.۰۳۵۶	.۰۲۵۱	.۰۰۷۰	-.۰۰۴۸	.۰۳۷۶	-.۰۰۰۸	-.۰۰۶۸	-.۰۱۸۰	۱	
Pb	-.۰۳۸۷	.۰۲۴۸	-.۰۱۲۵	-.۰۰۷۹	.۰۵۶۰*	.۰۲۸۹	.۰۶۹۴**	.۰۲۹۸	-.۰۰۰۹	.۰۰۶۶	.۰۳۰۷	-.۰۱۸۸	.۰۱۷۰	.۰۱۶۹	.۰۵۲۲*	.۰۵۴۰*	-.۰۰۹۹	۱

**Correlation is significant at the 0.01 level (2-tiled)

*. Correlation is significant at the 0.05 level (2-tiled)

نتیجه‌گیری

با توجه به تغییرات اسیدیته می‌توان گفت که آب زیرزمینی دشت بستان‌آباد نسبتاً قلیایی است. عناصر سدیم و پتاسیم به ترتیب بیشترین و کمترین مقدار میانه برای کاتیون‌ها را در نمونه‌ها به خود اختصاص داده‌اند. همچنین، بیشترین و کمترین مقدار میانه برای آنیون‌ها به ترتیب به بی‌کربنات و کلراید تعلق دارد. بر اساس میانه آهن نیز بیشترین فراوانی را در بین فلزات سنگین اندازه‌گیری شده دارد. تیپ غالب (۷۰ درصد) در نمونه‌های آبی بی‌کربنات است که در کل دشت به‌خصوص در ابتدای مسیرهای جریان و مجاورت سنگ‌های آتشفشانی کوه سهند حضور دارند. نتایج تجزیه و تحلیل سلسله‌مراتبی نشان داد نمونه‌ها در دو خوشه قرار می‌گیرند. صحت این خوشه‌بندی به واسطه تجزیه و تحلیل تشخیصی تأیید شد و آشکار ساخت که ۱۰۰ درصد نمونه‌ها به درستی طبقه‌بندی شده‌اند. براساس نتایج روش تجزیه و تحلیل تشخیصی پنج پارامتر Na ، Mg ، NO_3 ، PO_4 و SiO_2 برای پیش‌بینی خوشه‌بندی و به دست آمدن تابع تشخیصی مناسب‌ترین پارامترها هستند. تجزیه و تحلیل واریانس یک‌طرفه همه پارامترهای فیزیکوشیمیایی به جز Ca ، K ، NO_3 ، PO_4 ، F ، Mn ، Fe ، Pb ، Zn و As را به عنوان پارامتر مهم خوشه‌ها همراه با تفاوت معنادار ارائه کرد. با در نظر گرفتن الگوی پراکندگی خوشه‌ها هم‌زمان با تیپ آبی و میانه غلظت هر پارامتر در هر خوشه می‌توان گفت که خوشه ۱ مربوط به منطقه تخلیه جریان و نقش سازندهای تبخیری میوسن در این منطقه و خوشه ۲ مربوط به منطقه تغذیه جریان و تأثیر سنگ‌های آتشفشانی است. براساس همبستگی پیرسون ارتباط و تأثیر متقابل بین پارامترهای فیزیکوشیمیایی روشن شد، به گونه‌ای که افزایش اسیدیته و قلیایی شدن محیط باعث کاهش انحلال و افزایش رسوب‌گذاری می‌شود. عناصری مانند Mg ، Na ، K ، HCO_3 ، Cl و SO_4 در شوری آب نقش ایفا می‌کنند. افزایش شوری در افزایش تحرک و افزایش انتشار منگنز مؤثر است. ارتباط فلوراید با هدایت الکتریکی نشان می‌دهد فلوراید در مناطق تخلیه نسبت به تغذیه بیشتر است، چرا که در مسیر جریان غنی‌تر می‌شود. جذب آرسنیک به سطح هیدروکسید آهن در حضور کلسیم افزایش می‌یابد. ارتباط آهن با منگنز به دلیل حساسیت مشترک به تغییر در پتانسیل اکسایش-کاهش، ویژگی‌های ژئوشیمیایی مشابه و همچنین، حضور هم‌زمان هیدروکسی-اکسیدهای آهن و منگنز در لایه فوقانی خاک قوی خواهد بود.

