

بررسی منشأ برخی فلزات سنگین در آب زیرزمینی آبخوان دشت مرند با استفاده از روش‌های آماری چند متغیره

میرسجاد فخری¹، اصغر اصغری مقدم^{2*}، رحیم برزگر³، نعیمه کاظمیان⁴، مرتضی نجیب⁵

¹ دانشجوی کارشناسی ارشد هیدروژئولوژی دانشکده علوم طبیعی، دانشگاه تبریز

² استاد گروه علوم زمین دانشکده علوم طبیعی، دانشگاه تبریز

³ دانشجوی دکتری هیدروژئولوژی دانشکده علوم طبیعی، دانشگاه تبریز

⁴ کارشناس آزمایشگاه کنترل کیفی آب استان آذربایجان شرقی

⁵ کارشناس آب‌های زیرزمینی سازمان آب منطقه‌ای آذربایجان شرقی

*مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: Moghaddam@tabrizu.ac.ir

چکیده

دشت مرند یکی از دشت‌های حاصل‌خیز استان آذربایجان شرقی است که به دلیل کمبود آب‌های سطحی، آب زیرزمینی به عنوان مهم‌ترین منبع برای آبیاری زمین‌های کشاورزی می‌باشد. در این تحقیق از روش‌های آماری چند متغیره شامل ضریب همبستگی، تحلیل خوشه‌ای و تحلیل عاملی به منظور بررسی کیفیت آب زیرزمینی و منشأ برخی فلزات سنگین استفاده شد. بدین منظور تعداد 25 نمونه از منابع آب زیرزمینی موجود در دشت مرند جمع‌آوری و غلظت بعضی فلزات سنگین، یون‌های اصلی و بعضی گونه‌ها و یون‌های فرعی (نیترات، فلوراید و سیلیس) اندازه‌گیری شد. نتایج تحلیل خوشه‌ای، نمونه‌های آب را در دو گروه مجزا قرار می‌دهد. گروه اول معرف آب‌های زیرزمینی شیرین و عمیق و گروه دوم معرف آب‌های شور با سختی بالا می‌باشد. براساس ماتریس همبستگی، غلظت فلزاتی همچون آهن، منگنز، کروم، آلومینیوم، باریم و آرسنیک دارای همبستگی بالایی با یون‌های اصلی (کلسیم، منیزیم، پتاسیم، سدیم، کلر، بیکربنات و سولفات) نیست که بیان‌کننده ورود این عناصر از طریق آلودگی‌های ناشی از فعالیت‌های انسانی می‌باشد. همچنین کادمیوم و سرب دارای همبستگی مثبت نسبتاً بالایی با یون‌های اصلی می‌باشند، که نشان می‌دهد احتمالاً منشأ این عناصر انحلال سنگ‌ها و سازندهای موجود در منطقه باشد. نتایج تحلیل عاملی نشان می‌دهد که تغییرات کیفیت آب زیرزمینی دشت مرند تحت تأثیر سه عامل اصلی به ترتیب شامل: 1- تأثیر سازندهای تبخیری و نمکی، هوازگی طبیعی کانی‌ها و فرایند تعویض یونی، 2- نشت از پساب‌های شهری و چاه‌های جذب خانگی و آبشویی کودهای کشاورزی و 3- هوازگی سیلیکات‌های پتاسیم‌دار و کاربرد کودهای شیمیایی کشاورزی می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: آب زیرزمینی، تحلیل عاملی، دشت مرند، روش‌های آماری، فلزات سنگین

Investigating the Origin of Some Heavy Metals in Groundwater of Marand Plain Using Multivariate Statistical Methods

S Fakhri¹, A Asghari Moghaddam^{2*}, R Barzegar³, N Kazemian⁴, M Najib⁵

¹ M.Sc Student of Hydrogeology, Dept. of Geology, Faculty of Natural Sciences, Univ. of Tabriz, Iran

² Prof., Dept. of Geology, Faculty of Natural Sciences. Univ. of Tabriz, Iran

³ Ph.D Student of Hydrogeology, Dept. of Geology, Faculty of Natural Sciences, Univ. of Tabriz, Iran

⁵ Expert in Water Quality Control Laboratory of East Azarbaijan Province

⁴ Groundwater expert at East Azarbaijan Regional Water Authority

* Corresponding Author, Email: Moghaddam@tabrizu.ac.ir

Abstract

Marand plain is one of the fertile plains of East Azarbaijan Province, in which due to the scarcity of surface waters, groundwater is the main resource for irrigation. In this study, multivariate statistical methods including correlation coefficient, factor analysis and cluster analysis were used to investigate the groundwater quality and origin of some heavy metals. For this purpose, 25 samples were collected from the existing groundwater resources and concentrations of some heavy metals, major ions and some species and minor ions (NO_3^- , F^- and SiO_2) were measured. The results of cluster analysis put the water samples into two distinct groups. The first group is representative of fresh and deep groundwater and the second group is representative of saline and high hardness groundwater. Based on the correlation matrix, concentrations of metals such as Fe, Mn, Cr, Al, Ba and As are not highly correlated with major ions (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Cl^- , HCO_3^- and SO_4^{2-}) which represent entrance of these metals into groundwater through human activities. Cd and Pb have a relatively high correlation with major ions, which may indicate that the source of these metals is dissolution of rocks and formations. Factor analysis shows that variations in groundwater quality of the plain are influenced by three main factors including: 1- the effect of evaporate and salt formations, natural weathering of minerals and ion exchange process, 2- leakage from municipal wastewater and domestic absorption wells and agricultural fertilizers leaching and 3- weathering of potassium bearing silicates and application of agricultural fertilizers.

Keywords: Factor analysis, Groundwater, Heavy metals, Marand plain, Statistical methods

مقدمه

انحلال پذیری و خطرات بوم‌شناختی مورد توجه بیشتری قرار گرفته‌اند (داس 1990، ژینهو و همکاران 2011، فاکچینی و همکاران 2001). با این وجود بعضی از آن‌ها به عنوان مواد مغذی برای زنده ماندن عمل می‌کنند و در غلظت‌های بیشتر می‌توانند منجر به مسمومیت شدید شوند. بیشتر شکل‌های سمی این فلزات در گونه‌های یونی آن‌ها، شرایط اکسیداسیون پایدار آن‌هاست مانند Ag^+ ، Hg^{2+} ، Pb^{2+} ، Cd^{2+} و As^{3+} ، که آن‌ها با مولکول‌های زیستی بدن برای تشکیل ترکیبات پایدار، واکنش می‌کنند (دورویب و همکاران 2007).

آب‌های زیرزمینی یکی از منابع تأمین آب برای میلیون‌ها نفر در جهان بوده و آلوده شدن آن‌ها تأثیرات عمده‌ای بر سلامت انسان‌ها، فعالیت صنایع، کشاورزی و محیط زیست دارد. متأسفانه به دلیل غیر قابل رؤیت بودن آب‌های زیرزمینی، بسیاری از مردم در مورد اهمیت آن‌ها و آثار زیان‌بار آلودگی محیط بر آن‌ها آگاهی کافی ندارند (دیویس و همکاران 1994). از میان آلاینده‌های مختلف، فلزات سنگین به دلیل پایداری محیطی، بازیافت بی‌ژئوشیمیایی، پدیده جذب-واجذبی، پتانسیل اکسایش-کاهش، ته‌نشست،

مستقل از واحدهای اندازه‌گیری بوده و در آن از داده‌های استاندارد شده استفاده می‌گردد.

تحلیل عاملی یک روش زمین‌آمار چند متغیره است که ارتباط بین نمونه‌ها و متغیرها را بیان می‌کند (جولیف 2002، منسیو و مس‌پلا 2008). این روش برای مطالعات رخساره‌های هیدروشیمیایی و تعیین منشأ آن‌ها، مطالعات آلودگی آب‌های زیرزمینی و شناسایی فرآیندهای زمین‌زاد و انسان‌زاد مؤثر در آن‌ها به‌کار برده می‌شود (دراگون 2006، آریس و همکاران 2007). این تکنیک توسط محققین مختلف به‌منظور شناخت ارتباط بین تشکیل‌دهنده‌ها و تشریح فرآیندهای هیدروشیمیایی به‌کار برده شده است (سیکدر و همکاران 2001، گولر و همکاران 2002، کومار و همکاران 2006).

تحلیل خوشه‌ای شامل تعدادی روش و الگوریتم‌های مختلف بوده که به‌منظور گروه‌بندی داده‌های آماری مشابه و قرارگیری آن‌ها در گروه‌های مناسب به‌کار می‌رود که داده‌ها متعلق به یک گروه دارای بیشترین درجه شباهت خواهند بود. تکنیک‌های خوشه‌بندی مختلفی وجود دارند که تحلیل خوشه‌بندی سلسله مراتبی یکی از پرکاربردترین روش‌ها در علوم زمین است (دیویس 1986، تیلی زلی و همکاران 2012). روش‌های خوشه‌بندی سلسله مراتبی روشی مناسب برای تحلیل داده‌های نمونه‌های آبی هستند که برای ارزیابی داده‌های کیفی آب و امکان گروه‌بندی هیدروشیمیایی نمونه‌ها به‌کار برده می‌شوند و از نقطه نظر آماری در هیدرولوژی و زمین‌شناسی دارای اهمیت خاصی هستند (ژانگ و همکاران 2012).

