



Evaluation of characteristics and hydrogeochemical evolution of Mashhad-Chenaran aquifer by inverse geochemical modeling in Phreeqc

Hossein Mohammadzadeh^{✉1, 2}, Javad Hussainzadeh², Saeideh Samani³

1. Corresponding Author, Groundwater and Geothermal Research Group (GRC), Water and Environment Research Institute, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran, Mohammadzadeh@um.ac.ir

2. Department of Geology, Faculty of Science, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran, javad.hussainzadeh@mail.um.ac.ir

3. Research Department for Water Resources Studies and Research, Water Research Institute, Tehran, Iran, s.samani@wri.ac.ir

(Received: Feb. 24, 2022- Revised: Apr. 16, 2022- Accepted: Apr. 24, 2022)

Article Info

Article type: Research Article

Article history:

Received: Feb. 24, 2022

Received: Apr. 16, 2022

Accepted: Apr. 24, 2022

Published online: June. 22, 2022

Keywords:

Groundwater quality,
Mashhad-Chenaran aquifer,
Inverse hydrogeochemical model,
Phreeqc

ABSTRACT

Mashhad-Chenaran aquifer catchment covered by various geological formations (igneous, metamorphic, carbonate, non-carbonate and alluvium) which effects on the quality and the type of groundwater. Statistical analysis of water quality of more than 1000 samples of selected water resources (springs, qanats and wells) from 1987 to 2020 and the application of hydrogeochemical techniques shows that the dominant type of water discharge from igneous, metamorphic, carbonate, non-carbonate, non-carbonate and alluvial are CaNaHCO₃, CaHCO₃, CaMgCl and NaCl, respectively. In igneous and metamorphic rocks the dissolution of silicate and plagioclase (albite and anorthite) minerals and feldspars increases the Ca⁺² and Na⁺ in water. However, in carbonate and non-carbonate sedimentary formations, Ca⁺², Mg⁺² and Cl⁻ ions are dominant in water due to the dissolution of calcite, dolomite and evaporation. Investigation of the average of long-term quality data and 14 piezometric in the plain shows that, although groundwater due to recharging from surrounding mountains has various water types, but along the flow direction, except the northwest region which is affected by evaporation (Jks) and has sodium chloride, the dominant type of water is sodium sulfate. In the alluvial aquifer, the calcite, dolomite and aragonite minerals are supersaturated and the gypsum, anhydrite and halite minerals are saturated. The inverse hydrogeochemical model results in Phreeqc software, indicate that the dissolved materials in water in the second group results from the dissolution of calcite, dolomite and albite minerals in the first group.

Cite this article: Mohammadzadeh, H., Hussainzadeh, J., & Samani, S. (2022). Evaluation of characteristics and hydrogeochemical evolution of Mashhad-Chenaran aquifer by inverse geochemical modeling in Phreeqc. *Iranian Journal of Soil and Water Research*, 53 (4), 777-793.

© The Author(s).

Publisher: University of Tehran Press.

DOI: <http://doi.org/10.22059/ijswr.2022.339569.669218>



ارزیابی خصوصیات و تکامل هیدروژئوشیمیایی آبخوان مشهد-چناران با مدل سازی ژئوشیمیایی معکوس در Phreeqc

حسین محمدزاده^۱✉، جواد حسینزاده^۲، سعیده سامانی^۳

۱. نویسنده مسئول، گروه پژوهشی تحقیقات آب‌های زیرزمینی و ژئوترمال (متاب)، پژوهشکده آب و محیط‌زیست، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد،

ایران، Mohammadzadeh@um.ac.ir

۲. گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران، javad.hussainzadeh@mail.um.ac.ir

۳. پژوهشکده مطالعات و تحقیقات منابع آب، موسسه تحقیقات آب، تهران، ایران، s.samani@wri.ac.ir

اطلاعات مقاله	چکیده
نوع مقاله: مقاله پژوهشی	حوضه آبریز آبخوان مشهد-چناران دارای سازندهای زمین‌شناسی متنوع (آذرین، دگرگونی، کربناته، غیرکربناته و آبرفت‌ها) و تاثیرگذار بر کیفیت و تیپ آبهای زیرزمینی می‌باشد. بررسی میانگین آماری کیفیت آب بیش از ۱۰۰۰ نمونه منابع آب انتخابی (چشمه، قنات و چاه) از سال ۱۳۶۶ الی ۱۳۹۹ و بکارگیری تکنیک‌های هیدروژئوشیمیایی نشان می‌دهد که تیپ غالب آب خروجی از سازندهای آذرین، دگرگونی، رسوبی کربناته-رسوبی غیرکربناته و آبرفت‌ها به ترتیب CaNaHCO_3 ، CaHCO_3 ، CaMgCl و NaCl می‌باشند. در سنگ‌های آذرین و دگرگونی انحلال کانی‌های سیلیکاته، پلاژیوکلازها (آلبیت و آنورتیت) و فلدسپارها باعث افزایش غلظت Ca^{+2} و Na^{+} در آب می‌شوند. اما در سازندهای رسوبی کربناته و غیرکربناته بدلیل انحلال کلسیت و دولومیت و تبخیری‌ها، یونهای Ca^{+2} و Mg^{+2} و Cl^{-} در آب غالب می‌باشند. بررسی میانگین داده‌های کیفی طولانی مدت و داده‌های شهریور ۱۳۹۹ در ۱۴ پیزومتر دشت، نشان می‌دهد، هر چند که آب‌های زیرزمینی در محل تغذیه از کوه‌های اطراف دارای تیپ آب متغیر می‌باشد، اما در طول جهت جریان، بجز منطقه شمال غرب که تحت تاثیر سازند تبخیری (JKs) سدیم کلراید است، تیپ غالب آب سولفات سدیم می‌باشد. در آبخوان آبرفتی، کانیهای کلسیت، دولومیت و آراگونیت فوق اشباع و کانیهای ژپس، انیدریت و هالیت تحت اشباع می‌باشند. نتایج مدل معکوس هیدروژئوشیمیایی در نرم‌افزار Phreeqc، نشان می‌دهد که ترکیبات حل شده در آب زیرزمینی منابع آب گروه دوم حاصل انحلال کانیهای کلسیت و دولومیت و آلبیت در گروه اول می‌باشد.
تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۱۲/۵	
تاریخ بازنگری: ۱۴۰۱/۱/۲۷	
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۲/۴	
تاریخ انتشار: ۱۴۰۱/۴/۱	
واژه‌های کلیدی: کیفیت آب زیرزمینی، آبخوان مشهد-چناران، مدل هیدروژئوشیمیایی معکوس، PHREEQC	

استاد: محمدزاده، حسین؛ حسینزاده، جواد؛ و سامانی، سعیده (۱۴۰۱). ارزیابی خصوصیات و تکامل هیدروژئوشیمیایی آبخوان مشهد-چناران با مدل سازی ژئوشیمیایی

معکوس در Phreeqc. مجله تحقیقات آب و خاک ایران، ۵۳ (۴)، ۷۷۷-۷۹۳.

DOI: <http://doi.org/10.22059/ijswr.2022.339569.669218>



© نویسندگان

ناشر: مؤسسه انتشارات دانشگاه تهران.

مقدمه

یکی از موضوعات مهم منابع آب، کیفیت آن است. آب در طبیعت به صورت خالص یافت نمی‌گردد، بلکه همواره مقادیری املاح، مواد معلق و گازهای محلول را همراه خود دارد و این موجب می‌شود که آب در مناطق مختلف ویژگی‌های متفاوتی داشته باشد. علی‌رغم مفید بودن وجود برخی املاح در آب، مقدار بیش از حد مجاز آنها نیز خطرناک می‌باشد. بنابراین وجود آب سالم ضامن سلامتی محیط زیست و جوامع بشری است و اولین قدم در شناخت آب، بررسی کیفیت آن برای مقاصد مختلف می‌باشد (Wachinski, 2003; Abbasnia et al. 2019; Tatawat and Chandel 2008; Subba Rao et al., 2019). باتوجه به بحران‌های روزافزون کاهش کمی و کیفی منابع آب زیرزمینی و هم‌چنین وابسته بودن کیفیت آب به عوامل متعدد طبیعی و غیر طبیعی، بررسی روند تغییرات کیفی این منابع در هر منطقه‌ی خاص، از اهمیت فراوانی برخوردار است (Faithful & Finlayson, 2005; Bob et al. 2016). منشأ آبهای زیرزمینی و کیفیت آب تغذیه‌کننده، زمین‌شناسی محل و توالی سازندهای زمین‌شناسی، میزان هوازدگی سنگها و نوع آنها، واکنش‌های هیدروژنوشیمیایی بین آب و محیط اطراف آن، شرایط هیدروژئولوژی محلی، اختلاط آبها در مسیر جریان، آبهای فسیلی، و تبادل کاتیونی مهم‌ترین عوامل طبیعی کنترل‌کننده کیفیت آب هستند (Guler & 2018; Jia et al, 2020; Mohammadzadeh, 2000). آبهایی که از بین سنگ‌های آذرین اسیدی مانند گرانیت و گنیس عبور می‌کنند، کمترین مقدار نمک را داشته و دارای ترکیباتی از قبیل کربنات، کلریدها، سیلیکات‌ها و سولفاتهای قلیایی می‌باشند. در حالی که آبهایی که از بین سنگ‌های آذرین بازی مانند بازالت عبور می‌کنند، دارای نمکهای فراوانی بوده و اصولاً دارای کربنات‌ها، سولفات‌ها و سیلیکات‌های کلسیم و منیزیم می‌باشند (Faithful & Finlayson, 2005). ژئوشیمی نمک‌های روی سطح زمین براساس حلالیت و استخراج یونها از کانی‌ها در حین هوازدگی است؛ بنابراین با فرآیند هوازدگی و شور شدن، نمکهای کلرید، نیترات، سولفات و کربناتهای قلیایی خاکی، نمکهای غالب را تشکیل میدهند. کلریدها و سولفاتها، آنیون‌های مهم در تشکیل خاکهای شور هستند. تمام سنگهای کلریدی دارای حلالیت زیاد و در نتیجه سمیت زیاد می‌باشند (1990 Tanji).

محققان بسیاری دریافتند که تعیین فازهای موجود در طول مسیر آب زیرزمینی بسیار ضروری می‌باشد. مدل ژئوشیمیایی معکوس کاربردهای زیادی دارد. بعضی از محققین از مدل ژئوشیمیایی معکوس، در شناسایی واکنش‌های زهکشی اسید معدن استفاده کرده‌اند (Walton-Day and Mills, 2015; Lecomte et al., 2017; Rybnikova and Rybnikov, 2017; Embile et al., 2018; Newman et al., 2019; Murray et al., 2021)، اما بصورت کلی، مدل ژئوشیمیایی معکوس نشان می‌دهد که چه فرایندهایی در منطقه (از مناطق تغذیه تا مناطق تخلیه) غالب می‌باشد (Srouf et al., 2022; Chung et al., 2020; Barzegar et al, 2018; Liu et al, 2020; Xu et al, 2021). با مدل‌سازی ژئوشیمیایی معکوس می‌توان نوع کانی و واکنش‌هایی که در طول مسیر جریان موثر بر کیفیت آب‌های زیرزمینی هستند را تشخیص داد، اما بایستی فرضیاتی را برای مدل‌سازی ژئوشیمیایی معکوس در نظر گرفت: (۱) دو آنالیز آب زیرزمینی از چاه‌های آب اولیه و نهایی باید باشد که نشان‌دهنده این است که آب زیرزمینی در امتداد یک مسیر، جریان دارد (Xu et al, 2021) (۲) پراکندگی و انتشار تأثیر قابل‌توجهی بر شیمی آب‌های زیرزمینی ندارد، (۳) یک حالت پایدار شیمیایی در سیستم آب زیرزمینی در طول زمان در نظر گرفته شده حاکم است، و (۴) فازهای کانیها در محاسبه مدل معکوس در آبخوان مورد استفاده قرار می‌گیرند (Zhu and Anderson, 2002). صحت یا اعتبار نتایج در مدل‌سازی معکوس به مدل مفهومی سیستم آب زیرزمینی، اعتبار مفاهیم و اصول اولیه هیدروشیمی، دقت داده‌های ورودی به مدل و سطح درک فرآیندهای ژئوشیمیایی در منطقه بستگی دارد (Guler & Thyne, 2004) استفاده، ترکیب و تلفیق روشهای آماری و هیدروژئوشیمیایی برای ارزیابی کیفیت آب زیرزمینی بسیار اهمیت دارد (Jandu et al, 2020; Ren et al, 2020; Feng et al, 2021). در این تحقیق هم از روشهای آماری و هیدروژئوشیمیایی استفاده شده است تا بتوان به درستی کیفیت آب زیرزمینی را بررسی کرد.