منابع

- [1]. Ahmed N, Bodrud-Doza M, Islam SDU, Choudhry MA, Muhib MI, Zahid A, et al. Hydrogeochemical evaluation and statistical analysis of groundwater of Sylhet, north-eastern Bangladesh. *Acta Geochimica*. 2019; 38(3), 440-455.
- [2]. Ajourlo M, Abdullah RB, Yusoff MK, Halim RA, Hanif AHM, Willms WD, et al. Multivariate statistical techniques for the assessment of seasonal variations in surface water quality of pasture ecosystems. *Environmental monitoring and assessment*. 2013; 185(10), 8649-8658.
- [3]. Asgharai Moghaddam A, Nadiri A, Sadeghi Aghdam F. Investigation of hydrogeochemical characteristics of groundwater of Naqadeh plain aquifer and heavy metal pollution index (HPI). *Journal of Geoscience*. 2020; 29(115): 97-110. [In Persian]
- [4]. Banoeng-Yakubo B, Yidana SM, Nti E. Hydrochemical analysis of groundwater using multivariate statistical methods—the Volta region, Ghana. *KSCE Journal of Civil Engineering*. 2009; 13(1), 55-63.
- [5]. Barzegar R, Asgharai Moghaddam A, Soltani S, Baomid N, Tziritis E, Adamowski J, et al. Natural and anthropogenic origins of selected trace elements in the surface waters of Tabriz area, Iran. *Environmental Earth Sciences*. 2019; 78(8), 1-12.
- [6]. Barzegar R, Asgharai Moghaddam A, Soltani S, Fijani E, Tziritis E, Kazemian N. Heavy metal (loid) s in the groundwater of Shabestar area (NW Iran): source identification and health risk assessment. *Exposure and Health*. 2019; 11(4), 251-265.
- [7]. Barzegar R, Asgharai Moghaddam A, Tziritis E, Fakhri MS, Soltani S. Identification of hydrogeochemical processes and pollution sources of groundwater resources in the Marand plain, northwest of Iran. *Environmental Earth Sciences*. 2017; 76(7), 1-16.
- [8]. Bodrud-Doza MD, Islam AT, Ahmed F, Das S, Saha N, Rahman MS. Characterization of groundwater quality using water evaluation indices, multivariate statistics and geostatistics in central Bangladesh. *Water Science*. 2016; 30(1), 19-40.
- [9]. Chen T, Zhang H, Sun C, Li H, Gao Y. Multivariate statistical approaches to identify the major factors governing groundwater quality. *Applied Water Science*. 2018; 8(7), 1-6.