تحقیقات زیادی در رابطه با کیفیت آب زیرزمینی در منطقه مرند و مناطق همجوار صورت پذیرفته است که در ذیل به چند نمونه از آن‌ها اشاره شده است:

نجیب (1381)، در بررسی هیدروژئولوژی دشت مرند و تأثیر تغییرات سطح آب بر کیفیت آب زیرزمینی به این نتیجه رسید که کیفیت آب زیرزمینی در بخش‌های مختلف دشت متغیر و تابع عوامل مختلفی از جمله سازندهای زمین‌شناسی مختلف، کاربری اراضی

فلزات سنگین در پوسته زمین یافت می‌شوند و می‌توانند در آب‌های زیرزمینی توسط فرآیندهای طبیعی یا با تغییر در pH خاک انحلال یابند. به‌علاوه آب زیرزمینی می‌تواند از شیرابه زباله‌ها، فاضلاب، شستشوی پسماندهای معدنی، نشأت از لاگون‌های باطله صنعتی یا دریاچه‌های صنعتی، با فلزات سنگین آلوده شود (اوانکو و زومباک 1997). به‌طور کلی فلزات سنگین دارای دو منشأ اصلی می‌باشند؛ (1) منشأ طبیعی، که در اثر هوازدگی سنگ بستر وارد محیط زیست می‌شوند و (2) منشأ انسانی، که در اثر فعالیت‌های صنعتی، معدن‌کاری، عبور و مرور وسایل نقلیه و دیگر فعالیت‌های انسانی وارد طبیعت می‌شوند (کریبک و همکاران 2010).

گام اول در ارزیابی گستردگی و شدت آلودگی فلزات سنگین در مناطق مشکوک به آلودگی، تعیین غلظت فلزات می‌باشد. از این رو برای حفظ محیط زیست، کنترل آلودگی و بهداشت عمومی باید اطلاع دقیقی از میزان آلودگی‌ها به‌خصوص فلزات سنگین و پراکنش آن‌ها در محیط‌های آبی داشته باشیم. امروزه از روش‌های مختلفی برای بررسی غلظت فلزات سنگین استفاده می‌شود.

روش‌های آماری چند متغیره به‌طور گسترده‌ای در تحلیل‌های هیدروژئوشیمیایی برای نشان دادن منشأ آلودگی به‌کار برده شده‌اند (فاکچینی و همکاران 2001، روبیو و همکاران 2000). از جمله روش‌های آماری چند متغیره می‌توان ضریب همبستگی، تحلیل خوشه‌ای¹ و تحلیل عاملی² را نام برد. ضریب همبستگی یک ابزار مفید در تعیین درجه وابستگی و یا ارتباط خطی بین متغیرها می‌باشد (بو و همکاران 2010). ضریب همبستگی جهت اندازه‌گیری قدرت رابطه خطی بین متغیرها و برای تعیین روابط بین عناصر مختلف و تشخیص منشأ و چگونگی انتقال آن در محیط تحت شرایط مشابه می‌باشد. همبستگی،

¹ Clustering analysis

² Factor analysis

متغیره از جمله ضریب همبستگی، تحلیل خوشه‌ای و تحلیل عاملی و (2) شناسایی عوامل مؤثر در کیفیت آب زیرزمینی منطقه می‌باشند.

مواد و روش‌ها

منطقه مورد مطالعه

دشت مرند با وسعت تقریبی 826 کیلومترمربع در شمال غرب ایران در استان آذربایجان شرقی قرار گرفته است. این دشت از شمال شرق به منطقه جلغا دوزال و از شمال غرب و غرب به ترتیب به دشت هرزندات و خروجی زونزچای و زلیبیرچای و حوضه آبریز قطورچای و از جنوب به حوضه آبریز دریاچه ارومیه محدود می‌شود و بخشی از حوضه آبریز دریاچه خزر می‌باشد. کوه‌های میشو و پیرداغ در جنوب و کوه‌های بوقداغ و قلعه داغ در شمال دشت مهمترین ارتفاعات منطقه را تشکیل می‌دهند (شکل 1). این دشت بین ارتفاعات محصور بوده و دارای شیب ملایمی در حدود 2-5 درصد از دامنه شمالی و جنوبی و شرق به طرف مرکز دشت و در نهایت قسمت غربی می‌باشد.

عوامل آب و هوایی شامل درجه حرارت، بارندگی، رطوبت نسبی هوا و تبخیر به‌طور مستقیم و یا غیرمستقیم بر کیفیت و کمیت منابع آب منطقه تأثیر می‌گذارند. براساس داده‌های هواشناسی موجود برای یک دوره 30 ساله (91-1360)، میانگین دمای سالانه و بارش این دشت به ترتیب 11/4 درجه سلسیوس و 242/7 میلی‌متر می‌باشد. متوسط رطوبت نسبی دشت مرند 60/25 و متوسط سالانه تبخیر از تشتک کلاس A 1436/2 میلی‌متر به دست آمده است. اقلیم حاکم بر منطقه بر اساس طبقه‌بندی دومارتن از نوع نیمه‌خشک و سرد زمستانی می‌باشد.

رودخانه زلیبیرچای بزرگ‌ترین و پرآب‌ترین رودخانه منطقه است که از دامنه‌های جنوبی کوه سلطان جهانگیر واقع در حد مشترک حوضه حاجی‌لرچای و زلیبیرچای سرچشمه می‌گیرد و در جهت جنوب به شمال و به موازات خط تقسیم حوضه

منطقه، استفاده از کودهای کشاورزی، خصوصیات هیدروژئولوژیکی و نوسانات سطح ایستابی می‌باشد. به‌طوریکه افزایش شوری و کاهش کیفیت آب زیرزمینی در قسمت‌های غربی و خروجی دشت نتیجه ریزش‌دهن مواد آبخوان، شیب هیدرولیکی کم و زمان ماندگاری بیشتر آب می‌باشد.

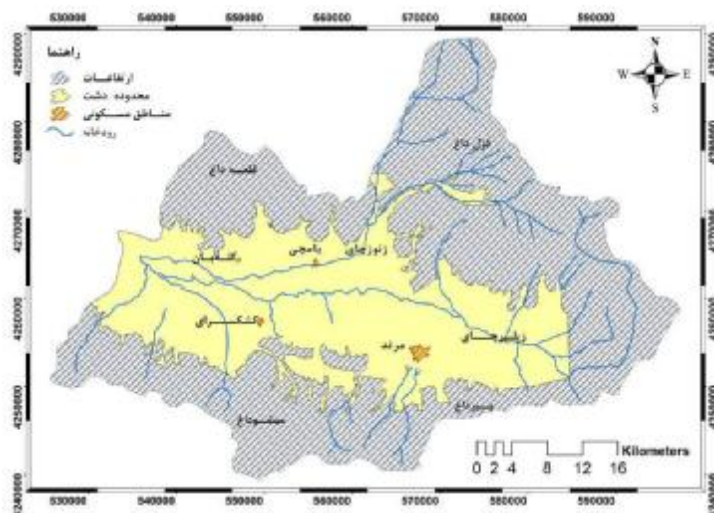
حاج علیلو و خالقی (1387)، در بررسی توزیع ناحیه‌ای فلزات سنگین در آب‌های زیرزمینی دشت مرند به این نتیجه رسیدند که پساب کودهای شیمیایی و سموم کشاورزی در دشت مرند سبب تولید شیرابه‌های زایدی می‌شود که نشت آن‌ها به آب‌های زیرزمینی منطقه از لحاظ آلودگی فلزات سنگین در درازمدت سبب بروز مشکلات زیست محیطی خواهد شد. همچنین تشدید شوری در آب زیرزمینی آبخوان مرند نتیجه روند فزاینده بهره‌برداری از آب‌های زیرزمینی و استفاده بی‌رویه از کودهای شیمیایی می‌باشد.

اصغری مقدم و برزگر (1393)، در بررسی عوامل مؤثر بر غلظت بالای آرسنیک در آب زیرزمینی آبخوان‌های دشت تبریز، به این نتیجه رسیدند که غلظت آرسنیک در منطقه به عمق چاه، نوع آبخوان و خصوصیات هیدروژئوشیمیایی آن، فاصله از محل تغذیه و زمان ماندگاری آب در زیرزمین بستگی دارد. آنان همچنین بیان داشتند که در دشت تبریز مقدار غلظت آرسنیک در آبخوان آزاد و در چاه‌های کم عمق به‌ویژه در حاشیه دشت در جایی که تغذیه از بالادست صورت می‌گیرد، کم و در آبخوان‌های تحت فشار و عمیق زیاد است.

دشت مرند یکی از دشت‌های حاصلخیز استان آذربایجان شرقی است که به‌عنوان یکی از قطب‌های کشاورزی این استان محسوب می‌شود. استفاده از آب زیرزمینی منطقه به‌عنوان مهم‌ترین منبع آبیاری زمین‌های کشاورزی و مزارع منطقه سبب شده است که حفاظت از این آب‌ها در مقابل آلودگی‌ها امری مهم تلقی گردد. بنابراین، اهداف مطالعه حاضر شامل (1) بررسی منشأ برخی فلزات سنگین در آب زیرزمینی آبخوان دشت مرند با استفاده از روش‌های آماری چند

کوه‌های کیامکی سرچشمه می‌گیرد و در جهت شرقی- غربی حرکت و بعد از عبور از جنوب شهر زنوز و دریافت مسیل‌هایی، وارد دشت مرند می‌شود.

حرکت نموده و سپس به سمت غرب منحرف می‌گردد و در جهت شرق به غرب و به موازات زنوزچای به مسیر خود ادامه می‌دهد. رودخانه زنوزچای یکی دیگر از رودخانه‌های منطقه می‌باشد که از دامنه غربی رشته



شکل 1- نقشه موقعیت منطقه مورد مطالعه.

دشت مرند و ارتفاعات اطراف یامچی، سنگ‌های آتشفشانی شامل گدازه و برش و گاهی توف به رنگ خاکستری تیره با ترکیب داسیتی- آندزیتی و پیروکلاست رخنمون دارند. همچنین در محدوده مرند رخنمون‌هایی از شیل سبز و خاکستری، ماسه‌سنگ و مارن قرمز رنگ و خاکستری به ضخامت حدود 100 متر دیده می‌شود (شکل 2).