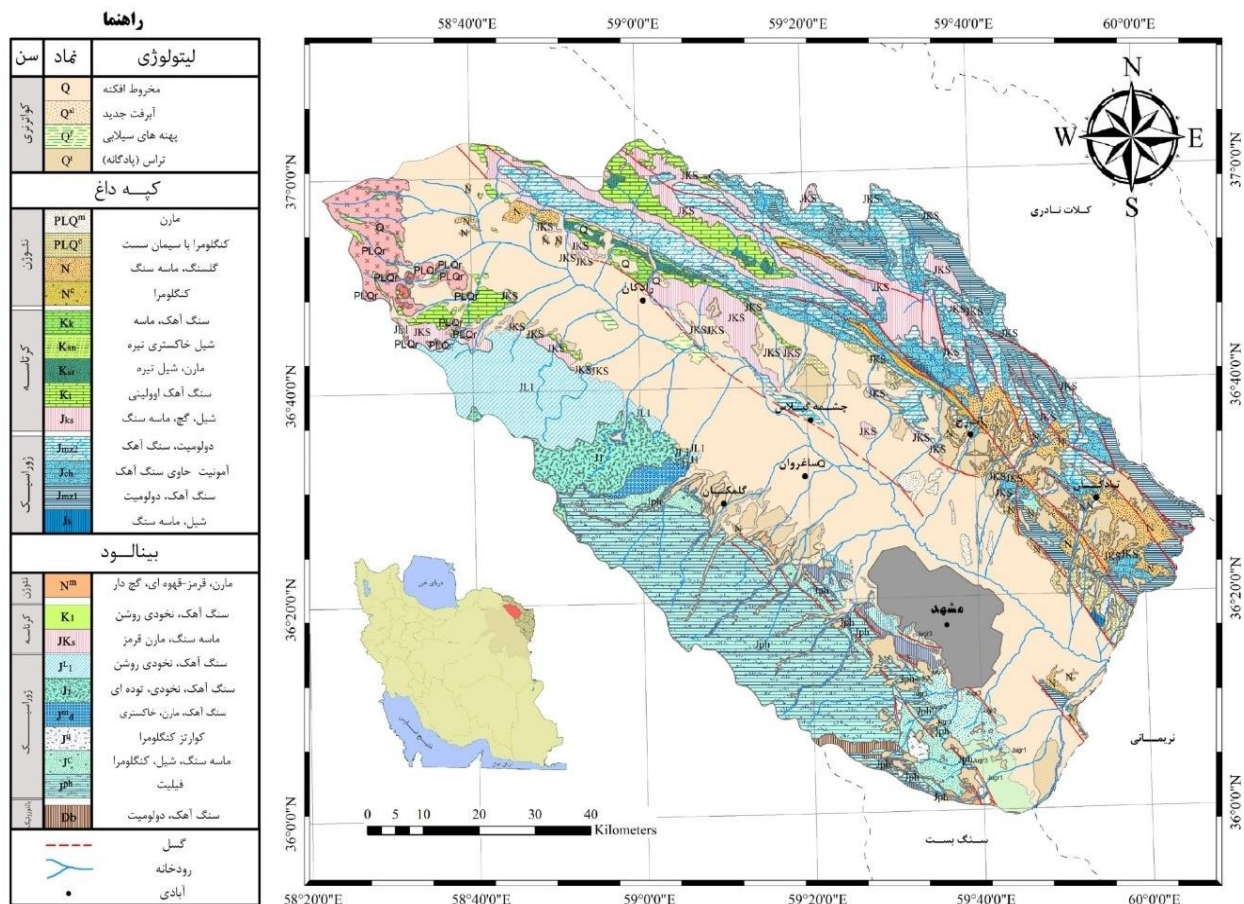
اهداف اصلی این مطالعه شناسایی (۱) خصوصیات هیدروژئوشیمیایی آبهای زیرزمینی، (۲) فرآیندهای کنترل‌کننده شیمی آبهای زیرزمینی، (۳) مناسب بودن آب زیرزمینی از نظر آشامیدنی، کشاورزی و (۴) مدل‌سازی هیدروژئوشیمیایی آب زیرزمینی در آبخوان مشهد-چناران می‌باشد.

موقعیت، زمین‌شناسی و هیدروژئولوژی منطقه مورد مطالعه

آبخوان مشهد-چناران در موقعیت طول جغرافیایی ۵۸ درجه و ۲۹ دقیقه تا ۵۹ درجه و ۵۶ دقیقه شرقی و عرض جغرافیایی ۳۵ درجه و ۵۸ دقیقه تا ۳۷ درجه و ۳ دقیقه شمالی واقع شده است. آبخوان مشهد-چناران به لحاظ جایگاه زمین‌شناسی در حد فاصل دو پهنه زمین‌شناسی کپه داغ و بینالود واقع شده است. پهنه بینالود با روند شمال غرب- جنوب شرق در امتداد پهنه البرز شرقی است که تا کشور افغانستان امتداد می‌یابد (شکل ۱). برخی این پهنه را به واسطه شباهت رخساره‌های پالتزوئیک آن، پهنه تدریجی بین ایران مرکزی و البرز به حساب می‌آورند و برخی دیگر آن را جزء ایران مرکزی می‌دانند. رخساره‌های این پهنه شامل مجموعه‌ای از سنگ رسوبی، آذرین و دگرگونی می‌باشد که طی دوره‌های مختلف زمین‌شناسی

تحت تاثیر حرکات تکتونیکی قرار گرفته اند. پهنه کپه داغ قسمت شمالی دشت مشهد را شامل می شود. این پهنه پس از کوهزایی کیمین پیشین برخوردار پلیت توران و ایران مرکزی به صورت یک حوضه رسوبی مستقل در آمده و رسوبگذاری در آن بدون وقفه تا الیگوسن آغازی با مجموعه ای از رخساره های رسوبی با ضخامت بیش از ۷۰۰۰ متر ادامه داشته است. به دلیل سرگذشت زمین شناسی متفاوت این دو پهنه (پس از دوران دوم زمین شناسی تاکنون) خصوصیات زمین ساختی و چینه شناسی رخنمون یافته در سطح محدوده مطالعاتی مشهد از تنوع قابل توجهی برخوردار می باشند (Aghanabati, 2006). به همین دلیل در این مقاله سازندهای زمین شناسی حوضه آبریز دشت مشهد به پنج دسته (سنگهای آذرین، سنگ های دگرگونی، رسوبی کربناته و رسوبی غیر کربناته و آبرفت ها) تقسیم بندی و درصد پوشش و اثر هر یک از آنها بر کیفیت آبهای زیرزمینی مورد بررسی قرار گرفته است.

به طور کلی گسل های راندگی و صفحات رورانده عمده ترین ساختارهای زمین شناسی به ویژه در ارتفاعات بینالود می باشد. تقریباً تمام گسل های راندگی روند شمال غرب- جنوب شرق دارند و سوی حرکت در تمامی آنها شمال - شمال شرق به سمت جنوب - جنوب غرب می باشد. این راندگیها بیانگر کوتاه شدگی در راستای شمال شرق- جنوب غرب هستند که تحت تاثیر یک میدان تنش انقباضی ایجاد شده و منجر به ایجاد گسل های امتداد لغز و شکستگی های کششی نیز شده است. عامل این تنش فشاری را می توان بسته شدن پالتوتیس و تصادم قطعات لیتوسفری توران و ایران دانست که باعث فرورانش قطعه لیتوسفری ایران به زیر قطعه لیتوسفری توران شده است (Alavi, 1991).

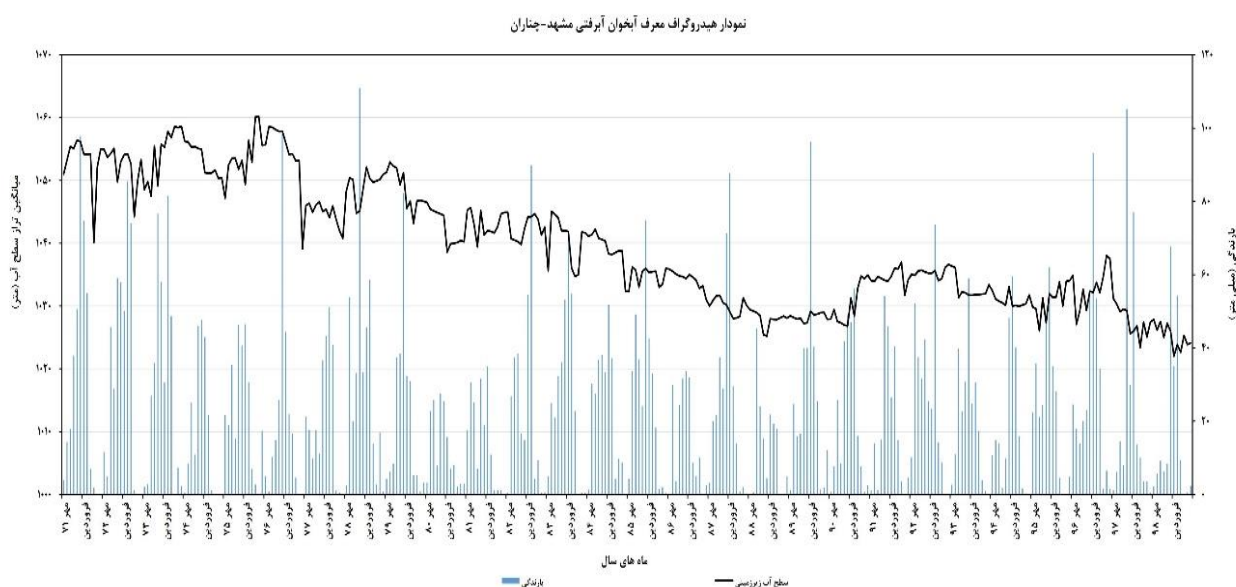


شکل ۱- نقشه ۱:۱۰۰۰۰۰ زمین شناسی حوضه آبریز دشت مشهد (Reginal Water Company of Khorasan Razavi, 2011)

طول آبخوان در گستره شمال غرب- جنوب شرق ۱۵۰ کیلومتر است. سنگ کف آبخوان دشت مشهد چناران، به دلیل عملکرد تعدادی گسل، که در امتداد غربی- شرقی کشیده می شود، دارای مورفولوژی یکسانی نیست (Velayati, 1995). جنس سنگ کف در ابتدای دشت (دوغانی و الماجوق) از رخساره های نئوزن تشکیل شده که تا حوالی چناران ادامه دارد و در جنوب چناران تا مشهد (حاشیه ارتفاعات بینالود) از فیلیت تشکیل شده است. در شمال کشف رود از حوالی رادکان تا شمال شهر توس سازند شوربجه و سنگ آهک های تیرگان سنگ کف را تشکیل داده و در جنوب شهر مشهد سنگ های متامورفیک و در شرق آن (حوالی طرق) گرانیت و در محل خروجی، از رخساره های نئوزن تشکیل شده است (Reginal Water Company of Khorasan Razavi, 2014) به علت ناهمواری سنگ کف و وجود نواحی تغذیه از کوههای بینالود و هزار مسجد، این آبخوان همگن