- combining geo-chemical and groundwater flow models. PhD Thesis, Institute of Applied Geology, University of Agricultural and Life Sciences (BOKU) Vienna, Austria. 2003; 296 p.
- [21]. Mazor E. Chemical and isotopic groundwater hydrology. CRC press. 2003; Vol. 98.
- [22]. McKenna Jr JE. An enhanced cluster analysis program with bootstrap significance testing for ecological community analysis. *Environmental Modelling & Software*. 2003; 18(3), 205-220.
- [23]. Mirzaee, S, Chitsazan M, Chaghazardi Z. Determination of the hydraulic Connection between the K̄ino anticline springs (Khuzestan province) using hydrochemical data, principal component analysis (PCA) and hierarchical cluster (HCA). *Advanced Applied Geology*. 2019; 9(2): 133-141. [In Persian]
- [24]. Oinam JD, Ramanathan AL, Singh G. Geochemical and statistical evaluation of groundwater in Imphal and Thoubal district of Manipur, India. *Journal of Asian Earth Sciences*. 2012; 48, 136-149.
- [25]. Paknia V. Evaluation of hydrogeochemistry of Bostan Abad plain aquifer groundwater resources. Master Thesis, Faculty of Natural Sciences, University of Tabriz. 2015. [In Persian]
- [26]. Panagopoulos GP, Angelopoulou D, Tzirtzilakis EE, Giannouloupoulos P. The contribution of cluster and discriminant analysis to the classification of complex aquifer systems. *Environmental monitoring and assessment*. 2016; 188(10), 1-13.
- [27]. Piper AM. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses. *Eos, Transactions American Geophysical Union*. 1944; 25(6), 914-928
- [28]. Siepak M, Sojka M. Application of multivariate statistical approach to identify trace elements sources in surface waters: a case study of Kowalskie and Stare Miasto reservoirs, Poland. *Environmental monitoring and assessment*. 2017; 189(8), 1-15.
- [29]. Smith SD, Edwards M. The influence of silica and calcium on arsenate sorption to oxide surfaces. *Journal of Water Supply: Research and Technology—AQUA*. 2005; 54(4), 201-211.
- [30]. Soltani S, Asgharai Moghaddam A, Barzegar R, Kazemian N, Tziritis E. Hydrogeochemistry and water quality of the Kordkandi-Duzduzan plain, [10]. Drever JI. The geochemistry of natural waters: surface and groundwater environments. USA: Prentice-Hall. 1997.
- [11]. Eftekhari nezhad I. Brief history and structural development of Azerbaijan, Geology Survey, Hran. 1975; Vol 8.
- [12]. Elumalai V, Nethononda VG, Manivannan V, Rajmohan N, Li P, Elango, L. Groundwater quality assessment and application of multivariate statistical analysis in Luvuvhu catchment, Limpopo, South Africa. *Journal of African Earth Sciences*. 2020; 171, 103967.
- [13]. Gaciri SJ, Davies TC. The occurrence and geochemistry of fluoride in some natural waters of Kenya. *Journal of Hydrology*. 1993; 143(3-4), 395-412.
- [14]. Hajjigholizadeh M, Melesse AM. Assortment and spatiotemporal analysis of surface water quality using cluster and discriminant analyses. *Catena*. 2017; 151, 247-258.
- [15]. Humphreys WF. Hydrogeology and groundwater ecology: Does each inform the other?. *Hydrogeology Journal*. 2009; 17(1), 5-21.
- [16]. Ismail A, Toriman ME, Juahir H, Zain SM, Habir N.L.A, Retnam A, et al. Spatial assessment and source identification of heavy metals pollution in surface water using several chemometric techniques. *Marine pollution bulletin*. 2016; 106(1-2), 292-300.
- [17]. Liu H, Yang J, Ye M, James SC, Tang Z, Dong J, et al. Using t-distributed Stochastic Neighbor Embedding (t-SNE) for cluster analysis and spatial zone delineation of groundwater geochemistry data. *Journal of Hydrology*. 2021; 597, 126146.
- [18]. Lokhande PB, Patil VV, Mujawar HA. Multivariate statistical analysis of ground water in the vicinity of Mahad industrial area of Konkan Region, India. *International Journal of Applied Environmental Sciences*. 2008; 3(2), 149-164.
- [19]. Machiwal D, Jha MK. Identifying sources of groundwater contamination in a hard-rock aquifer system using multivariate statistical analyses and GIS-based geostatistical modeling techniques. *Journal of Hydrology: Regional Studies*. 2015; 4, 80-110.
- [20]. Mahlknecht J. Estimation of recharge in the Independence aquifer, central Mexico, by

- al. Using cluster analysis for understanding spatial and temporal patterns and controlling factors of groundwater geochemistry in a regional aquifer. *Journal of Hydrology*. 2020; 583, 124594.
- [35]. Yang Q, Zhang J, Wang Y, Fang Y, Martín JD. Multivariate Statistical Analysis of Hydrochemical Data for Shallow Ground Water Quality Factor Identification in a Coastal Aquifer. *Polish Journal of Environmental Studies*. 2015; 24(2)
- [36]. Zhang Q, Xu P, Qian H, Yang F. Hydrogeochemistry and fluoride contamination in Jiaokou Irrigation District, Central China: Assessment based on multivariate statistical approach and human health risk. *Science of The Total Environment*. 2020; 741, 140460.
- [37]. Zhao S, Feng C, Wang D, Liu Y, Shen Z. Salinity increases the mobility of Cd, Cu, Mn, and Pb in the sediments of Yangtze Estuary: relative role of sediments' properties and metal speciation. *Chemosphere*. 2013; 91(7), 977-984.
- NW Iran: application of multivariate statistical analysis and PoS index. *Environmental monitoring and assessment*. 2017; 189(9), 1-20.
- [31]. Steube C, Richter S, Griebler C. First attempts towards an integrative concept for the ecological assessment of groundwater ecosystems. *Hydrogeology Journal*. 2009; 17(1), 23-35.
- [32]. Thilagavathi R, Chidambaram S, Prasanna MV, Thivya C, Singaraja CA study on groundwater geochemistry and water quality in layered aquifers system of Pondicherry region, southeast India. *Applied water science*. 2012; 2(4), 253-269.
- [33]. World Health Organization (WHO). Guidelines for Drinking-water Quality. Third Edition Incorporating The First And Second Addenda, Vol. 1, Recommendations World Health Organization, WHO Press, World Health Organization, Geneva, Switzerland. 2008; p. 306.
- [34]. Yang J, Ye M, Tang Z, Jiao T, Song X, Pei Y, et