براساس نتایج حاصل از مطالعات ژئوفیزیک و لاگ‌های زمین‌شناسی، دشت مرند دارای سه نوع آبخوان آزاد، تحت فشار و نیمه تحت فشار می‌باشد (شکل 3). آبخوان آزاد اکثراً از تراس‌های آبرفتی قدیمی، تراس‌های آبرفتی جدید، مخروط‌افکنه‌ها و رسوبات رودخانه‌ای تشکیل یافته و مواد اصلی تشکیل‌دهنده رسوبات شن، ماسه، سیلت و رس است. ضخامت آبخوان آزاد در قسمت‌های مختلف دشت متغیر است. در قسمت جنوبی دشت که از جنس کنگلومرای نیمه‌سخت با قلوه‌سنگهای پلئوپلیستوسن است، به‌علت وجود لایه‌های رس و مارن باید آن‌ها را جزء لایه‌های

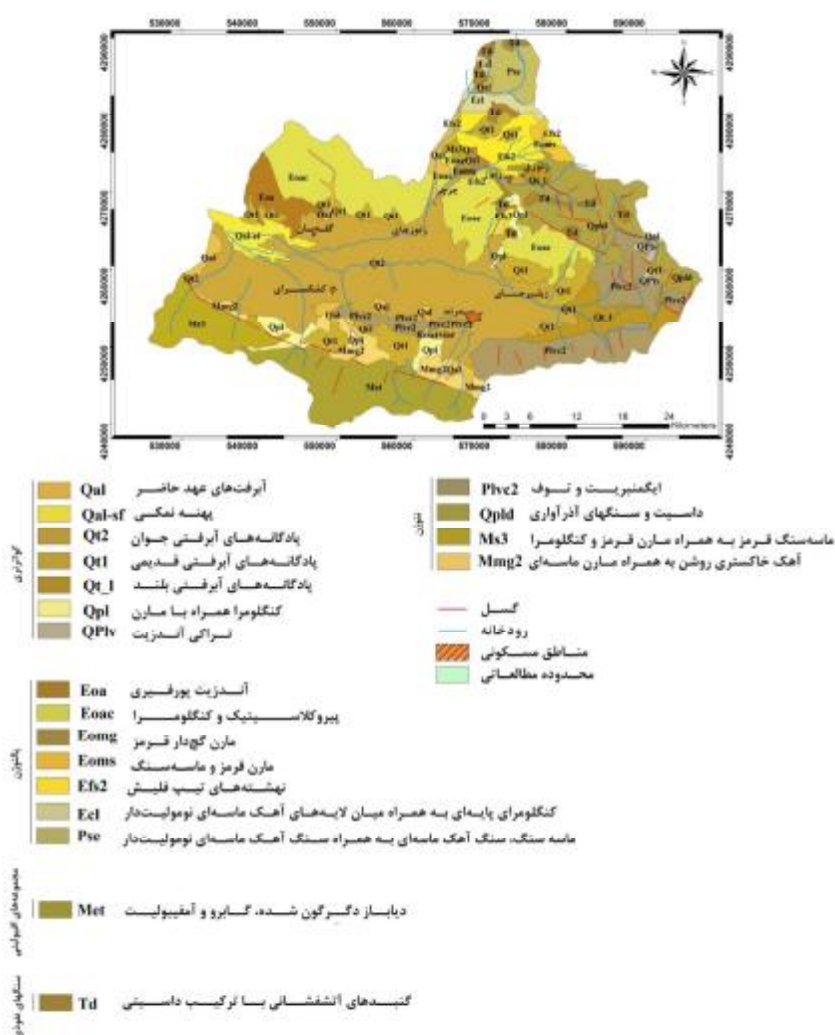
زمین‌شناسی و هیدروژئولوژی

براساس تقسیم‌بندی نبوی (1355) منطقه مورد مطالعه جزئی از زون البرز غربی- آذربایجان می‌باشد. مهمترین سازندهای زمین‌شناسی که در محدوده مطالعاتی دیده می‌شوند عبارتند از: سازندهای سلطانیه، باروت، میلا، ائوسن، میوسن، پلیوسن و همچنین رسوبات آبرفتی کواترنر که در بخش وسیعی از منطقه رخنمون دارند. قدیمی‌ترین سنگ‌های منطقه مورد مطالعه، مربوط به سازند کهر است که لیتولوژی این سازند به‌صورت شیست و شیل‌های میکادار، به مقدار کم دولومیت استروماتولیتی، ماسه‌سنگ بسیار دانه‌ریز، توف، ریولیت و میان لایه‌هایی از آهک تیره رنگ بلورین و چرت می‌باشد، که در قسمت جنوب مرند قابل ملاحظه است. در دامنه‌های شمالی کوه‌های میشو، سنگ‌های آذرآواری و آتشفشانی به سن پلیوسن به‌صورت گدازه، برش، توف، کنگلومرا، ماسه‌سنگ و توف ماسه‌ای برونزد داشته و با دگرشیبی بر روی واحد مختلف میوسن جای گرفته است. در نواحی شمالی

متر و در حوالی روستای یامچی 40 متر می‌باشد. تراز آب زیرزمینی در حواشی شمالی، شرقی و جنوبی بالا بوده و به تدریج به سمت مرکز و غرب دشت از میزان آن کاسته می‌شود. بر اساس تبعیت از توپوگرافی، جهت عمومی جریان آب زیرزمینی در دشت از حواشی به سمت مرکز و از شرق به غرب خواهد بود (شکل 4). بر اساس آمار منابع آب زیرزمینی دشت مرند در سال آبی 91-92، تعداد 515 حلقه چاه عمیق با تخلیه 114/54 میلیون مترمکعب و تعداد 41 حلقه چاه نیمه عمیق با تخلیه سالانه 1/17 میلیون مترمکعب و تعداد 71 دهنه چشمه با تخلیه 4/07 میلیون مترمکعب و تعداد 135 رشته قنات با تخلیه معادل 25/08 میلیون مترمکعب مورد بهره‌برداری قرار گرفته است.

کم‌تراوا و نیمه‌تراوا منظور نمود. آبخوان تحت فشار به صورت رسوبات آبرفتی قدیمی توسط لایه‌های رسی و مارنی به ضخامت‌های متغیر 10 تا 30 متری از رسوبات آبرفتی بالاتر از خود جدا می‌شود و ضخامت آن در برخی مناطق دشت به 170 متر نیز می‌رسد. این آبخوان در نواحی مرکزی و غربی دشت و حتی در بعضی مناطق رودخانه‌های زلیبیرچای و زنونچای گسترش دارد. آبخوان نیمه‌تحت فشار هم در بخش غربی دشت قرار می‌گیرد.

به‌طور کلی عمق برخورد به آب زیرزمینی در بخش شمالی دشت کمتر از عمق برخورد به آب در بخش‌های شرقی و جنوبی دشت می‌باشد. عمق آب در حوالی شهر مرند حدود 60 متر، در حوالی روستای کشکسرای 20



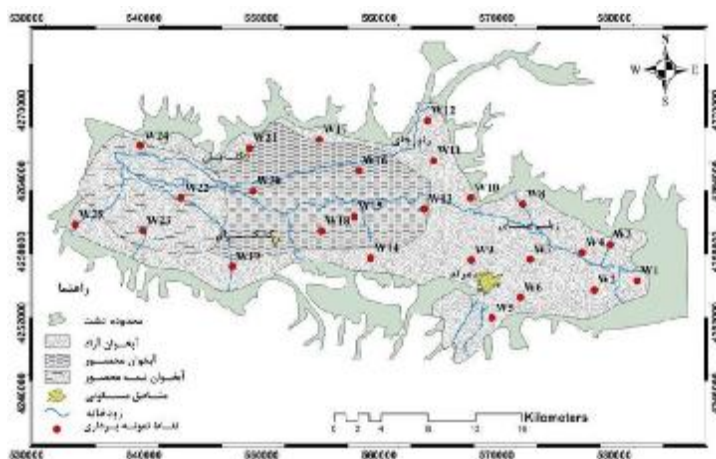
شکل 2- نقشه زمین‌شناسی منطقه مورد مطالعه.

جمع‌آوری و تجزیه داده‌ها

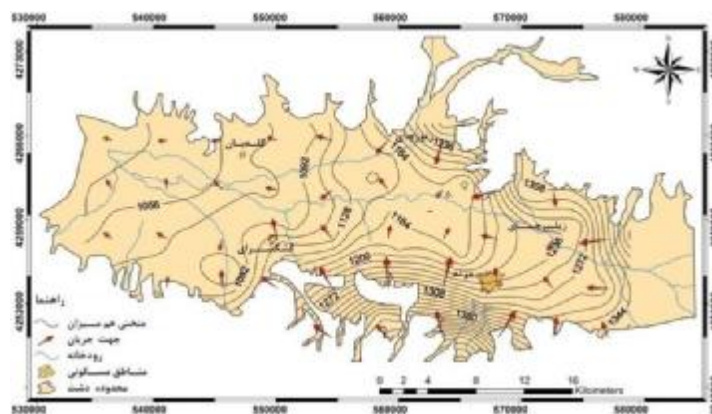
به‌منظور بررسی منشأ فلزات سنگین آب زیرزمینی آبخوان دشت مرند، تعداد 25 نمونه از منابع آب زیرزمینی در مهر ماه سال 1391 برداشت گردید. دامنه عمق چاه‌های نمونه‌برداری شده 75-160 متر (با میانگین عمق 125 متر) می‌باشد. موقعیت نقاط نمونه‌برداری در شکل 2 نشان داده شده است. پارامترها و یون‌های اندازه‌گیری شده شامل اسیدیته (pH)، هدایت الکتریکی (EC)، کاتیون‌ها (کلسیم، منیزیم، سدیم و پتاسیم)، آنیون‌ها (کلرید، سولفات، کربنات و بیکربنات) و یون‌های فرعی (نیتрат، فلوراید و سیلیس) و برخی از فلزات سنگین مانند Cd, Fe, As, Mn, Pb, Al, Ba, Zn می‌باشند. نمونه‌های برداشتی به‌منظور تجزیه عناصر اصلی و فلزات سنگین در ظروف پلی‌اتیلنی جداگانه صورت گرفت که به نمونه‌های برداشتی برای تجزیه فلزات سنگین، 2 میلی‌لیتر اسید نیتریک با غلظت 65% (غلظتی که pH را به کمتر از 2 برساند) به‌عنوان نگهدارنده اضافه گردید. کاتیون‌های سدیم و پتاسیم به روش نورسنج شعله‌ای، سیلیس و نیترات به روش اسپکتروفوتومتری (Spectro40)، سولفات (اسپکتروفوتومتری - رنگ‌سنجی SPAND) (Spectro40)، کسیم، منیزیم و کربنات (تیتراسیون اسید - باز)، کلرید (تیتراسیون