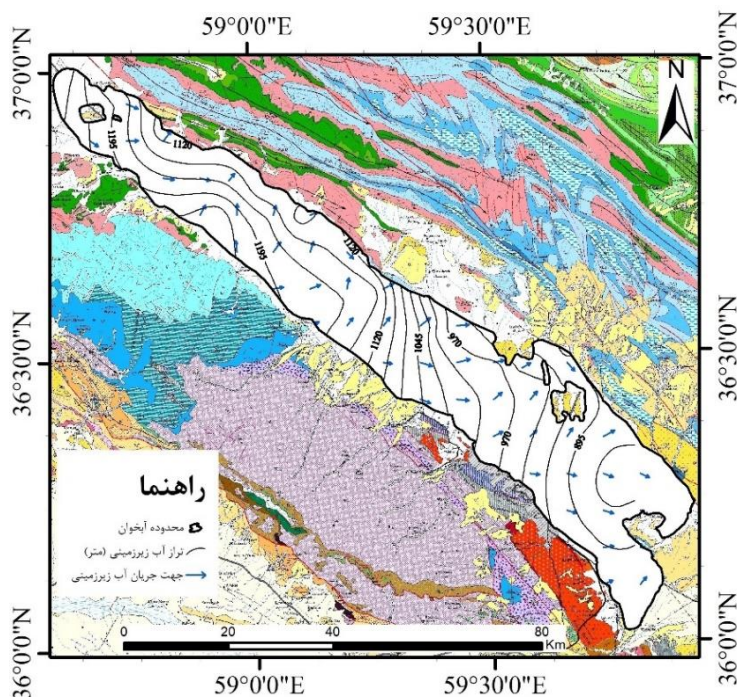
نبوده و از نظر آبدهی نیز وضع یکسانی ندارد. ضخامت لایه های آب ده دشت مشهد - چناران بسیار متغیر بوده و از ۲۰ تا ۱۵۰ متر نوسان دارد (2007; Nairizi & Janparvar, Akbari et al., 2009). عمق آب زیرزمینی از دامنه ارتفاعات جنوبی به سمت ارتفاعات شمالی کاهش می یابد. این روند، از تغییرات عمق سنگ کف در محدوده تبعیت می کند و در نتیجه عملکرد گسل طولی حاشیه شمالی دشت می باشد (Reginal Water Company of Khorasan Razavi, 2014).

با استفاده از داده های بارندگی ماهانه ایستگاه باران سنجی مشهد و داده های سطح آب پیژومترها، هیدروگراف دشت مشهد در دوره زمانی ۱۳۷۱ تا ۱۳۹۹ تهیه گردید (شکل ۲). تراز سطح آب زیرزمینی از سال ۷۱ تاکنون یک روند کاهشی را نشان می دهد. به طوری که حداکثر تراز سطح آب زیر زمینی در مهرماه ۷۱ حدود ۱۰۵۰ متر می باشد که در مهرماه ۹۹ به ۱۰۲۳ متر رسیده است. در واقع در یک فاصله زمانی ۲۸ ساله حدود ۲۷ متر تراز سطح آب زیرزمینی کاهش یافته است. این کاهش سطح آب زیرزمینی به دلیل افزایش برداشت از چاه های بهره برداری در محدوده مطالعاتی است.



شکل ۲- نمودار هیدروگراف معرف آبخوان آبرفتی مشهد-چناران

برای بررسی نحوه تغییرات جریان آب زیرزمینی یکی از مناسب ترین روش ها رسم منحنی تراز یا خطوط هم پتانسیل سطح ایستابی می باشد. بنابراین منحنی تراز سطح آب زیرزمینی دشت مشهد برای داده های پیژومتری شهریور ماه ۱۳۹۹ رسم گردید (شکل ۲). با توجه به این شکل، حداکثر سطح آب زیرزمینی در قسمت شمال غرب منطقه به میزان ۱۲۷۰ متر و حداقل آن در قسمت های جنوب شرقی دشت حدود ۸۵۷ متر مشاهده می شود. تغذیه آبخوان از سازندهای مجاور دشت، منحنی های تراز سطح آب زیرزمینی را در قسمت های شمال غرب و غرب را تحت تأثیر قرار داده و به علت ایجاد گرادیان هیدرولیکی بالا، فاصله منحنی ها کم و بهم فشرده هستند. با کاهش تغذیه آبخوان به سمت جنوب شرق دشت، فاصله منحنی ها در این راستا بیشتر می گردد. جهت جریان آب زیرزمینی عمدتاً از جهت جریان های سطحی و شیب توپوگرافی منطقه تبعیت می کند. بر همین اساس جهت جریان آب زیرزمینی در دشت مشهد چناران از غرب و شمال غرب به سمت شرق و جنوب شرق می باشد (Lashkari pour et al., 2005; Reginal Water Company of Khorasan Razavi, 2014). نقشه سطح تراز آب زیرزمینی دشت مشهد، تهیه شده بر اساس سطح ایستابی اندازه گیری شده در شهریور ماه ۱۳۹۹ نیز رسم شده است (شکل ۳)، نشام می دهد که جهت جریان آب زیرزمینی در کل دشت از ارتفاعات شمال غرب و غرب به سمت جنوب شرق منطقه می باشد. تغذیه آبخوان از سازندهای مجاور و همچنین شیب توپوگرافی کنترل کننده جهت کلی جریان آب زیرزمینی دشت مشهد می باشد.



شکل ۳- نقشه سطح تراز و جهت جریان آب زیرزمینی آبخوان مشهد-چناران در شهریور ماه ۹۹

مواد و روش‌ها

داده‌های بکار رفته در این تحقیق برگرفته از داده‌های شرکت آب منطقه‌ای استان خراسان رضوی می‌باشد. در ابتدا جهت درک بهتر تاثیر سازندهای زمین شناسی بر منطقه، لیتولوژی منطقه به پنج دسته (آذرین، دگرگونی، رسوبی کربناته، رسوبی غیر کربناته و آبرفت) طبقه بندی شد. سپس از داده های کیفی منابع انتخابی (چشمه، قنات و چاه) از سال ۱۳۶۶ الی ۱۳۹۹ استفاده شد، اما به دلیل زیاد بودن داده ها، از میانگین آماری داده های منابع آب موجود در هر یک از سازندهای پنجگانه بکار گرفته شد. همچنین جهت به روز بودن داده های کیفی و ارزیابی شیمی آب زیرزمینی، از ۱۴ نمونه چاه های پیزومتری موجود (برداشت شده توسط شرکت آب منطقه ای استان خراسان رضوی) در آبخوان در طی شهریور ۱۳۹۹ استفاده شده است (شکل ۵-ب). برای انجام این تحقیق از نرم افزارهای SPSS، برای روشهای آماری، ArcGIS برای نمایش و توزیع مکانی داده ها، Grapher برای نمودارهای پایپر و برای به دست آوردن شاخص اشباع و مدل هیدروژئوشیمی از نرم افزار Phreeqc استفاده شده است. با استفاده از داده‌های هیدروشیمیایی، از روش خوشه سلسله مراتبی^۱ جهت خوشه بندی نمونه‌های آب زیرزمینی استفاده گردید و با استفاده از این روش نمونه‌های آب زیرزمینی گروه‌بندی شدند. سپس کیفیت آب از لحاظ تیپ آب و نمایه‌های اشباع در این گروه‌ها به صورت جداگانه مورد بررسی قرار گرفت. جهت تشخیص مجموعه‌ای از شرایط هیدروژئولوژیکی و فرآیندهای هیدروشیمیایی که کیفیت آب زیرزمینی دشت مشهد را تحت تأثیر قرار داده‌اند از روش تحلیل عاملی استفاده گردید. هدف اصلی از چنین آنالیزهایی، یافتن چند عامل یا فاکتور است که می‌توانند پراکندگی داده های هیدروشیمیایی را توجیه کنند (Smith, 2002). تفسیر و تعیین منشاء هر یک از فاکتورها بر اساس بارهای عاملی، شرایط هیدروژئولوژیکی، زمین شناختی و فرآیندهای هیدروشیمیایی صورت می‌گیرد. در این مطالعه ابتدا استاندارد سازی داده ها صورت گرفته و سپس تحلیل عاملی با استفاده از روش کایسر (Kaiser, 1960) و چرخش واریماکس برای تعیین تعداد فاکتورها در ۱۴ نمونه آب زیرزمینی به کار گرفته شد. مدل عاملی بکار رفته در این تحقیق شامل دو عامل و یازده متغیر است. جهت شناخت منشأهای مختلف یون های موجود در آب زیرزمینی و روندهای کنترل کننده هیدروژئوشیمی آب زیرزمینی، تکنیک های هیدروژئوشیمیایی مختلف (دیاگرام‌های ترکیبی، دیاگرام گیبس و شاخص اشباع و ...) بکار گرفته شد. مدل ژئوشیمیایی معکوس در شناسایی واکنش هایی که در طول مسیر جریان، هیدروشیمی آب را تحت تأثیر قرار می دهند به کار می‌رود. برای اجرای این مدل دو ترکیب آب در دو نقطه ابتدایی و انتهایی در طول مسیر جریان به علاوه تعریف یک سری فاز کانی در طول این مسیر مورد نیاز می‌باشد (Parkhurst et al., 1980). این مدل مجموعه ای از انتقال فاز و واکنش های طول مسیر جریان را تعیین می‌نماید. برای محاسبه مدل ژئوشیمیایی معکوس در آبخوان مشهد-چناران از نرم افزار Phreeqc استفاده گردید (Parkhurst and Appelo, 1999). مدل ژئوشیمیایی معکوس در شناسایی واکنش‌هایی که در طول مسیر جریان، هیدروشیمی آب را تحت تأثیر قرار می‌دهند به کار گرفته شد.

^۱ Hierarchical Cluster

یافته ها و بحث

در ابتدا حوضه آبریز دشت مشهد، از نظر زمین شناسی به پنج دسته (سنگهای آذرین، سنگ های دگرگونی، رسوبی کربناته و رسوبی غیر کربناته و آبرفت ها) تقسیم بندی شد. بیشترین مساحت منطقه توسط آبرفت و سپس سنگ های دگرگونی در قسمت جنوب و آهک مزدوران در قسمت شمال محدوده مورد نظر پوشیده شده است. با توجه به میانگین گیری از هر سازند، آب خروجی از سنگهای آذرین به دلیل انحلال سیلیکاتها و پلاژیوکلازها دارای تیپ CaNaHCO_3 ، آب خروجی از سنگ های دگرگونی به دلیل انحلال فلدسپارها دارای تیپ CaHCO_3 ، منابع آب رسوبی کربناته و رسوبی غیر کربناته به دلیل انحلال آهک و دولومیت و تیخیریهها دارای تیپ CaMgCl و آبرفت ها دارای تیپ NaCl می باشند. جهت به روز بودن داده ها از نتایج آنالیز کیفی آب چاه های شهریور ماه ۱۳۹۹ استفاده شده است. جهت درک و تفسیر بهتر، منابع آب از لحاظ آماری به دو گروه تقسیم بندی شدند. کیفیت نمونه های آب گروه اول بیشتر متاثر از انحلال کربناته ها، پلاژیوکلازها و کمی تیخیریهها و گروه دوم بیشتر ناشی از انحلال سیلیکاته ها، پلاژیوکلازها و همچنین تیخیری ها می باشند. با توجه به نتایج مدل معکوس شیمیایی، انحلال کانیهای همانند ژپس و انیدریت در گروه اول سبب رسوب کانیهای همانند کلسیت، دولومیت و آلبیت در گروه دوم می شوند. نتایج مدل نسبت به روش میانگین گیری (حسابی، هندسی) حساس می باشند. از نظر شاخص های کیفی گروه دوم به دلیل قرار گرفتن در انتهای آبخوان و همچنین تحت تاثیر مستقیم سازندهای تیخیری (در شمال غرب محدوده)، EC و TDS بالایی را دارند و از نظر شاخص GQI و شرب دارای کیفیت بد و مناسب و از نظر کشاورزی در رتبه خیلی شور و صنعت دارای آب رسوبگذار می باشد.

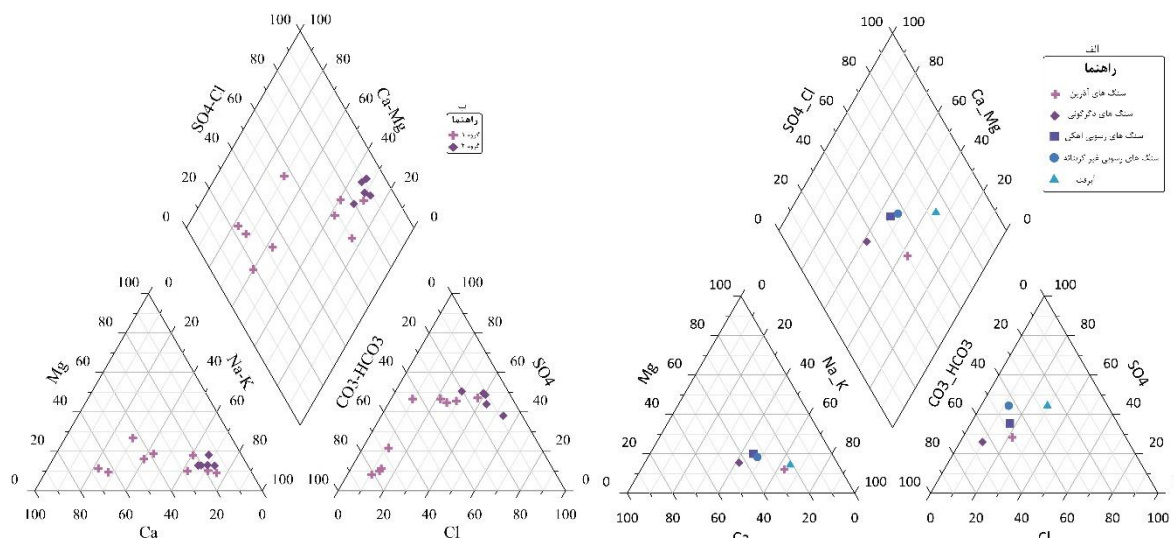
تاثیر سازندهای زمین شناسی بر روی آب های زیرزمینی

در این بخش با توجه به لیتولوژی مربوط به هر سازند که در نقشه زمین شناسی مشاهده می شود، تیپ آب ها تعیین شده است. برای بررسی تاثیر گذاری سازندهای زمین شناسی بر کیفیت آب های زیرزمینی، داده های منابع آب بدون در نظر گرفتن زمان و از سال ۱۳۶۶ الی ۱۳۹۹ در نظر گرفته شده است. در سنگ های آذرین تعداد ۱۱ چشمه، ۷ قنات و ۲ عدد چاه، در سنگ های دگرگونی تعداد ۲۴ چشمه، ۵۵ قنات و ۱۴ عدد چاه، در سنگ های رسوبی کربناته تعداد ۲۶ چشمه، ۱۴ قنات و ۳ عدد چاه، در سنگ های رسوبی غیر کربناته تعداد ۲۰ چشمه، ۲۲ قنات و ۱ عدد چاه و در آبرفت تعداد ۸ چشمه، ۳۴ قنات و ۷۹۰ عدد چاه کیفی مشاهده شدند. به دلیل ازدیاد داده، در هر کدام از گروه های سازندی میانگین گیری صورت گرفته است (جدول ۱).

جدول ۱- درصد پوشش و تعداد منابع آبی سازندهای زمین شناسی پنجگانه حوضه آبریز دشت مشهد، و میانگین کیفی و تیپ آب نمونه های آب هر یک از گروه سازندهای طبقه بندی شده

تیپ آب	TDS	EC ($\mu\text{S/cm}$)	pH	CO_3^{2-}	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	K^+	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	تعداد نمونه	درصد پوشش	طبقه بندی سازندهای منطقه
بی کربناته	۶۸۱	۱۰۸۱	۸/۰۵	۷/۹	۲۶۰/۸	۱۵۲/۷	۱۱۶/۸	۰/۷۷	۱۴۰	۲۶/۸	۵۵/۶	۲۰	۵/۲	آذرین
بی کربناته	۲۹۳	۴۶۴	۸/۰۴	۳/۳	۱۶۸/۴	۶۹/۵	۲۶/۱۵	۰	۳۹/۱	۱۴/۶	۴۰/۶	۹۳	۱/۹	دگرگونی
کلره	۶۰۸	۹۶۵	۷/۹۳	۳	۲۲۹/۷	۱۷۴/۱	۸۴/۱۷	۱/۶۵	۸۳/۲	۳۷/۳	۶۴/۴	۴۳	۲۹/۹	رسوبی کربناته
کلره	۶۸۹	۱۰۹۳	۷/۹۹	۳/۶	۲۴۰/۸	۲۵۰/۲	۶۸/۸۴	۰/۹۶	۱۰۲/۸	۳۹/۷	۷۲/۵	۴۳	۱۶/۶	رسوبی غیر کربناته
کلره	۱۰۹۲	۱۷۳۴	۸/۰۲	۳/۷	۲۰۷/۹	۳۶۴/۶	۲۳۴/۳	۳/۸۱	۲۲۱/۹	۵۲/۱	۷۲/۵	۸۳۲	۴۶/۵	آبرفت

موقعیت میانگین کیفیت منابع آبی هر یک از دسته سازندهای پنجگانه بر روی نمودار پایپر (شکل ۴-الف) نشان می دهد که تیپ غالب آب سازندهای آذرین، بی کربناته (CaNaHCO_3)، دگرگونی، بی کربناته (CaHCO_3)، رسوبی کربناته و رسوبی غیر کربناته، کلره (CaMgCl) و آبرفت ها، کلره (NaCl) می باشد (جدول ۱). در سنگ های آذرین، وجود کانی های سیلیکاته و پلاژیوکلازها (آلبیت و آنورتیت) باعث افزایش یونهای کلسیم و سدیم در آب می شوند. در سنگ های دگرگونی بیشترین تاثیرات حاصل انحلال فلدسپارها می باشند. در سازندهای رسوبی کربناته و غیر کربناته انحلال کربناته هایی مثل آهک و دولومیت و غیر کربناته هایی مثل تیخیری ها باعث افزایش یونهای نظیر کلسیم و منیزیم و کلراید در آب شده است. در آبرفت به دلیل تاثیر گذاری این چهار سازند بر روی آبرفت و مسافت زیاد طی شده توسط آب در طول جهت جریان تیپ غالب آب را به سمت سدیم کلراید پیش می برد، اگر چه ترکیبی از همه تیپ های آب در آبرفت مشاهده می شود.



شکل ۴- موقعیت الف) میانگین کیفیت نمونه های آب هر یک از دسته سازندهای پنجگانه زمین شناسی، و ب) منابع آبی هر یک از دو گروه آب زیرزمینی آبخوان آبرفتی بر روی نمودار پایپر

تحلیل آماری، دندروگرام، ضریب همبستگی و تحلیل عاملی^۱ کیفی نمونه های آب زیرزمینی

برای بررسی کیفیت آب زیرزمینی در منطقه مورد مطالعه، ۱۴ منبع چاه انتخابی کیفی آب زیرزمینی در شهریور ماه سال ۱۳۹۹ مورد استفاده قرار گرفت که نتایج آماری حاصل از این ۱۴ نمونه به صورت خلاصه در جدول ۲ آورده شده است.

جدول ۲- نتایج آنالیز ۱۴ چاه انتخابی کیفی در شهریور ماه ۱۳۹۹

	Minimum	Maximum	Mean	Std	Skewness	Kurtosis
Ca	۴۴	۱۹۰	۱۰۵/۴	۴۸/۶	۰/۴	-۱
Mg	۹/۶	۲۰۴	۶۹/۳	۵۵/۴	۱	۱/۱
Na	۱۸/۴	۷۴۹/۸	۲۳۰	۲۶۱/۵	-۰/۲	-۱/۵
K	-۰/۴	۵/۹	۲/۹	۲/۱	-۰/۱	-۱/۹
HCO ₃	۱۴۶/۴	۴۸۸	۲۹۹/۶	۸۱/۲	۲/۷	۸/۹
Cl	۳۱/۵	۹۴۵	۳۵۳	۳۱۹/۸	-۰/۵	-۱/۳
SO ₄	۲۴	۱۲۰۹/۶	۴۵۱/۹	۳۶۳/۴	۰/۵	-۰/۴
EC	۴۴۰	۵۶۰۰	۲۴۳۰	۱۷۳۳/۶	-۰/۴	-۱/۲
TDS	۲۷۷/۲	۳۵۲۸	۱۵۳۰/۹	۱۰۹۲/۲	-۰/۴	-۱/۲
TH	۱۸۰	۱۲۵۰	۵۵۲/۵	۳۳۸/۶	-۰/۶	-۰/۵
SAR	-۰/۶	۹/۹	۵/۳	۳/۵	-۰/۲	-۱/۸
PH	۷/۳	۷/۹	۷/۶	۰/۲	-۰/۲	-۱/۱

تعداد ۹ متغیر هیدروژوشیمیایی (EC، pH، Ca²⁺، Na⁺، Mg²⁺، K⁺، Cl⁻، SO₄²⁻ و HCO₃⁻) نمونه های آب زیرزمینی در آنالیز خوشه ای با استفاده از نرم افزار SPSS مورد بررسی آماری قرار گرفت. ابتدا قبل از آنالیز خوشه ای، به دلیل عدم نرمال بودن وضعیت داده ها، تبدیل لگاریتمی روی داده ها و همچنین استاندارد سازی از طریق معادله زیر صورت گرفت:

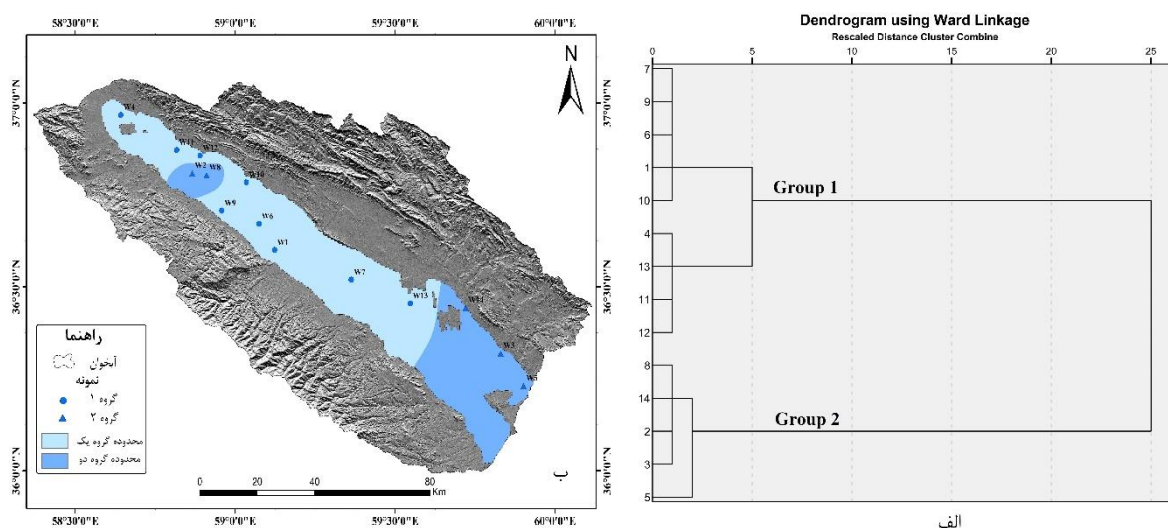
$$Z = \frac{x - u}{s}$$

که در آن: x : مقدار پارامتر، u : میانگین مقدار پارامتر و s : انحراف معیار می باشد. این استاندارد سازی داده ها منجر به ایجاد وزن برابر در متغیرها می گردد به خصوص که روش متوسط فاصله اقلیدسی تحت تأثیر متغیرهایی با وزن بالاتر می باشد (Guler et al 2002).