رسوبی - روش مور - نقره سنجی) در آزمایشگاه آب-شناسی دانشگاه تبریز و فلزات سنگین (آهن، آلومینیم، منگنز، آرسنیک، باریم، کروم، سرب و کادمیوم) با روش جذب اتمی - کوره گرافیتی (یوجن و همکاران 2012) در آزمایشگاه کنترل کیفی آب استان آذربایجان شرقی آنالیز و اندازه‌گیری شدند. در این مطالعه سعی بر آن شده تا با استفاده از روش‌های آماری چند متغیره از جمله ضرایب همبستگی، تحلیل خوشه‌ای و تحلیل عاملی منشأ احتمالی برخی فلزات سنگین بررسی شود. برای بررسی آماری داده‌ها از نرم افزار SPSS V.19 استفاده گردید.

جدول 1 خلاصه آماری نتایج تجزیه و تحلیل هیدروشیمیایی استفاده شده در این مطالعه را نشان می‌دهد. میزان اختلاف کمینه و بیشینه تمامی مشخصه‌های اصلی از جمله کلسیم، سدیم، منیزیم، بیکربنات و سولفات بسیار زیاد و قابل توجه بوده و همین اختلاف نیز خود را در میزان هدایت الکتریکی به صورت فاحشی نشان می‌دهد. در مورد اختلاف مقادیر فلزات سنگین نیز می‌توان بالاترین اختلاف کمینه و بیشینه را برای آلومینیم و پس از آن آهن، منگنز و باریم مشاهده کرد. در مورد عناصر فرعی نیترات و سیلیس نیز این اختلاف دیده می‌شود.



شکل 3- موقعیت انواع آبخوان‌ها و موقعیت نقاط نمونه‌برداری آب زیرزمینی.



شکل 4- جهت جریان آب زیرزمینی آبخوان دشت مردند.

جدول 1- خلاصه آماری نتایج حاصل از تجزیه شیمیایی نمونه‌های آب زیرزمینی.

پارامترها	بیشینه	کمینه	میانگین	انحراف از معیار	دامنه تغییرات
هدایت الکتریکی	4270/000	387/000	1678/900	1092/500	3883/000
اسیدیته	8/100	5/900	7/200	0/500	2/200
سدیم	659/500	38/400	222/900	164/300	621/100
کلسیم	288/000	35/000	105/700	80/100	253/000
منیزیم	134/400	8/600	48/500	34/100	125/800
پتاسیم	19/800	0/200	3/200	3/900	19/600
بیکربنات	707/600	122/000	358/500	125/700	585/600
کلرید	1134/500	19/500	344/100	297/500	1114/900
سولفات	846/100	5/700	105/800	219/900	840/400
نترات	95/200	4/400	22/700	20/500	90/800
فلوراید	4/400	0/300	0/900	1/000	4/100
سیلیس	75/100	0/010	23/600	17/000	75/090
آهن	1/100	0/006	0/177	1/090	1/094
سرب	0/020	0/000	0/012	0/004	0/020
کادمیوم	0/006	0/002	0/003	0/003	0/004
منگنز	0/53	0/007	0/028	0/104	0/523
کروم	0/047	0/001	0/002	0/000	0/045
آلومینیم	1/720	0/039	0/217	3/280	1/681
باریم	0/384	0/026	0/087	0/095	0/358
آرسنیک	0/031	0/001	0/008	1/760	0/030

(غیر از واحد اسیدیته و هدایت الکتریکی ($\mu\text{S cm}^{-1}$), واحد همه پارامترها بر حسب mg L^{-1} می‌باشند).

نتایج و بحث

ضریب همبستگی

تحلیل ضریب همبستگی دو متغیر برای توصیف ارتباط جفت پارامترهای هیدروشیمیایی به کار برده می‌شود. ضریب همبستگی بالا (نزدیک +1 یا -1) به معنی همبستگی خوب بین دو جفت متغیر می‌باشد و مقادیر نزدیک به صفر بیانگر عدم ارتباط بین دو متغیر در یک سطح معنی‌دار $p < 0/05$ می‌باشد. به‌طور صریح می‌توان گفت پارامترهایی که $r > 0/7$ نشان می‌دهند، به‌صورت همبستگی قوی، $0/5 < r < 0/7$ همبستگی متوسط و $r < 0/5$ همبستگی ضعیف در نظر گرفته می‌شوند (دوی اوینام و همکاران 2012، اصغری مقدم و برزگر 1392). جدول 2 ماتریس همبستگی را برای تمامی یون‌های آنالیزشده نشان می‌دهد.

ماتریس همبستگی رسم‌شده، نشان‌دهنده وجود همبستگی بالای یون‌های کلسیم، منیزیم، سدیم و پتاسیم می‌باشد که احتمالاً نشان‌گر منشأ مشترک این عناصر در آب زیرزمینی می‌باشد که در ارتباط با خصوصیات زمین‌شناسی محل‌های نمونه‌برداری است (درور 1997، مالکنچت 2003). غلظت یون نیترات نیز همبستگی بالایی با یون‌های دیگر ندارد که علت آن می‌تواند ورود ناشی از فاضلاب‌ها و کودهای کشاورزی باشد. همبستگی منفی EC با pH نشان‌گر ارتباط معکوس آن‌ها در فرآیندهای انحلال است که با افزایش اسیدیته (کاهش pH) انحلال و در نتیجه آن مواد محلول افزایش می‌یابد. همبستگی منفی pH با دیگر یون‌ها به خوردگی بالای محیط اسیدی نسبت به خاک و سنگ میزبان نسبت داده می‌شود که غلظت بیشتر یون‌ها را افزایش می‌دهد (هلنا و همکاران 2000). همبستگی قوی بین کلسیم و منیزیم و سولفات می‌تواند به دلیل فرایند انحلال سنگ‌های دولومیتی و ژیپس در آبخوان باشد. همبستگی قوی بین سدیم و کلرید را می‌توان به انحلال هالیت و آلودگی ناشی از فعالیت‌های انسانی نسبت داد (سریواستاوا و رامانتهان 2007).

به‌طور کلی غلظت فلزاتی همچون آهن، منگنز، کروم، آلومینیوم، باریم و آرسنیک دارای همبستگی چندانی با یون‌های اصلی نیست که بیان‌کننده ورود این عناصر از طریق آلودگی‌های ناشی از فعالیت‌های انسانی می‌باشد. در بین فلزات سنگین آنالیز شده فقط کادمیوم و سرب دارای همبستگی مثبت نسبتاً بالایی با یون‌های اصلی می‌باشند، که نشان می‌دهد منشأ این عناصر می‌تواند انحلال سنگ‌ها و سازندهای موجود در منطقه باشد. با این وجود بخشی از کادمیوم و سرب می‌تواند از طریق کودهای شیمیایی کشاورزی از جمله کودهای فسفاتی که به‌عنوان مهمترین عامل انسانی ورود این فلزات به آب زیرزمینی می‌باشند، وارد محیط خاک و در نهایت آب زیرزمینی شود (نیکولسون و همکاران 2003، جیوا و همکاران 2004، جو و همکاران 2007). همبستگی منفی سرب و کادمیوم با pH نشان‌گر حلالیت بیشتر کانی‌های دربردارنده این عناصر در محیط‌های اسیدی می‌باشد. همچنین جذب کادمیوم با افزایش pH، افزایش می‌یابد به‌طوری که کادمیوم در اسیدیته‌های پایین‌تر از 5 به سرعت از ذرات خاک آزاد می‌شود و وارد محیط آب می‌شود (ویل‌دینگ و همکاران 1963، داس و همکاران 1997).

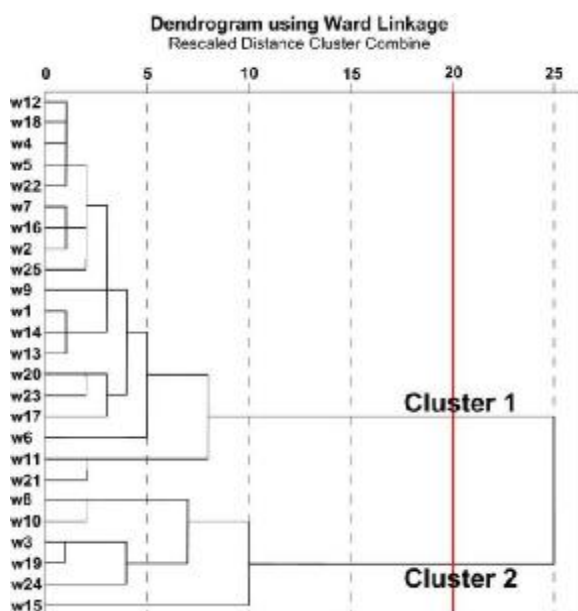
تحلیل خوشه‌ای

تحلیل خوشه‌ای به روش‌های متنوعی صورت می‌گیرد که شامل خوشه‌بندی سلسله مراتبی (HCA)، تجزیه خوشه‌ای چندمیانگینی (KMC) و خوشه‌بندی میانگین فازی (FKM) می‌باشند. در این مطالعه از روش HCA برای گروه‌بندی نمونه‌های آب زیرزمینی استفاده شده است. از ویژگی‌های مهم این روش ارائه نمودار گرافیکی دندروگرام است. در روش HCA انتخاب تعداد خوشه‌ها به‌صورت خودکار صورت می‌گیرد، در صورتی که در روش‌های KMC و FKM تعداد خوشه‌ها باید از قبل مشخص شود. از مزایای دیگر روش HCA این است که در این روش یک نمونه به تنهایی می‌تواند تشکیل یک خوشه را بدهد.