با توجه به شکل دندروگرام حاصل از نرم افزار SPSS، و مشاهده و تفکیک گروه ها، فاصله ۱۰ در نظر گرفته شده است. بر این اساس دو گروه (یک گروه دارای EC و TDS بالا و یک گروه دارای EC و TDS پایین) در دندروگرام شناسایی گردید که هر کدام بیانگر رخساره های مختلف

^۱ Principal components analysis (PCA)

هیدروژئوشیمی می‌باشند (شکل ۵). به طوری که نمونه‌های گروه اول (نمونه‌های شماره ۱، ۴، ۶، ۷، ۹، ۱۱، ۱۲ و ۱۳؛ ۶۵ درصد نمونه‌های آب زیرزمینی) در بخش مرکزی و شمال غربی آبخوان و گروه دوم (نمونه‌های شماره ۲، ۳، ۵، ۸ و ۱۴؛ ۳۵ درصد نمونه‌های آب زیرزمینی) در بخش شمال غرب و جنوب شرق آبخوان واقع شده‌اند. نمونه‌های شماره ۲ و ۸ به دلیل اینکه تحت تاثیر سازندهای تبخیری قرار گرفته است دارای EC و TDS بالایی می‌باشد که در گروه دوم قرار گرفته است.



شکل ۵- الف) دندروگرام نمونه‌های آب زیرزمینی، و ب) موقعیت گروه‌های مختلف نمونه‌های آب زیرزمینی

از ضریب همبستگی اسپیرمن (Cohen, 1988) برای اندازه گیری رابطه بین متغیرهای کلسیم، سدیم، پتاسیم، بی کربنات، کلراید، سولفات، PH و EC در گروه‌های ۱ و ۲ با یکدیگر استفاده شده است (جدول ۳). میزان همبستگی بین کلراید و سدیم، کلراید و پتاسیم، کلراید و سولفات بالا می‌باشد که بیانگر همبستگی بالای کانیهای تبخیری در محدوده مورد مطالعه می‌باشد. میزان همبستگی بین کلسیم و منیزیم و TH بالا می‌باشد که بیانگر انحلال کربنات‌ها می‌باشد. انحلال کانیها سبب افزایش EC می‌شود، بنابراین همبستگی بالایی را نشان می‌دهد.

جدول ۳- ضریب همبستگی اسپیرمن بین یون‌های منابع آبی گروه یک و دو

	Ca	Mg	Na	K	TH	EC	pH	HCO ₃	Cl	SO ₄
Ca	۱									
Mg	**۰/۸۳	۱								
Na	**۰/۸۷	**۰/۹۱	۱							
K	**۰/۹۳	**۰/۹۱	**۰/۹۸	۱						
TH	**۰/۹۲	**۰/۹۸	**۰/۹۴	**۰/۹۵	۱					
EC	**۰/۹۱	**۰/۹۵	**۰/۹۹	**۰/۹۸	**۰/۹۷	۱				
pH	-/۱۱	-/۰۴	-/۲۱	-/۲۱	-/۰۷	-/۱۶	۱			
HCO ₃	-/۰۸	-/۴۹	-/۲۱	-/۱۵	-/۳۶	-/۲۷	*-/۵۳	۱		
Cl	**۰/۹۲	**۰/۸۵	**۰/۹۶	**۰/۹۷	**۰/۹۱	**۰/۹۵	-/۲۶	-/۰۲	۱	
SO ₄	**۰/۸۵	**۰/۹۶	**۰/۹۶	**۰/۹۵	**۰/۹۶	**۰/۹۸	-/۱۳	-/۳۸	**۰/۸۸	۱

*همبستگی در سطح ۰/۰۵ (۲ دنباله) معنی دار است.

**همبستگی در سطح ۰/۰۱ (۲ دنباله) معنی دار است.

تشخیص مجموعه‌ای از شرایط هیدروژئولوژیکی و فرآیندهای هیدروژئوشیمیایی که کیفیت آب زیرزمینی را تحت تأثیر قرار می‌دهند مشکل است، به همین جهت از تحلیل عاملی استفاده می‌شود (Jolliffe, 2005). نتایج حاصل از تحلیل عاملی نشان دهنده آن است که این عامل‌ها حدود ۹۵٪ از کل میزان اشتراک را در بردارند. بطوریکه از این مقدار حدود ۷۸/۵٪ بوسیله عامل یک و ۱۵/۱٪ توسط عامل دو تعیین می‌شود. از میان ضرائب هر عامل، ضرائب بالای ۰/۶ که به صورت پررنگ در جدول ۱ نشان داده شده‌اند، نشانگر پارامترهای مؤثر در هر عامل هستند. فاکتور یک ۷۸/۵ درصد از واریانس کلی را به خود اختصاص داده است. مقدار بار عاملی این فاکتور برای یون‌های آب زیرزمینی Mg^{2+} ، Cl^-

در هیدروژئوشیمی آب ایفا می‌نماید. بار عاملی بالا در یونهای Ca^{2+} , Mg^{2+} و TH بیانگر یک منبع مشترک (کربنات ها) در آب زیرزمینی می‌باشد. بار عاملی بالا در یونهای Na^+ , Ca^{2+} , K^+ و SO_4^{2-} بیانگر یک منبع مشترک (تبخیری ها) در آب زیرزمینی می‌باشد و عامل کنترل کننده شوری آب است. فاکتور دو ۱/۱۵ درصد از واریانس کلی را به خود اختصاص داده است. مقدار بار عاملی فاکتور دو برای یونهای آب زیرزمینی HCO_3^- و pH بالا می‌باشد (جدول ۴). بنابراین عامل مشترک بین فاکتور دو و یک هوازدگی کانیهای کربناته می‌باشد که سبب ایجاد pH بافری می‌شود.

جدول ۴- آنالیز فاکتور پارامترهای شیمیایی نمونه های آب زیرزمینی در گروه یک و دو

Component	Component	
	1	2
Ca	۰/۹۲۷	-۰/۰۶۴
Mg	۰/۹۵۱	۰/۲۳۹
Na	۰/۹۸۵	-۰/۰۳۴
K	۰/۹۸۹	-۰/۰۷۳
HCO_3	۰/۲۴۵	۰/۸۹۷
Cl	۰/۹۶۲	-۰/۱۸۲
SO_4	۰/۹۷۳	۰/۱۲۱
TH	۰/۹۸۱	۰/۱۴
EC	۰/۹۹۸	۰/۰۳۲
TDS	۰/۹۹۸	۰/۰۳۲
pH	۰/۱۹	-۰/۸۴۸
% of Variance	۷۸/۴۹۲	۱۵/۱۱۱
Cumulative %	۷۸/۴۹۲	۹۳/۶۰۳

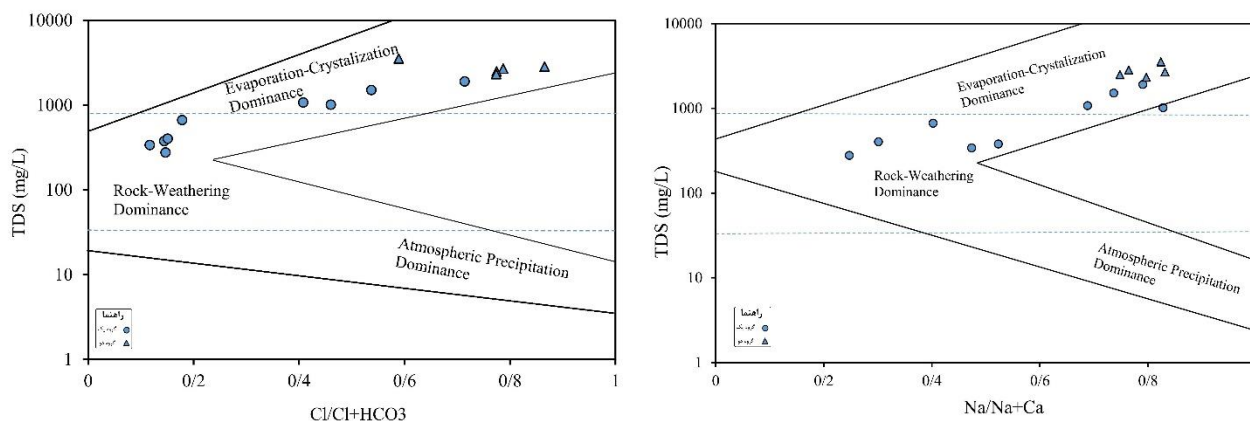
بررسی تکامل شیمیایی آب های زیرزمینی با بکارگیری تکنیک های هیدروژئوشیمیایی

دیاگرام پایپر: موقعیت منابع آبی هر یک از دو گروه آب زیرزمینی آبخوان ابرفتی دشت مشهد بر روی دیاگرام پایپر در شکل ۴-ب نشان داده شده است. شوری در گروه اول (نمونه های شماره ۱، ۴، ۶، ۷، ۹، ۱۰، ۱۱، ۱۲ و ۱۳) پایین است و ترتیب آنیون و کاتیون در این گروه بصورت $\text{Na} > \text{Ca} > \text{K} > \text{Mg} > \text{CO}_3 > \text{Cl} > \text{HCO}_3 > \text{SO}_4$ می‌باشد. در این گروه کاتیون غالب سدیم و آنیون غالب سولفات می‌باشد. و تیپ آب در این گروه را می‌توان به صورت کلی سولفات سدیم-کلسیم یا Na-Ca-SO_4 معرفی نمود. بالا بودن غلظت یون سدیم در این گروه از طرفی به دلیل انحلال کانی های تبخیری مثل هالیت (سازند Jks) و از طرف دیگر به دلیل حضور کانیهای پلاژیوکلاز سدیم دار از قبیل آلبیت در جنوب منطقه مورد مطالعه می‌باشد. بالا بودن غلظت یون سولفات و کلسیم در این گروه به دلیل حضور محتوای کانی های تبخیری از قبیل ژپیس (سازند Jks) در محدوده مطالعاتی می‌باشد. ترتیب آنیون و کاتیون در گروه دوم (نمونه های شماره ۲، ۳، ۵، ۸ و ۱۴)، بصورت $\text{Na} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{K} > \text{CO}_3 > \text{Cl} > \text{SO}_4 > \text{HCO}_3$ می‌باشد. در این گروه کاتیون غالب در این گروه سدیم و آنیون غالب کلراید می‌باشد. تیپ آب در این گروه را می‌توان کلراید سدیم یا Na-Cl معرفی نمود. بالا بودن غلظت یون سدیم و کلر در این گروه به دلیل شوری زیاد در انتهای آبخوان و حضور کانی هالیت (سازند Jks) در منطقه مورد مطالعه می‌باشد.

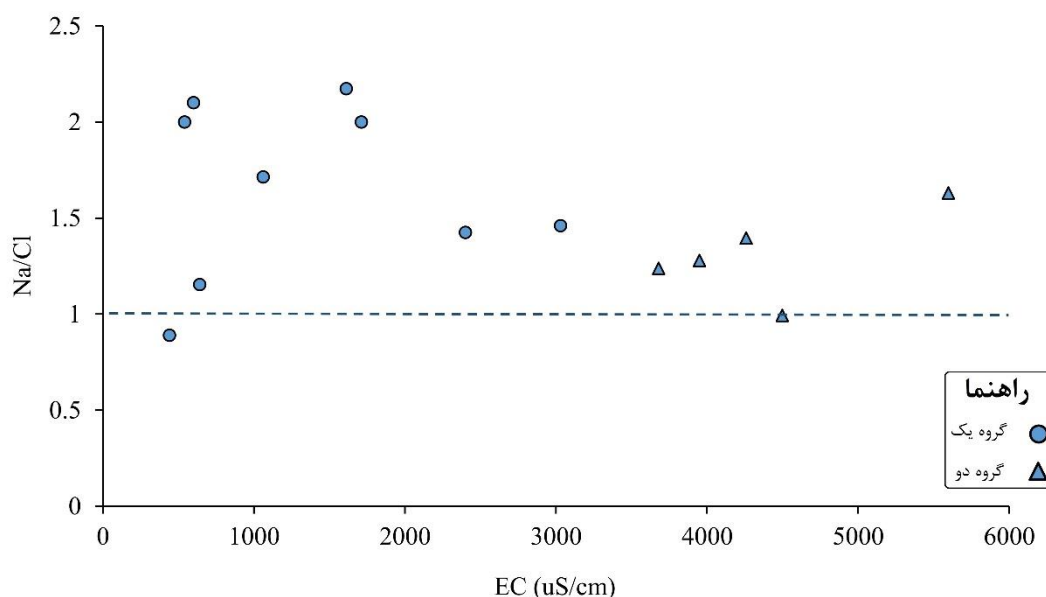
بر اساس این خوشه بندی می‌توان آب زیرزمینی در منطقه مورد مطالعه را به سه منطقه تغذیه، تخلیه و تغذیه متاثر از سازند تبخیری (Jks) تقسیم بندی نمود، به طوری که گروه ۱ دارای آب منطقه تغذیه می‌باشند و از ارتفاعات شمال غرب و غرب منطقه تغذیه می‌گردند. گروه ۲ جز منطقه تخلیه، واقع در بخش جنوب شرق و همچنین مناطق تغذیه متاثر از سازند تبخیری (Jks) می‌باشند.

فرآیندهای کنترل کننده شیمی آب زیرزمینی: به طور کلی، تعامل آب و سنگ مهمترین عامل تأثیرگذار بر ترکیب ژئوشیمیایی آبهای زیرزمینی (Appelo and Willemsen 1987) است و تحقیقات نشان می‌دهد که هوازدگی سنگ و انحلال کانیهای سنگ میزبان همراه با تبادل یونی به طور کلی فرآیندهای اصلی به وجود آوردن یون در آبهای زیرزمینی هستند (Liu et al. 2014). براساس پلات نمونه های آب بر روی نمودارهای گیبس، نسبت کاتیونهای غالب ($\text{Na}^+ / \text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+}$) در مقابل آنیونهای غالب ($\text{Cl}^- / \text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-$)، (شکل ۶)، عوامل کنترل کننده شیمی آبهای زیرزمینی آبخوان مشهد، ریزشهای جوی، هوازدگی سنگها و تبخیر و تبلور معرفی شده اند. همانگونه که شکل ۶ نشان می‌دهد، اکثریت نمونه ها در ناحیه تأثیر انحلال تبخیریها قرار می‌گیرند، اما بطور کلی حدود ۳۶ درصد از یون های محلول در آب نمونه ها حاصل هوازدگی سنگ ها و ۶۴ درصد حاصل انحلال کانیهای تبخیری و یا حاصل از تاثیر فرایندهای تبخیری می‌باشد. شکل ۷ نشان می‌دهد که در بیشتر نمونه های آب،

نسبت سدیم به کلراید بیشتر از یک می باشد که وقوع تبادل یونی را در این منابع تأیید می کند (Duan et al., 2016. Zhang et al., 2020).



شکل ۶- پلات نمونه ها آب بر روی نمودارهای گیبس (Gibbs, 1970).

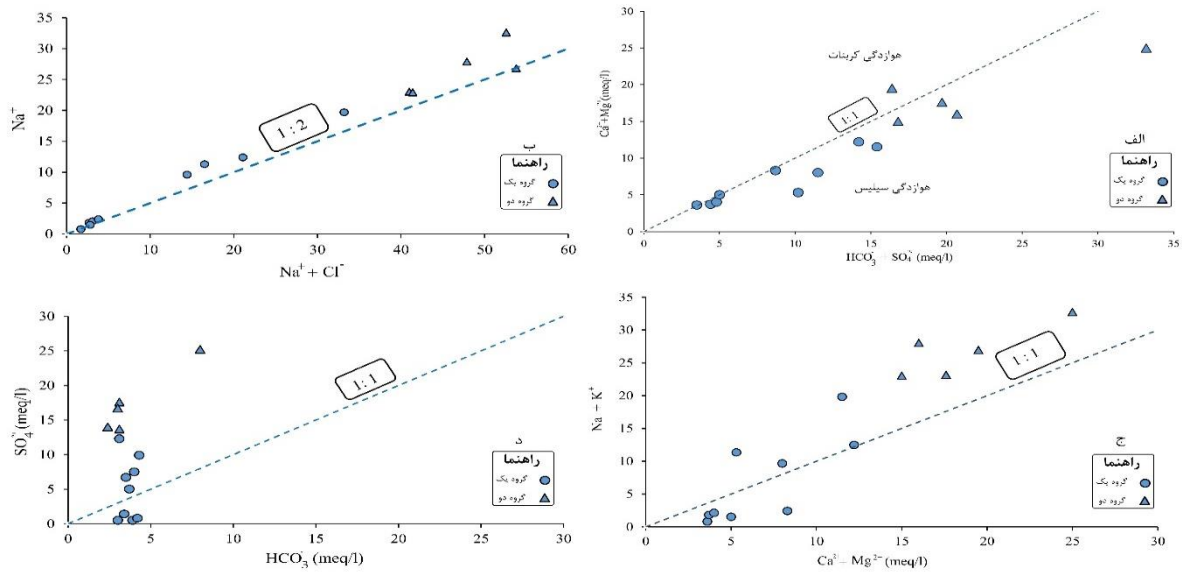


شکل ۷- ارتباط $NaCl$ و EC در منطقه مورد مطالعه

دیگرام های ترکیبی: در نمودار ترکیبی $Ca+Mg$ در مقابل SO_4+HCO_3 (شکل ۸-الف)، برخی از نمونه های گروه ۱ نزدیک به خط ۱:۱ پلات شده و نشان دهنده نقش فرایند هوازدگی سیلیکاتها و انحلال کربناتها در کیفیت آب می باشد. اما، بیشتر نمونه ها از خط دور شده و به سمت SO_4+HCO_3 تمایل دارند و در محدوده هوازدگی سیلیکاتها واقع شده اند (Datta and Tyagi, 1996). در بیشتر نمونه های آب گروه یک و یک نمونه در گروه دو نسبت $Na^+ + Cl^-$ به Na^+ حدود ۰/۵ می باشد (شکل ۸-ب) که نشان دهنده انحلال هالیت، اما در بیشتر نمونه های گروه دو و تعدادی از نمونه های گروه یک این نسبت بیشتر از ۰/۵ می باشد. این بدان معنی می باشد که آزادسازی سدیم هم از هالیت و هم از سیلیکاتهایی مانند آلبیت نقش بسیار مهمی در میزان غلظت یون های سدیم و کلراید در این منابع آبی را دارد (Hounslow, 1995; Dhiman and Keshari, 2010).

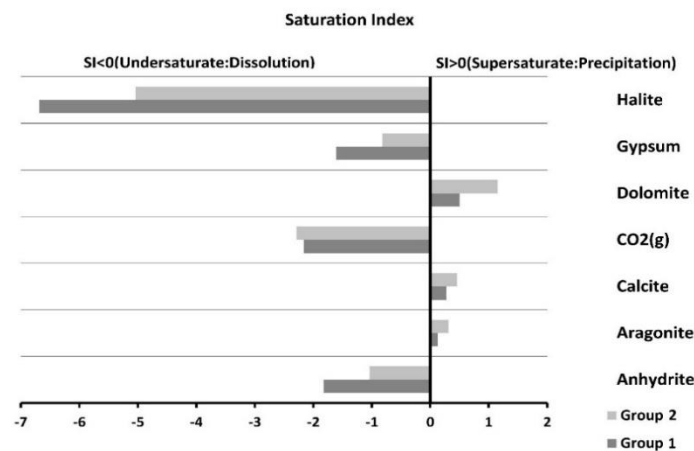
اگر نسبت $Na+K$ به $Ca+Mg$ کوچکتر از یک باشد انحلال کانی های کربناته، و اگر بزرگتر از یک باشد انحلال کانیهای سیلیکاته (مانند فلدسپاتها) عامل عمده کنترل کننده نرخ ورود کاتیون های سدیم، کلراید، کلسیم و منیزیم به داخل آب خواهد بود. اگر این نسبت مساوی یک باشد انحلال هم زمان و متعادل کانی های کربناته و سیلیکاته اهمیت بیشتری نسبت به انحلال هر یک از این کانی ها به تنهایی در تعیین غلظت کاتیون های اصلی در آب خواهد داشت (Arslan et al., 2017; Gaikwad et al., 2019). همانطور که در شکل ۸-ج مشاهده می شود در اکثریت نمونه

های گروه یک نسبت $Na+K$ به $Ca+Mg$ کمتر از یک است، به این معنا که در این گروه بیشتر نمونه ها حاصل انحلال کربناتها و تمام نمونه های گروه دوم و برخی از نمونه های گروه اول نسبت بزرگتر از یک را دارا می باشند، بنابراین، همه نمونه های گروه دوم و برخی از نمونه های گروه اول حاصل انحلال سلیکاتها می باشند. اگر نسبت SO_4^{2-} به HCO_3^- کمتر از یک باشد نشان دهنده تأثیر انحلال کربنات ها در افزایش غلظت یون بیکربنات نسبت به سولفات، و اگر بیشتر از یک باشد تأثیر انحلال ژپیس را در افزایش غلظت یون سولفات نسبت به بیکربنات نشان می دهد (Zhang et al., 2016; Su H., 2016). همانطور که در شکل ۸-۱ ملاحظه می شود تعداد کمی از نمونه های گروه اول حاصل انحلال کربناتها بوده (چهار نمونه زیر خط ۱:۱)، اما بیشتر نمونه های گروه اول و تمام نمونه های گروه دوم حاصل انحلال ژپیس می باشند.



شکل ۸- نمودار ترکیبی (الف) کلسیم و منیزیم به بیکربنات و سولفات، و (ب) سدیم به کلر، (ج) کلسیم و منیزیم به سدیم و پتاسیم و (د) سولفات به بیکربنات برای نمونه های آب زیرزمینی آبخوان مشهد-چناران

نمایه اشباع: نمایه اشباع (SI) دو گروه آب نسبت به کانی ها با استفاده از نرم افزار Phreeqc محاسبه و در شکل ۹ نشان داده شده است. با توجه به شکل نمونه های آب زیرزمینی نسبت به کانی های آراگونیت، کلسیت و دولومیت فوق اشباع هستند. این فوق اشباع بودن می تواند در نتیجه حضور کانیهای مختلف کربناته در مواد آبخوان باشد. همه نمونه ها نسبت به آنهدریت، ژپیس، هالیت و دی اکسید کربن تحت اشباع هستند که نمایانگر انحلال کانی های تبخیری در مواد آبخوان می باشد.



شکل ۹- نمایه های اشباع آب زیرزمینی آبخوان مشهد-چناران

مدل ژئوشیمیایی معکوس و آنالیز حساسیت مدل

مسیر جریان آب بر اساس مطالعات هیدروژئولوژی (نقشه تراز و جهت جریان آب زیرزمینی - شکل ۳) تعیین گردید. در مدل، میانگین کیفی منابع آب

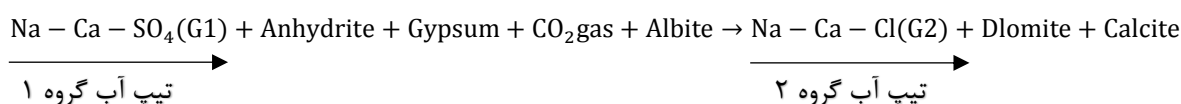
گروه ۱ به عنوان ترکیب اولیه و میانگین داده های کیفی منابع آب گروه ۲ به عنوان ترکیب انتهایی مسیر جریان در آبخوان تعریف و به کار گرفته شد. برای تشخیص فاز کانی در مدل از نمایه های اشباع کمک گرفته شد. این فازها به صورت انحلال کلسیت و دولومیت و رسوب کائولینیت، انهیدریت، ژپس و آزاد شدن گاز CO₂ برای مدل تعریف گردیدند. سه مدل احتمالی برای مدل معکوس در جهت تکامل آب از ترکیب اولیه به نهایی حاصل گردید (جدول ۵). این مدل ها ترکیبات احتمالی مختلف بر اساس آنالیزهای آماری در نرم افزار Phreeqc از واکنش دهنده ها و محصولات هستند.