جدول 2- ماتریس همبستگی بین داده‌های هیدروشیمیایی.

	EC	pH	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	F ⁻	SiO ₂	Fe	Pb	Cd	Mn	Cr	Al	Ba	As	
EC	1																				
pH	-0.732	1																			
Ca ²⁺	0.869	-0.802	1																		
Mg ²⁺	0.787	-0.578	0.749	1																	
Na ⁺	0.902	-0.616	0.711	0.522	1																
K ⁺	0.418	-0.782	0.590	0.401	0.238	1															
HCO ₃ ⁻	0.494	-0.143	0.247	0.519	0.544	-0.214	1														
Cl ⁻	0.981	-0.689	0.815	0.733	0.901	0.382	0.494	1													
SO ₄ ²⁻	0.599	-0.567	0.780	0.459	0.593	0.428	0.126	0.472	1												
NO ₃ ⁻	-0.171	0.220	-0.221	0.010	-0.280	0.072	0.029	-0.181	-0.222	1											
F ⁻	0.284	-0.015	0.301	0.414	0.027	0.115	-0.125	0.288	0.015	0.244	1										
SiO ₂	0.304	-0.336	0.144	0.077	0.051	0.322	-0.138	0.098	0.094	-0.224	0.061	1									
Fe	-0.053	0.024	-0.071	-0.069	-0.111	0.063	-0.140	-0.026	-0.153	0.123	0.068	-0.359	1								
Pb	0.654	-0.636	0.624	0.588	0.430	0.495	0.260	0.706	0.074	0.006	0.397	0.096	0.064	1							
Cd	0.930	-0.674	0.822	0.810	0.785	0.384	0.504	0.901	0.521	-0.126	0.426	0.098	0.944	0.709	1						
Mn	0.202	0.036	0.228	0.351	-0.064	0.067	-0.173	0.222	-0.075	0.296	0.978	0.035	0.117	0.402	0.341	1					
Cr	0.037	-0.051	0.110	0.241	-0.065	-0.079	0.263	0.014	0.008	0.140	-0.097	-0.113	0.131	0.076	0.091	-0.011	1				
Al	-0.013	0.006	-0.084	-0.084	-0.008	0.046	-0.109	0.021	-0.134	0.119	0.031	-0.373	0.968	0.033	0.044	0.063	0.000	1			
Ba	-0.346	0.321	-0.238	-0.238	-0.399	-0.187	0.057	-0.331	-0.288	0.219	0.028	-0.117	0.045	0.071	-0.106	0.090	0.422	-0.036	1		
As	0.112	-0.413	0.161	0.161	-0.002	0.495	-0.248	0.136	-0.013	-0.124	-0.004	0.210	-0.021	0.096	0.012	0.002	0.001	-0.024	-0.217	1	

الکتریکی کمتر از 1500 میکروزیمنس بر سانتی‌متر هستند. این نمونه‌ها در قسمت جنوب و جنوب شرقی دشت قرار دارند و از دامنه عمق 90-160 متری برداشت شده‌اند و با توجه به عمق زیاد چاه‌های نمونه- برداری تأثیر آب‌های سطحی بر کیفیت آب این چاه‌ها می‌تواند ناچیز باشد.



شکل 5- نمودار خوشه‌ای نمونه‌های منابع آب دشت مرنند.

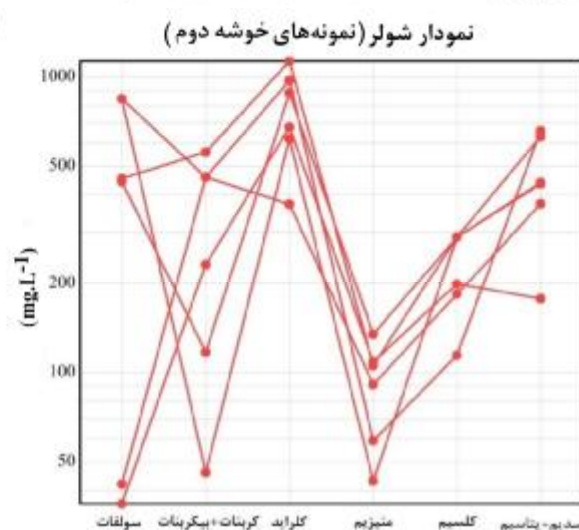
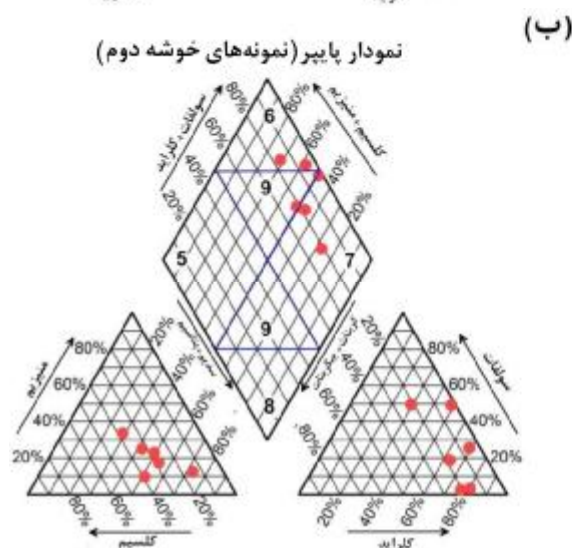
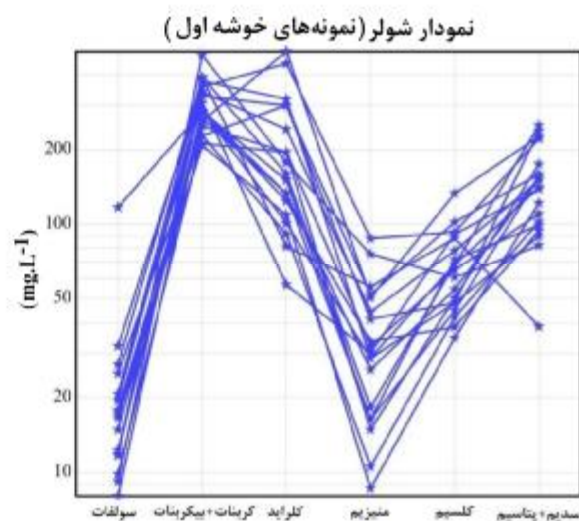
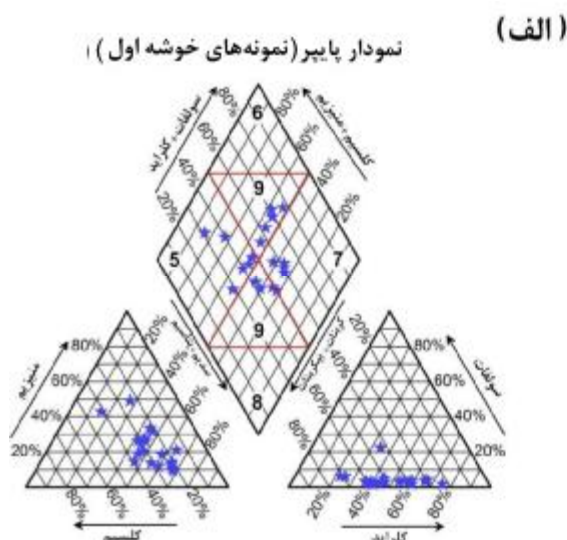
نمونه‌های آب زیرزمینی با استفاده از متد HCA و روش اتصال وارد (گولر و همکاران 2002) گروه‌بندی شدند. برای اندازه‌گیری تفاوت بین گروه‌ها از روش فاصله اقلیدسی³ استفاده شد. مقدار آستانه در این پژوهش 20 در نظر گرفته شد. یعنی نمونه‌هایی با فاصله پیوندی کمتر از 20 به صورت گروهی یک دسته تشکیل می‌دهند. در نهایت داده‌ها به دو خوشه که Cluster1 و Cluster2 نامیده می‌شوند تقسیم می‌شوند. شکل 5 نمودار خوشه‌ای منابع آب دشت مرنند را نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود براساس نمودار خوشه‌ای، بیشتر نمونه‌ها در خوشه یک قرار گرفته‌اند. در خوشه دو نمونه‌های W19، W15، W10، W8، W3 و W24 قرار گرفته‌اند. نمونه‌های موجود در خوشه یک خود به گروه‌هایی تقسیم شده‌اند، علت این امر این است که ممکن است در نمونه‌هایی که در چند پارامتر شباهت دارند، در موارد دیگر از جمله مقادیر فلزات سنگین متفاوت باشند.

به‌منظور مقایسه روش آماری چند متغیره و روش گرافیکی، دیاگرام درختی حاصل با دیاگرام‌های شولر و پایپر مقایسه گردید (شکل 6). نمونه‌های موجود در خوشه یک (شکل 6 الف) به‌طور میانگین دارای هدایت

³ Distance Euclidean

پایینی دارد. با توجه به اینکه آنیون غالب عمدتاً بی‌کربنات و کاتیون غالب سدیم می‌باشد، تیپ آب بی‌کربنات سدیک و این نوع تیپ معمولاً معرف آب‌های زیرزمینی شیرین و عمیق است.