جدول ۵- مدل های ژنوشیمیایی معکوس در جهت تکامل آب بین گروه ۱ و ۲ و آنالیز حساسیت مدل

فازهای کانی ها ^۱		مقدار مول جابجا شده ^۲ (mol/kg)		
		مدل یک	مدل دو	مدل سه
Anhydrite	CaSO ₄	-	۰/۴۷۴	-
Gypsum	CaSO ₄ ·2H ₂ O	۰/۵۱	-	۰/۰۰۲۶۲
CO ₂ (g)	CO ₂ (g)	-	۰/۰۹۳۶	۰/۰۰۰۰۵۷
Dolomite	CaMg(CO ₃) ₂	-۰/۰۳۲	-	-۰/۰۰۰۰۵۰۳
Calcite	CaCO ₃	۰/۴۶۹	-	-
Albite	NaAlSi ₃ O ₈	۰/۰۱۲۵	۰/۱۶۷	-

فازهای کانی ها ^۱		آنالیز حساسیت مدل های ژنوشیمیایی معکوس در جهت تکامل آب بین گروه ۱ و ۲		
		مدل یک	مدل دو	مدل سه
Anhydrite	CaSO ₄	-	۰/۰۰۲۲۴	-
Gypsum	CaSO ₄ ·2H ₂ O	۰/۰۰۴۰۹	-	۰/۳۷۵
CO ₂ (g)	CO ₂ (g)	-	-	۰/۷۸۲
Dolomite	CaMg(CO ₃) ₂	-۰/۰۰۰۱۰۴	-۰/۰۰۰۱۰۵	-
Calcite	CaCO ₃	-	-	-۰/۴۹۲
Albite	NaAlSi ₃ O ₈	۰/۰۰۰۰۷۱۶	۰/۰۰۰۰۷۱۷	-

منابع آبی گروه ۱ در اکثریت بخش های ورودی محدوده مطالعاتی واقع شده اند. شیب کلی آبخوان به سمت بخش جنوب شرق می باشد. فرض می شود که مکانیسم تقابل بین آب و سنگ مکانیسم اصلی کنترل کیفیت در آب زیرزمینی منطقه می باشد. با توجه به داده های جدول ۵ و اینکه مقادیر مثبت نمایانگر انحلال و مقادیر منفی نمایانگر رسوب از محلول می باشند، مدل ژنوشیمیایی معکوس بین منابع آبی گروه ۱ و ۲ را می توان به صورت زیر نوشت:



بر اساس این مدل ترکیبات حل شده در آب زیرزمینی گروه دوم از واکنش های هوازدگی ژپس و انهیدریت و آلیت حاصل شده است. به عبارت دیگر، به صورت کلی این واکنش ها، غالب می باشند که شیمی آب را کنترل می کنند.

این در حالی است که سامانی و همکاران در سال ۲۰۱۵، در آبخوان عجشیر در شرق آذربایجان، که نمونه های این منطقه به سه گروه تقسیم بندی شدند، دریافتند که نمونه های گروه سوم منطقه حاصل از اختلاط آبهای گروه یک و دو و انحلال آنورتیت و گاز دی اکسید کربن و جریان معکوس حرکت آب زیرزمینی از دریاچه ارومیه به سمت آبخوان می باشد. سور و همکاران در سال ۲۰۲۲، در ای فایوم در مصر، دریافتند که آب حاصل از مناطق تغذیه که دارای تیپ آب بی کربناته می باشد، یکسری زهکش هایی که دارای تیپ آب سولفات هستند، وقتی که آب زیرزمینی از کنار کانیه های تبخیری عبور می کند، در نهایت در پایین دست سبب تیپ آب کلره می شوند. مدل معکوس، این نتیجه را هم تایید می کند.

برای بررسی آنالیز حساسیت مدل از روش متفاوت میانگین گیری استفاده شده است. به طوری که در مدل قبلی میانگین بین گروه ها با روش میانگین حسابی انجام گردیده در حالی که در بحث آنالیز حساسیت از میانگین هندسی استفاده شده است و حساسیت مدل ژنوشیمیایی معکوس نسبت به این گزینه مورد بررسی قرار گرفته است. در این حالت چهار مدل احتمالی برای این مدل معکوس در جهت تکامل آب از ترکیب اولیه به نهایی حاصل گردید که نتایج مدل در جدول ۶ آمده است. با توجه به متفاوت بودن تعداد مدل ها و میزان فاز انتقالی کانی، می توان گفت که مدل ها نسبت به

^۱ Mineral phases

^۲ Phase mole transfer

روش میانگین گیری حساس می‌باشند.

صحت‌سنجی مدل ژئوشیمیایی معکوس

جهت صحت‌سنجی مدل ژئوشیمیایی معکوس، مدل برای داده‌های مربوط به یک دوره آماری متفاوت (شهریور ماه ۱۳۹۰ به دلیل زیاد تعداد چاه‌های کیفی) مجدداً اجرا شده است. برای انجام این کار مجدداً نمونه‌های کیفی آب زیرزمینی منطقه مطالعاتی با استفاده از روش آماری آنالیز خوشه‌ای، گروه بندی شده است. به طوری که مجدداً نمونه‌ها در دو گروه، مشابه سال ۱۳۹۹ واقع شدند، سپس میانگین کیفیت نمونه‌های آب دو گروه محاسبه گردید و فرایند مدل‌سازی برای داده‌های جدید مجدداً تکرار شدند و نتایج در جدول ۶ ارائه گردیده است. در این وضعیت نیز پنج مدل احتمالی برای مدل معکوس در جهت تکامل آب از ترکیب اولیه به نهایی حاصل گردید. مقایسه نتایج بین مدل معکوس در داده‌های مربوط به شهریور ماه ۱۳۹۹ و شهریور ماه ۱۳۹۰ نشان می‌دهد که در دو حالت از مدل، وضعیت انحلال و رسوب کانی‌ها، مشابه یکدیگر می‌باشد، به عبارت دیگر، در هر دو مدل کانی‌های انیدریت، ژپیس، آلبیت و گاز دی‌اکسیدکربن تمایل به انحلال و کانی‌های کلسیت و دولومیت تمایل به رسوب گذاری دارند. بنابراین مدل صحیح می‌باشد.

جدول ۶- مدل‌های ژئوشیمیایی معکوس در جهت تکامل آب بین گروه ۱ و ۲

فازهای کانی‌ها ^۱		مقدار مول جابجا شده ^۲ (mol/kg)				
		مدل یک	مدل دو	مدل سه	مدل چهار	مدل پنج
Anhydrite	CaSO ₄	۰/۰۰۷۸۴	۰/۰۰۷۸۴	-	۰/۰۰۷۸۴	-
Gypsum	CaSO ₄ ·2H ₂ O	-	-	۰/۰۰۲۶۱	-	۰/۰۰۲۶۲
CO ₂ (g)	CO ₂ (g)	۰/۰۰۰۰۵۷۲	۰/۰۰۰۰۵۷۲	۰/۰۰۰۰۵۷	۰/۰۰۰۰۵۷۲	-
Dolomite	CaMg(CO ₃) ₂	-	-	-	-۰/۰۰۰۰۲۲۸	-۰/۰۰۰۰۵۰۷
Calcite	CaCO ₃	-۰/۰۰۰۰۴۵۶	-	-	-	-
Albite	NaAlSi ₃ O ₈	-	۰/۰۱۵۳	-	۰/۰۱۸۳	-

نتیجه‌گیری

به منظور بررسی تاثیر سازندهای زمین‌شناسی بر کیفیت آب‌های زیرزمینی و تکامل هیدروژئوشیمیایی، منابع انتخابی (چشمه، قنات و چاه) در هر یک از سازندهای پنج گانه (آذرین، دگرگونی، رسوبی کربناته، رسوبی غیر کربناته و آبرفت) حوضه آبریز آبخوان دشت مشهد، از سال ۱۳۶۶ الی ۱۳۹۹ مورد بررسی قرار گرفت. تیپ‌های غالب آب در سازندهای پنج گانه به ترتیب CaNaHCO₃, CaHCO₃, CaMgCl, CaNaHCO₃ و NaCl می‌باشند. کانیهای غالب شامل کانیهای سیلیکاته‌ها، تبخیریها، کربناته‌ها و پلاژیوکلازها می‌باشند که تاثیر زیادی در تغییر کیفیت آب زیرزمینی داشته‌اند. داده‌های کیفی آب سال ۱۳۹۹ در آبخوان آبرفتی مشهد با استفاده از روش آماری آنالیز خوشه‌ای، به دو گروه تقسیم بندی شد. در گروه اول منابع آبی دارای EC و TDS کمتری نسبت به گروه دوم منابع آبی بوده، اما، منابع آبی گروه دوم دارای دو بخش می‌باشد. بخش شمال غربی آبخوان که تحت تاثیر مستقیم سازندهای تبخیری قرار گرفته و بخش انتهایی آبخوان که به دلیل طی کردن مسافت زیاد در جهت جریان آب زیرزمینی، دارای شوری بیشتر می‌باشد. در هر دو گروه کانیهای کلسیت، دولومیت و آراگونیت فوق اشباع و کانیهای ژپیس، انیدریت و هالیت تحت اشباع می‌باشند. بر اساس نتایج مدل معکوس هیدروژئوشیمیایی تهیه شده در نرم افزار Phreeqc، یون‌های محلول در منابع آبی گروه دوم، حاصل انحلال کانیهای کلسیت و دولومیت و آلبیت در گروه اول می‌باشد. نتایج مدل به روش میانگین گیری (حسابی، هندسی) حساس می‌باشد.

سیاسی‌گذاری

نویسندگان مقاله کمال تشکر و قدردانی را از معاونت پژوهشی دانشگاه فردوسی مشهد به خاطر همکاری‌های لازم (طرح شماره: ۵۲۵۳۴) و از شرکت آب منطقه‌ای خراسان رضوی به جهت در اختیار قرار دادن داده‌ها دارند.

"هیچ‌گونه تعارض منافع بین نویسندگان وجود ندارد"

References

- Alavi, M. (1991). Sedimentary and structural characteristics of paleo teteys remnants in northeastern Iran. Bulliten of Geological Society America, 103(3), 983-992.
- Appelo, C.A.J. and Willemsen, A. (1987). Geochemical calculations and observations on salt water intrusions. I. A combined geochemical/mixing cell model. Journal of Hydrology 94, 313-330.

^۱ Mineral phases

^۲ Phase mole transfers

- Abbasnia, A., Alimohammadi, M., Mahvi, A.H., Nabizadeh, R., Yousefi, M., Mohammadi, A.A. Pasalari, H. and Mirzabeigi, M. (2018). Assessment of groundwater quality and evaluation of scaling and corrosiveness potential of drinking water samples in villages of Chabahr city, Sistan and Baluchistan province in Iran. *Data Brief*, 16, 182–92.
- Aghanabati, A. (2006) *Geology of Iran* (1th ed.). Tehran: Geological Survey of Iran. (In Farsi).
- Akbari, M., Jargheh, M. and Madani, H. (2009). Investigation of Groundwater Drop Using Geographic Information System (GIS), Case Study: Mashhad-Chenaran Aquifer: *Journal of Water and Soil Conservation*, 28(1), 67-88. (In Farsi).
- Arslan, H. (2017). Determination of temporal and spatial variability of groundwater irrigation quality using geostatistical techniques on the coastal aquifer of Çarşamba Plain, Turkey, from 1990 to 2012. *Environmental Earth Sciences*, 76(1), 38.
- Bob, M., Abd Rahman, N., Elamin, A. and Taher, S. (2016). Assessment of groundwater suitability for irrigation in Madinah City, Saudi Arabia. *Arab J Geosci* 9, 1–11.
- Barzegar, R., Asghari Moghaddam, A. and Nazemi, A.H. (2018). Evidence for the occurrence of hydrogeochemical processes in the groundwater of Khoy plain, northwestern Iran, using ionic ratios and geochemical modeling. *Environmental Earth Science*. 77, 597-613.
- Coetsiers, M., Kilonzo, F. and Walraevens, K. (2008). Hydrochemistry and source of high fluoride in groundwater of the Nairobi area, Kenya. *Hydrological Sciences Journal*, 53(6), 1230-1240.
- Cohen, J. (1988) *Statistical Power Analysis for the Behavioral Sciences* (2th ed.). New York: Wiley
- Chung, S.Y., Rajendran, R. and Senapathi, V. (2020). Processes and characteristics of hydrogeochemical variations between unconfined and confined aquifer systems: a case study of the Nakdong River Basin in Busan City, Korea. *Environmental Science and Pollution Research*. 27, 10087–10102.
- Drever, J.I. (1988) *The Geochemistry of Natural Waters* (3th ed.) New York: Wiley
- Datta, P. S. and Tyagi, S. K. (1996). Major ion chemistry of ground water in Delhi area: chemical weathering processes and ground water flow regime. *Journal of Geological Society of India*, 47, 179-188.
- Duan, L., Wang, W.K., Sun, Y.B. and Zhang, C.C. (2016). Iodine in groundwater of the Guanzhong Basin, China: sources and hydrogeochemical controls on its distribution. *Environmental Earth Science*. 75, 970.
- Dhiman, S. D. and Keshari, A. K. (2010). Hydrogeochemical evaluation of high-fluoride groundwaters: A case study from Mehsana District, Gujarat, India. *Hydrological Sciences Journal*. 51, 1149–1162.
- Embile, R.F., Walder, I.F. and Mahoney, J.J. (2018). Forsterite and pyrrhotite dissolution rates in a tailings deposit obtained from column leaching experiments and inverse modeling: a novel method for a mine tailings sample. *Applied Geochemistry*. 98, 65–74.
- Faithful, J. Finlayson, W. (2005). Water quality assessment for sustainable agriculture in Wet Tropics – A community assisted approach. *Marine Pollution Bulletin*, 51, 99–112.
- Feng, F., Jia, Y. and Yang, Y. (2020). Hydrogeochemical and statistical analysis of high fluoride groundwater in northern China. *Environmental Science and Pollution Research*. 27, 34840–34861.
- Güler, C. and Thyne, G.D. (2004). Hydrologic and geologic factors controlling surface and ground water chemistry in Indian Wells–Owens Valley area, southeastern California, USA. *Journal of Hydrology*. 285, 177–198.
- Güler, C. Thyne, G.D., McCray, J.E. and Turner, K.A. (2002). Evaluation of graphical and multivariate statistical methods for classification of water chemistry data. *Hydrogeology Journal*. 10, 455–474.
- Gibbs, R. J. (1970). Mechanisms controlling world water chemistry. *Science*
- Gaikwad, S. K. and Pawar, N. J. (2019). Imprints of lithological diversity on the chemical composition of groundwater from Sindhudurg District, Maharashtra. *Memoirs of the Journal-Geological Society of India*. 60, 109–126.
- Hounslow AW. (1995) *Water quality data: analysis and interpretation* (1th ed.). CRC Press
- Jolliffe, I. (2005) *Principal component analysis*. Wiley
- Jia, X.X., Zhao, C.L., Wang, Y.Q., Zhu, Y.J., Wei, X.R. and Shao, M.A., (2020). Traditional dry soil layer index method overestimates soil desiccation severity following conversion of cropland into forest and grassland on China's Loess Plateau. *Agric. Ecosyst. Environ.* 291, 67-94.
- Jankowski, J. and Acworth, R. I. (1997). Impact of debris-flow deposits on hydrogeochemical processes and the development of dryland salinity in the Yass River Catchment, New South Wales, Australia. *Hydrogeology Journal*. 5(4), 71–88.
- Janparvar, M. and Nairizi, S. (2007). Mashhad Plain Groundwater Management Under Drought Conditions. *International Congress on Groundwater for Emergency Situation, regional center on urban water management*, 12-15 Oct., Tehran, Iran, pp. 82-101.
- Jandu, A., Malik, A. and Dhull, S.B. (2021). Fluoride and nitrate in groundwater of rural habitations of semiarid region of northern Rajasthan, India: a hydrogeochemical, multivariate statistical, and human health risk assessment perspective. *Environmental Geochemistry and Health*. 15, 168-183.
- Kaiser, H. F. (1960). The application of electronic computers to factor analysis. *Journal Indexing and Metrics*, 4 (1), 187-202.
- Khamesan, A. and Tafazoli Moghadam, A. (2001). Hydrology report (8). Regional Water Company of Khorasan Razavi. (In Persian).



- Liu, P., Hoth, N., Drebenstedt, C., Sun, Y. and Xu, Z. (2017). Hydrogeochemical paths of multilayer groundwater system in coal mining regions - using multivariate statistics and geochemical modeling approaches. *Science of the Total Environment*. 601, 1–14.
- Lashkari Pour, G., Ghafari, M., Soezi, Z. and Peavandi, Z. (2005). Groundwater level drop and landslide in Mashhad plain, Proceedings of the Ninth Conference of the Geological Society of Iran. Tehran, Iran, pp. 124-132.
- Lecomte, K.L., Maza, S.N., Collo, G., Sarmiento, A.M. and Depetris, P.J. (2017). Geochemical behavior of an acid drainage system: the case of the Amarillo River, Famatina (La Rioja, Argentina). *Environmental Science and Pollution Research*. 24, 1630–1647.
- Liu, F., Zhao, Z., Yang, L., Ma, Y., Xu, Y., Gong, L. and Liu, H. (2020). Geochemical characterization of shallow groundwater using multivariate statistical analysis and geochemical modeling in an irrigated region along the upper Yellow River, Northwestern China. *Journal of Geochemical Exploration*. 215, 106-122.
- Meybeck, M. (1987). Global chemical weathering of surficial rocks estimated from river dissolved loads. *American Journal of Science*. 287(5), 401-428.
- Mohammadzadeh, H. (2000). Investigation of natural factors affecting the reduction of groundwater quality (Case study of salinity of groundwater in Karbal, Gorbayegan and Birjand plains). In: Proceedings of the 5th International Civil Congress, 8-10 May., Ferdowsi University, Mashhad, Iran, pp. 139-147.
- Murray, J., Kirk Nordstrom, D., Dold, B. and Kirschbaum, A. (2021). Seasonal fluctuations and geochemical modeling of acid mine drainage in the semi-arid Puna region: The Pan de Azúcar Pb–Ag–Zn mine, Argentina. *Journal of South American Earth Sciences*. 109, 103-117.
- Newman, C.P., Poulson, S.R. and McCrea, K.W. (2019). Contaminant generation and transport from mine pit lake to perennial stream system: multidisciplinary investigations at the Big Ledge Mine, Nevada, and USA. *Geochemistry*. 12, 52-65.
- Parkhurst, D. L. and Appelo, C. (1999). User's guide to PHREEQC (version 2): a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. Denver, Colorado: U.S. Geological Survey.
- Parkhurst, D.L., Thorstenson, D.C. and Plummer, L.N. (1980). PHREEQE-A computer program for geochemical calculations. US Geological Survey, Water-Resources Investigations Report, 80–96.
- Regional Water Company of Khorasan Razavi Province. (2011). Digital Geological Map 1: 100000 Mashhad Plain. (In Farsi)
- Regional Water Organization of Khorasan Razavi Province. (2014). Report of Integrated Studies of Water Resources of Qaraqoom Watershed. (In Farsi)
- Rybnikova, L.S. and Rybnikov, P.A. (2017). Hydrogeochemistry of the abandoned sulphide mines of the Middle Urals (Russia). *Procedia Earth and Planetary Science*. 17, 849–852.
- Ren, X., Li, P. and He, X. (2021). Hydrogeochemical Processes Affecting Groundwater Chemistry in the Central Part of the Guanzhong Basin, China. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 80, 74–91.
- Smith, L. I. (2002). A tutorial on principal components analysis. Cornell University, USA.
- Subba Rao, N. (2006). Seasonal variation of groundwater quality in a part of Guntur District, Andhra Pradesh, India. *Environmental Geology*. 49(3), 413–429.
- Stallard, R.F. and Edmond, J.M. (1983). Geochemistry of the Amazon: The influence of geology and weathering environment on the dissolved load. *Journal of Geophysical Research: Oceans*. 88(14), 9671-9688.
- Spears, D.A. (1986). Mineralogical control of the chemical evolution of groundwater. *Solute Processes*. Wiley.
- Subramani, T., Elango L. and Damodarasamy SR (2005) Groundwater quality and suitability for drinking and agricultural use in Chithar river basin, Tamilnadu, India. *Environ Geol* 24(2),194–202
- Subramani, T., Rajmohan, N. and Elango, L. (2010). Groundwater geochemistry and identification of hydrogeochemical processes in a hard rock region Southern India. *Environmental Monitoring and Assessment*. 162, 123–137.
- Subba Rao, N., Sunitha, B., Adimalla, N. and Chaudhary, M., (2019). Quality criteria for groundwater use from a rural part of Wanaparthy District, Telangana State, India, through ionic spatial distribution (ISD), entropy water quality index (EWQI) and principal component analysis (PCA). *Environmental Geochemistry and Health*. 21, 1-21.
- Samani, S., and Asghari Moghaddam, A. (2015). Hydrogeochemical characteristics and origin of salinity in Ajabshir aquifer, East Azerbaijan, Iran. *Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology*. 48, 175–189.
- Su H, A. Kang, W. Xu, Y. and Wang, J. (2016). Assessment of groundwater quality and health risk in the oil and gas field of Dingbian County, Northwest China. *Expo Health*. 22, 232-247.
- Srour, E., Hussien, R.A. and Moustafa, W.M. (2022). Geochemical modeling and isotopic approach for delineating water resources evolution in El Fayoum depression, Egypt. *Environmental Earth Science*. 81, 105-122.
- Tatawat, R. K., and Chandel, S. C. P. (2008). A hydrochemical profile for assessing the groundwater quality of Jaipur City. *Environmental Monitoring and Assessment*. 143, 337–343.
- Tanji, KK. (1990). Nature and extent of agriculture salinity, in KK Tanji, Agricultural salinity assessment and management, American Society of Civil Engineers, ASCE Manual and Report on Engineering Practice, 1 -17.
- Velayati, S. (1995) Geography of Waters and Water resource management (1th ed.). Mashhad: Mashhad University Jihad Publications. (In Farsi).
- Wachinski AM. (2003) Water quality, (3th ed.). AWWA.
- Walton Day, K. and Mills, T.J. (2015). Hydrogeochemical effects of a bulkhead in the Dinero mine tunnel, Sugar Loaf

- mining district, near Leadville, Colorado. *Applied Geochemistry*. 62, 61–74.
- Xu, P., Zhang, Q., Qian, H., Guo, M. and Yang, F. (2021). Exploring the geochemical mechanism for the saturated permeability change of remolded loess. *Engineering Geology*. 284, 105-118.
- Zhang, Q.Y., Xu, P.P. and Qian, H. (2020). Groundwater quality assessment using improved Water Quality Index (WQI) and Human Health Risk (HHR) evaluation in a semi-arid region of Northwest China. *Expo. Health*. 12, 487–500.
- Zhu, C., Anderson, G. (2002). *Environmental applications of geochemical modeling*. Cambridge: Cambridge University Press.