همان‌طور که از دیاگرام شولر مشخص است، بی‌کربنات و سدیم یون‌های غالب در این گروه از آب‌ها هستند، به‌جز نمونه‌های W6 و W9 که بی‌کربنات و منیزیم و نمونه‌های W21 و W22، که کلرید و سدیم یون‌های غالب هستند و کلرید در تمام نمونه‌ها مقدار



شکل 6- نمودار پایپر و شولر الف) خوشه اول ب) خوشه دوم.

دارای هدایت الکتریکی بالا و در حد 2800 تا 4200 میکروزیمنس بر سانتی‌متر (با میانگین 3300 میکروزیمنس بر سانتی‌متر) هستند. این نمونه‌ها در قسمت شمال و شمال‌شرقی دشت قرار دارند به‌جز نمونه W24 که در غرب دشت قرار دارد. در قسمت شمال‌شرق منطقه مطالعاتی، به دلیل وجود سازندهای

با توجه به دیاگرام پایپر مشخص می‌شود که بیشتر نمونه‌ها در دو منطقه 5 و 9 پایپر قرار می‌گیرند. منطقه 9 و 5 معرف تیپ آب‌های ترکیبی هست که مقدار بی‌کربنات آن‌ها مشابه با آب‌های شیرین می‌باشد. در این آب‌ها غلظت کلرید نسبت به آب‌های شیرین افزایش می‌یابد (سی در 2001). نمونه‌های خوشه دوم (شکل 6 ب)

نشان داده شده‌اند، نشان‌گر مشخصه‌های مؤثر در آن عامل هستند.

همان‌طور که مشاهده می‌شود پارامترهای مشخص در عامل اول شامل یون‌های کلسیم، منیزیم، سدیم، بیکربنات، کلرید، سولفات، سرب، کادمیوم و هدایت الکتریکی با بارهای عاملی بالای مثبت و pH با بار عاملی منفی می‌باشند که حدود 37 درصد از واریانس کل داده‌ها را به خود اختصاص داده‌اند و می‌توان آن‌ها را به‌عنوان اصلی‌ترین عامل مؤثر در هیدروشیمی منطقه دانست. براین اساس پارامترهای مؤثر در عامل اول نشان‌گر تأثیر سازندها از جمله سازندهای تبخیری و نمکی (مانند هالیت، ژیپس و ...) در آب زیرزمینی و انحلال کانی‌های موجود در این سازندها (سازندهای میوسن و پلیوسن در منطقه) می‌باشند. همچنین تغذیه از طریق آب‌های سطحی (بارش، رودخانه و غیره) باعث افزایش بار عاملی بیکربنات و کلسیم آب زیرزمینی در عامل اول شده است (لاورنس و اوپچورچ 1982). بارهای عاملی قوی بین سدیم و پتاسیم، هوازگی طبیعی کانی‌ها و فرایند تعویض یونی در آب زیرزمینی را بیان می‌کند (درور 1997، اصغری مقدم و برزگر 1392).

بارهای قوی بین کلرید و کادمیوم و سرب به‌همراه عناصر قلیایی، ورود آلودگی‌های ناشی از فعالیت‌های انسانی را به سیستم آب زیرزمینی بیان می‌کند (سریواستاوا و رامانتهان 2007) که می‌تواند ناشی از فعالیت‌های صنعتی در منطقه باشد. همچنین بار عاملی بالا بین سرب و کادمیوم و همبستگی قوی بین این دو دلالت بر منشأ انسانی این دو فلز است، زیرا استفاده از کودهایی مانند کودهای فسفاتی باعث ورود این فلزات به خاک کشاورزی و در نهایت آب زیرزمینی می‌شود (نیکولسون و همکاران 2003). تأثیر منفی اسیدیته در این عامل بر این نکته اشاره دارد که سرعت هوازگی این گونه کانی‌ها در محیط‌های اسیدی بیشتر از محیط‌های بازی است.

مارنی و ژیپسی، سولفات و کلرید تیپ غالب می‌باشد. نمونه‌های این گروه خیلی متفاوت با گروه اول می‌باشد. همان‌طور که از دیاگرام شولر مشخص است آنیون و کاتیون غالب نمونه‌ها به ترتیب کلر و سدیم می‌باشند، به جز نمونه W10 که آنیون غالب آن سولفات و نمونه W15 که کاتیون غالب آن کلسیم می‌باشد. با توجه به دیاگرام پایپر، نمونه‌ها در دو منطقه 6 و 7 قرار می‌گیرند. در این تیپ مقدار کلرید افزایش قابل‌توجهی دارد درحالی که غلظت بیکربنات مشابه با تیپ‌های فوق است و این دو تیپ معرف آب‌های شور می‌باشند و سختی بالایی دارند (سی در 2001).

تحلیل عاملی

جهت بررسی دقیق متغیرها، برای انتخاب عوامل مؤثر بر سیستم، مقادیر ویژه، واریانس، درصد واریانس و واریانس تجمعی با استفاده از تحلیل عاملی محاسبه گردید. عموماً در این روش مقادیر ویژه بالاتر از 1 را به‌عنوان عوامل مؤثر بر سیستم در نظر می‌گیرند (اصغری مقدم و برزگر 1392). در این مطالعه سه عامل اول 61/52 درصد از تغییرات کل را شامل می‌شوند. بنابراین سه عامل اول به‌عنوان عوامل اصلی مؤثر بر سیستم انتخاب می‌شوند. از میان عوامل حاصله، اولین فاکتور بیشترین واریانس را شامل می‌شود و به‌ترتیب عوامل بعدی مقادیر کمتری از واریانس را نشان می‌دهند. ضرایب بالای مشخصه‌های به‌دست آمده (1 تا 1-) که تشکیل‌دهنده هر یک از عوامل هستند، نشان‌دهنده تأثیر بالای آن متغیر (مثبت یا منفی) است. همچنین می‌توان از چرخش عامل‌ها برای تفسیر ساده‌تر عوامل مؤثر ماتریس عامل‌های حاصل استفاده کرد، که به این وسیله ماتریس عامل‌ها به یک ساختار ساده اورتوگنال تبدیل می‌شوند. از میان چرخش‌های مختلف چرخش واریماکس انتخاب شد. از میان ضرایب هر عامل، ضرایب بالای 0/6 که به‌صورت برجسته در جدول 3

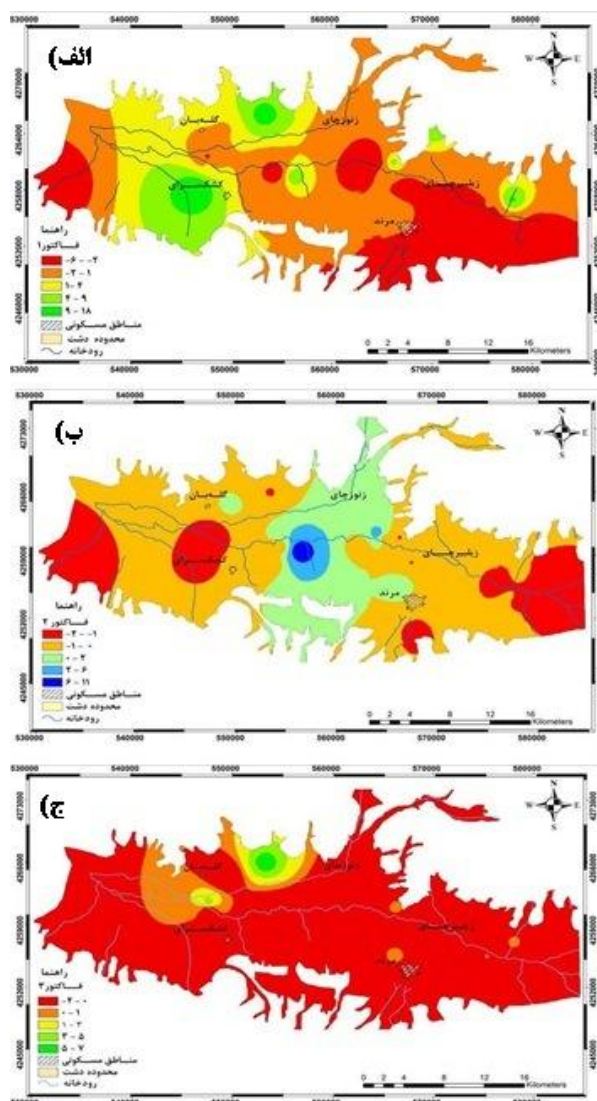
جدول 3- ماتریس عامل‌ها بعد از چرخش عوامل.

پارامتر	فاکتور ۱	فاکتور ۲	فاکتور ۳
هدایت الکتریکی	۰/۹۸۱	۰/۰۱۰	۰/۰۳۸
اسیدیته	-۰/۷۶۴	۰/۱۱۱	-۰/۴۶۷
کلسیم	۰/۹۳۱	۰/۰۳۳	۰/۰۴۷
منیزیم	۰/۸۳۹	۰/۱۷۲	۰/۰۱۱
سدیم	۰/۸۶۳	-۰/۲۷۶	-۰/۰۷۵
پتاسیم	۰/۴۴۳	۰/۱۲۳	۰/۶۸۰
بیکربنات	۰/۵۴۴	-۰/۲۴۲	-۰/۶۵۰
کلراید	۰/۹۵۲	۰/۰۲۷	۰/۰۲۶
سولفات	۰/۶۲۶	۰/۲۹۵	۰/۱۸۰
نیترات	-۰/۱۷۱	۰/۵۱۲	-۰/۱۹۷
فلوراید	۰/۲۸۳	۰/۷۷۲	۰/۱۵۲
سیلیس	۰/۱۱۶	۰/۱۸۸	۰/۵۷۲
آهن	۰/۰۵۴	۰/۵۵۲	۰/۱۴۵
سرب	۰/۶۹۴	۰/۳۶۷	۰/۱۲۴
کادمیوم	۰/۹۵۰	۰/۱۷۴	-۰/۰۴۸
منگنز	۰/۲۰۴	۰/۸۲۷	۰/۱۲۴
کروم	۰/۱۲۸	۰/۰۹۷	۰/۳۹۱
آلومینیم	-۰/۰۳۸	۰/۲۸۸	-۰/۱۳۰
باریم	-۰/۲۳۹	۰/۲۷۳	۰/۴۰۹
آرسنیک	۰/۰۸۹	-۰/۰۰۶	۰/۶۶۷
مقدار ویژه	۷/۲۳۱	۲/۶۲۸	۲/۳۲۱
درصد واریانس هر عامل	۳۶/۲۰۳	۱۳/۱۴۱	۱۲/۱۰۵
درصد تجمعی واریانس	۳۶/۲۰۳	۴۹/۳۴۴	۶۱/۴۴۹

غلظت‌های پایین‌تر آهن این حالت رخ می‌دهد (شرودر و همکاران 1987).

پارامترهای مؤثر در عامل سوم شامل یون‌های پتاسیم، سیلیس و آرسنیک با بار عاملی مثبت می‌باشد. بارهای عاملی مثبت بین پتاسیم و سیلیس را می‌توان به هوازگی سیلیکات‌های پتاسیم‌دار در سازندهای منطقه مربوط دانست. بار عاملی قوی آرسنیک می‌تواند از کانی‌های مرتبط با فعالیت‌های آتشفشانی (انحلال سنگ‌های هوازده، خاکستر و خاک آن) ناشی شود. همچنین حضور آرسنیک می‌تواند ناشی از فعالیت‌های انسانی مانند کاربرد علف‌کش‌ها، معدن‌کاری، کاربری اراضی و ... باشد (چریستولودو 2012). وجود بار عاملی مثبت آرسنیک و منفی بیکربنات در عامل سوم

پارامترهای مؤثر در عامل دوم شامل یون‌های نیترات، فلوراید، آهن و منگنز با بار عاملی مثبت می‌باشد که حدود 13 درصد از واریانس کل را شامل می‌شود. در این عامل نیترات بار عاملی بالایی را نشان می‌دهد که می‌توان به فعالیت‌های انسانی مانند نشست از پساب‌های شهری و چاه‌های جذب خانگی و آبشویی کودهای کشاورزی نسبت داد (مالکنچت 2003). بار عاملی بالای فلوراید نیز آبشویی کانی‌های فلورایددار مانند میکا و آپاتیت موجود در سازندها را بیان می‌کند (واسانتاویگار و همکاران 2012). همچنین بار عاملی بالای آهن و منگنز نشان‌گر منشأ و محیط یکسان تشکیل آن‌ها می‌باشد، زیرا منگنز اغلب با آهن در آب‌های زیرزمینی یافت می‌شود اما معمولاً در



شکل 7- نقشه توزیع مکانی امتیازی الف) فاکتور اول، ب) فاکتور دوم و ج) فاکتور سوم به روش وزنی دهی معکوس.

فاکتور دوم در نواحی مرکزی دشت مقادیر بیشتری را نشان می‌دهد (شکل 7 ب). آب زیرزمینی این نواحی تحت تأثیر فعالیت‌های کشاورزی و کاربرد گسترده کودهای کشاورزی از جمله فسفاتی و نیتروژنی می‌باشد که باعث آزاد شدن یون نیترات و فلوراید می‌شود. وجود بارهای عاملی مثبت آهن و منگنز در این فاکتور نیز می‌تواند ناشی از فرآیندهای هوازدگی بعضی سنگ‌ها مانند سنگ‌های مافیک و اولترامافیک، شیل، گریوک و سنگ آهک که غلظت بالایی از منگنز دارند، نسبت داده شود (هامونیک و

نشان می‌دهد که بیکربنات در آزاد شدن آرسنیک به آب زیرزمینی منطقه دخالتی نداشته و ممکن است هر دو از منشأهای مختلفی باشند (رامانتان و همکاران 2007). با توجه به پارامترهای موجود در هر عامل و منشأ آن‌ها، عامل اول و دوم که تحت تأثیر سازندهای زمین‌شناسی منطقه بر هیدروشیمی دشت است، زمین‌زاد⁴ گفته می‌شود و عامل سوم که از یک طرف تحت تأثیر سازندهای زمین‌شناسی و از طرف دیگر حاصل تأثیر فعالیت‌های انسانی یا فعالیت کشاورزی است، زمین‌زاد و انسان‌زاد⁵ نامیده می‌شود.

در ادامه این تحقیق، وزن سه عامل اصلی با استفاده از روش درونیابی مورد ارزیابی قرار گرفت. شکل 7 نقشه توزیع مکانی امتیاز فاکتوری مولفه‌ها توسط نرم افزار Arc GIS 9.3 را با روش وزنی دهی معکوس⁶ نشان می‌دهد. بخش‌های غرب و شمال‌غربی دشت و همچنین بخش‌های کوچکی از شرق و شمال‌شرق منطقه نسبت به عامل اول مقادیر مثبت نشان می‌دهند (شکل 7 الف). بخش‌های غرب و شمال دارای مقادیر خیلی بالا از این عامل است. با توجه به پارامترهای مؤثر در فاکتور اول می‌توان تأثیر واحدهای Mmg2 (آهک خاکستری روشن به همراه مارن خاکستری)، MI2 (آهک خاکستری روشن با میان-لایه‌هایی از مارن خاکستری)، Qplv (تراکی آندزیت) و Qal-sf (پهنه‌های نمکی) در بخش‌های غربی و شمال‌غربی دانست. در بخش شمالی گسترش واحدهای Eomc (پیروکلاسیتیک و کنگلومرا) و Eomg (مارن گچ دار قرمز) و در بخش‌های شمال‌شرقی هم گسترش واحدهای Eb (تراکی آندزیت) و Qpld (سازند باروت: تناوب دولومیت چرت دار و شیل میکادار) باعث مثبت شدن عامل اول در این بخش از دشت شده است.

⁴ Genetic or hydrogeologic factor

⁵ Genetic and anthropogenic factor

⁶ Inverse distance weighted method

همکاران 2010). همچنین با توجه به اینکه پتانسیل اکسیداسیون و احیای محیط کنترل‌کننده غلظت آهن و منگنز در آب است، شرایط احیایی می‌تواند باعث انحلال آهن و اکسیدهای منگنز و افزایش غلظت آن‌ها در آب زیرزمینی شود (متلر و همکاران 2001). فاکتور سوم در بخش شمالی دشت بیشترین مقدار را نشان می‌دهد (شکل 7 ج)، که می‌تواند به علت گسترش واحدهای سنگ‌های آذرین مثل آندزیت پورفیری و هوازدگی سیلیکات‌های پتاسیم‌دار باشد. به‌طور کلی یون‌های بیکربنات با کربناتی کردن کانی‌های سولفید آرسنیک، می‌توانند سبب آبشویی آرسنیک به آب زیرزمینی شوند، ولی وجود بار عاملی منفی و همچنین عدم همبستگی بین آرسنیک با بیکربنات در این فاکتور نشان می‌دهد که بیکربنات در آزاد کردن آرسنیک به آب زیرزمینی منطقه دخالتی نداشته و ممکن است هر دو از منشأهای مختلفی باشند (رامانتان و همکاران 2007).

نتیجه‌گیری کلی

استفاده از روش‌های آماری، روش مناسبی برای تحلیل نتایج حاصل از آنالیز نمونه‌های آب زیرزمینی است، اما نباید جایگزین روش‌های اصلی تحلیل کیفیت شیمیایی آب زیرزمینی شود، بلکه باید به‌عنوان یک ابزار کمکی به‌کار گرفته شود. تلفیق روش‌های آماری و هیدروشیمیایی، باعث حفظ مزایا و کاهش محدودیت‌های آن‌ها می‌شود. آنالیز خوشه‌ای می‌تواند به‌عنوان ابزاری قدرتمند و کارا در خوشه‌بندی نمونه کیفی مورد استفاده قرار گیرد. پس از تقسیم‌بندی نمونه‌ها به گروه‌های کوچک‌تر، تفسیر فرآیندهای ژئوشیمیایی راحت‌تر می‌باشد. با توجه به نتایج حاصل از تجزیه خوشه‌ای، آبخوان از لحاظ کیفی به دو گروه تقسیم‌بندی شده است. نمونه‌های خوشه اول در قسمت‌های شرق - جنوب شرقی و مرکزی دشت قرار دارند و میانگین عمق چاه‌های نمونه‌برداری بین 160-90 متر متغیر است. تیپ غالب آب این نمونه‌ها عمدتاً بیکربنات - سدیک می‌باشد. نمونه‌های خوشه دوم دارای

هدایت الکتریکی بالا با میانگین 3300 میکروزیمنس بر سانتی‌متر می‌باشند. این نمونه‌ها عمدتاً در قسمت‌های شمال و شمال شرقی دشت قرار دارند و میانگین عمق چاه‌ها در این گروه 75-100 متر می‌باشد. تیپ غالب این نمونه‌ها کلروه - سدیک می‌باشد. براساس ماتریس همبستگی، غلظت فلزاتی همچون آهن، منگنز، کروم، آلومینیوم، باریم و آرسنیک دارای همبستگی چندانی با یون‌های اصلی نیست که بیان‌کننده ورود این عناصر از طریق آلودگی‌های ناشی از فعالیت‌های انسانی می‌باشد. همچنین کادمیوم و سرب دارای همبستگی مثبت نسبتاً بالایی با یون‌های اصلی می‌باشند، که نشان می‌دهد احتمالاً منشأ این عناصر می‌تواند انحلال سنگ‌ها و سازندهای موجود در منطقه باشد.

نتایج تحلیل عاملی نشان می‌دهد که در این دشت می‌توان به‌میزان 61/52 درصد تغییرات کیفی آب زیرزمینی را با استفاده از سه عامل مورد ارزیابی قرار دارد. عامل اول شامل یون‌های کلسیم، منیزیم، سدیم، بیکربنات، کلرید، سولفات، سرب، کادمیوم، هدایت الکتریکی و pH با 37/1 درصد دارای بالاترین تأثیرگذاری بر کیفیت آب زیرزمینی این دشت بوده و پس از آن عامل‌های دوم با یون‌های نیتрат، فلوراید، آهن و منگنز با 13/3 درصد و در نهایت عامل سوم شامل یون‌های پتاسیم، سیلیس و آرسنیک با 11/03 درصد قرار دارد. با توجه به پارامترهای موجود در هر عامل و منشأ آن‌ها، عامل اول که تحت تأثیر سازندهای زمین‌شناسی منطقه بر هیدروشیمی دشت است، زمین‌زاد می‌باشد و عامل دوم و سوم که از یک طرف تحت تأثیر سازندهای زمین‌شناسی و از طرف دیگر حاصل تأثیر فعالیت‌های انسانی یا فعالیت کشاورزی است، زمین‌زاد و انسان‌زاد نامیده می‌شود. توزیع مکانی مولفه‌های سه مولفه اصلی به روش وزنی دهی معکوس نشان داد که فاکتور اول در قسمت غرب و شمال‌غربی، فاکتور دوم در قسمت مرکزی دشت و فاکتور سوم در شمال دشت بیشترین مقدار را دارند.

منابع مورد استفاده

- اصغری مقدم الف، برزگر ر، 1393، بررسی عوامل موثر بر غلظت بالای آرسنیک در آب زیرزمینی آبخوان‌های دشت تبریز. فصل‌نامه علوم زمین، زمستان 93، سال 24، شماره 94، صفحه‌های 177 تا 190.
- حاج علیلو ب، خالقی ف، 1387، بررسی توزیع ناحیه‌ای فلزات سنگین در آب‌های زیرزمینی دشت مرند. دانشگاه پیام نور تبریز.
- نبوی م ح، 1355، دیباچه‌ای بر زمین‌شناسی ایران، انتشارات سازمان زمین‌شناسی کشور.
- نجیب م، 1381، هیدروژئولوژی دشت مرند و تأثیر تغییرات سطح آب در کیفیت آب زیرزمینی، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه سیستان و بلوچستان.
- Aris AZ, Abdullah MH, Ahmed A, Woong KK, 2007. Controlling factors of groundwater hydrochemistry in a small island's aquifer. *Environmental Science* 4: 441-450.
- Bu H, Tan X, Li S, Zhang Q, 2010. Water quality assessment of the Jinshui River (China) using multivariate statistical techniques. *Environmental Earth Sciences* 60: 1631-1639.
- Christodoulidou M, Charalambous C, Aletrari M, Nicolaidou Kanari P, Petronda A, Ward NI, 2012. Arsenic concentrations in groundwaters of Cyprus. *Journal of Hydrology* (468-469): 94-100.
- Das AK, 1990. Metal Ion Induced Toxicity and Detoxification by Chelation Therapy. A text book on medical aspects of bio-inorganic chemistry. CBS, Delhi.
- Das P, Samantaray S, Rout GR, 1997. Studies on cadmium toxicity in plants-a review. *Environment Pollution* 98:29-36.
- Davis A, Kempton JH, Nicholson A, 1994. Groundwater transport of arsenic and chromium at a historical tannery. *Applied Geochemistry* 9: 569-582.
- Davis JC, 1986. *Statistics and Data Analysis in Geology*. Wiley International, New York.
- Devi Onim J, Ramanathan AL, Singh G, 2012. Geochemical and Statistical evaluation of groundwater in Imphal and Thoubal district of Manipur, India. *Journal of Asian Earth Sciences* 48: 136-149.
- Dragon K, 2006. Application of factor analysis to study contamination of a semi-confined aquifer (Wielkopolska Buried Valley aquifer, Poland). *Journal of Hydrology* 331: 272-279.
- Drever JI, 1997. *The Geochemistry of Natural Waters*. Englewood Cliffs, New Jersey.
- Duruibe JO, Ogwuegbu MOC, Egwurugwu JN, 2007. Heavy metal pollution and human bio toxic effects. *International Journal of Physical Sciences* 2: 112-118.
- Eugene W, Rice LB, 2012. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association, Washington DC.
- Evanko FR, Dzombak DA, 1997. Remediation of metals-contaminated soils and groundwater. Technology Evaluation Report TE-97-01. Pittsburgh, Pennsylvania.
- Facchinelli A, Sacchi E, Mallen L, 2001. Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soils. *Environment Pollution* 114: 313-324.
- Guler C, Thyne GD, Mccray JE, Turner AK, 2002. Evaluation of graphical and multivariate statistical methods for classification of water chemistry data. *Hydrogeology Journal* 10: 455-474.
- Helena B, Prardo R, Vega M, Barrado E, Fernandez JM, Fernandez L, 2000. Temporal evolution of groundwater composition in an alluvial aquifer (Pisuerga River, Spain) by principal component analysis. *Water Research* 34: 807-816.
- Homoncik SC, Mac Donald AM, Heal KV, Dochartaigh BE, Ngwenya BT, 2010. Manganese concentrations in Scottish groundwater. *Science of the Total Environment* 408(12): 2467-2473.
- Jiao Y, Grant CA, Bailey LD, 2004. Effects of phosphorus and zinc fertilizer on cadmium uptake and distribution in flax and durum wheat. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 84: 777-785.
- Jolliffe IT, 2002. *Principal Component Analysis*. Springer, New York.
- Ju X, Kou C, Christie P, Dou Z, Zhang F, 2007. Changes in the soil environment from excessive application of fertilizers and manures to two contrasting intensive cropping systems on the North China Plain. *Environment Pollution* 145: 497-506.
- Kribek B, Majer V, Veselovský F, Nyambe I, 2010. Discrimination of lithogenic and anthropogenic sources of metals and sulphur in soils of the central-northern part of the Zambian Copper belt Mining District: a top soil vs. subsurface soil concept. *Journal of Geochemistry Explore* 104: 69-86.
- Kumar M, Ramanathan AL, Rao MS, Kumar B, 2006. Identification and evaluation of hydrogeochemical processes in the groundwater environment of Delhi, India. *Environmental Geology* 50: 1025-1039.
- Lawrence FW, Upchurch SB, 1982. Identification of water recharges areas using geochemical factor analysis. *Groundwater* 20: 680-687.

- Mahlknecht J, 2003. Estimation of recharge in the Independence aquifer, central Mexico, by combining geochemical and groundwater flow models. PhD Thesis, Institute of Applied Geology, University of Agricultural and Life Sciences (BOKU) Vienna, Austria, 296 p.
- Mencio A, Mas-Pla J, 2008. Assessment by multivariate analysis of groundwater-surface water interactions in urbanized Mediterranean streams. *Journal of Hydrology* 352: 355-366.
- Mettler S, Abdelmola M, Hoehn E, Schoeneberger R, 2001. Characterization of iron and manganese precipitates from an in situ groundwater treatment plant. *Groundwater* 39: 921-930.
- Nicholson F, Smith S, Alloway B, Carlton-Smith C, Chambers B, 2003. An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales. *Sciences of the Total Environment* 311: 205-219.
- Ramanathan AL, Balakrishna PM, Chidambaram S, 2007. Groundwater Arsenic Contamination and its health effect-case studies from India and South East Asia. *Indian Journal of Geochemistry* 22: 371-384.
- Rubio B, Nombela MA, Vilas F, 2000. Geochemistry of major and trace elements in sediments of the Ria de Vigo (NW Spain): an assessment of metal pollution. *Marine Pollution Bulletin* 40: 968-980.
- Schroeder WH, Dobson M, Kane DM, 1987. Toxic trace elements associated with airborne particulate matter: a review. *Journal of the Air and Waste Management Association* 37: 1267-1285.
- Sikder PK, Sarkar SS, Palchoudhry S, 2001. Geochemical evolution of groundwater in the quaternary aquifer of Calcutta and Howrah, India. *Asian Journal of Earth Sciences* 19: 579-594.
- Srivastava SK, Ramanathan AL, 2007. Geochemical assessment of groundwater quality in vicinity of Bhalswa landfill, Delhi, India, using graphical and multivariate statistical methods. *Environmental Geology* 53: 1509-1528.
- Tlili-Zrelli B, Azaza FH, Gueddari M, Bouhlila R, 2012. Geochemistry and quality assessment of groundwater using graphical and multivariate statistical methods. A case study: Grombalia phreatic aquifer (Northeastern Tunisia). *Arabian Journal of Geosciences* 6: 3545-3561.
- Vasanthavignar M, Srinivasamoorthy K, Ganthi R, Vijayaraghavan K, Sarma VS, 2012. Characterisation and quality assessment of groundwater with a special emphasis on irrigation utility: Thirumanimuttar sub-basin, Tamil Nadu, India. *Arabian Journal of Geosciences* 5: 245-258.
- Wilding LP, Odell RT, Fehrenbacher JB, Beavers AH, 1963. Source and distribution of sodium in Solonchic soils in Illinois. *Soil Science* 27: 432-428.
- Zhang B, Song X, Zhang Y, Han D, Tang CH, Yu Y, Ma Y, 2012. Hydrochemical characteristics and water quality assessment of surface water and groundwater in Songnen plain, Northeast China. *Water Research* 46: 2737-2748.
- Zhihao W, Mengchang H, Chunye L, 2011. Distribution and speciation of four heavy metals (Cd, Cr, Mn, and Ni) in the surficial sediments from estuary in Daliao river and Yingkou bay. *Environmental Earth Sciences* 63: 163-175.