



Kharazmi Journal of Earth Sciences

Journal homepage <https://gnf.khu.ac.ir>



Hydrogeochemistry and process-based differentiation of groundwater facies in karst systems of Lorestan Province

Sharareh Gholizadeh Khasevani¹, Farshad Alijani^{1*}, Yaser Nikpeyman¹

1. Department of Minerals and Groundwater Resources, Faculty of Earth Sciences, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran.

Article info

Article type

Research Article

Article history

Received: 25 May 2026

Accepted: 19 July 2026

Keywords:

Hydrogeochemistry, Karst aquifer, Saturation index, Cluster analysis, Lorestan.



Abstract

Understanding the chemistry and quality of groundwater in karst aquifers is essential for sustainable water-resource management because of geological and hydrogeochemical heterogeneity. This study aimed to investigate the hydrogeochemistry and identify the processes controlling groundwater chemistry in the karst aquifers of Lorestan Province. For this purpose, water samples were collected from ten springs and three wells during three sampling periods from 2021 to 2023 and analyzed for physicochemical parameters, major ions, trace elements, and metals. The data were interpreted using hydrogeochemical diagrams, ionic ratios, saturation indices, and multivariate statistical analyses, including hierarchical cluster analysis, fuzzy clustering, principal component analysis, and principal component analysis based on centered log-ratio transformation. The results showed that the groundwater samples were divided into four hydrochemical groups, A, B, C, and D. Groups B and C showed a calcium–magnesium pattern with bicarbonate dominance, indicating carbonate control and water–rock interaction. Group A had a more mixed composition with relative enrichment in sulfate and chloride and was influenced by mineral dissolution, limited mixing, and local geochemical conditions. In contrast, Group D was separated from the other groups by Na–Cl facies, high EC, different ionic composition, and low Br/Cl, Li/Cl, Sr/Cl, and Ba/Cl ratios, indicating the influence of evaporitic units, particularly the Gachsaran Formation. Samples S2 and S3, with increased SO₄, Cl, and Na, highlighted the role of gypsum, halite, and evaporitic components, whereas S1, S6, S7, and P3 showed intermediate or mixed behavior. The statistical analyses showed that hydrochemical boundaries between some groups are gradual and that not all samples are completely separated. Trace-element ratios were also useful for interpreting local geochemical differences and identifying distinct samples. Overall, the integration of major ions, trace-element ratios, saturation indices, and statistical analyses provided a process-based framework for differentiating hydrochemical patterns and interpreting variations in groundwater chemistry in the karst–structural aquifer of Lorestan Province.

Introduction

Groundwater chemistry is an important indicator for understanding hydrogeological conditions, groundwater evolution, salinity origin, water–rock interaction, and the processes controlling groundwater quality (Domenico and Schwartz, 1990; Appelo and Postma, 2005; Aghazadeh and Mogaddam, 2011; Amiri et al., 2015). In karst aquifers, hydrochemical interpretation is often complex because groundwater flow is affected by fractures, conduits, lithological variability, recharge conditions, and geological heterogeneity (Ghasemizadeh et al., 2012; Goldscheider et al., 2020). These characteristics can produce considerable spatial and temporal variations in groundwater chemistry and make it difficult to distinguish the effects of carbonate dissolution, evaporite dissolution, ion exchange, mixing, and local geochemical conditions.

Multivariate statistical methods have been widely used to reduce the complexity of hydrochemical datasets, classify groundwater samples, and identify the main processes controlling groundwater chemistry (Güler and Thyne, 2004a;

Dassi, 2011; Daughney et al., 2012). In addition, recent studies have shown that compositional data approaches and log-ratio transformations can improve the interpretation of relative ionic composition in groundwater systems, especially where salinity differences are large (Drouiche et al., 2024). Therefore, combining conventional hydrochemical diagrams, ionic relationships, mineral saturation indices, and statistical methods can provide a more reliable framework for interpreting groundwater evolution in heterogeneous aquifers. The karst aquifers of Lorestan Province are located in the Zagros Fold–Thrust Belt, where carbonate formations, evaporitic units, faults, and folded structures occur together (Nassery, 1991; Alavi, 2004). The coexistence of carbonate rocks, evaporitic formations, sulfate-rich waters, mixed waters, and highly saline springs has created complex hydrochemical conditions in the region. Accordingly, this study aims to evaluate the hydrogeochemistry of karst groundwater in Lorestan Province, identify the main processes controlling groundwater chemistry, determine the role of carbonate and

DOI 10.22034/kjes.2026.11699

*Corresponding author: Farshad Alijani; E-mail: f_alijani@sbu.ac.ir

How to cite this article: Gholizadeh Khasevani, S., Alijani, F., Nikpeyman, Y., 2026. Hydrogeochemistry and process-based differentiation of groundwater facies in karst systems of Lorestan Province. Kharazmi Journal of Earth Sciences 12(1), 148- 175. <http://doi.org/10.22034/kjes.2026.11699>



evaporitic formations, and provide a process-based classification of groundwater in the study area.

Materials and Methods

The study area is located in Lorestan Province and includes parts of Khorramabad, Kuhdasht, and Pol-e Dokhtar. Geologically, the area belongs to the Zagros Fold–Thrust Belt, which is characterized by folded structures, anticlines, synclines, faults, and thick sedimentary successions. The main geological units include carbonate, marl, shale, sandstone, conglomerate, and evaporitic formations. Carbonate formations, particularly Ilam–Sarvak and Asmari–Shahbazan, play an important role in groundwater recharge, karst development, and groundwater flow. In contrast, the evaporitic Gachsaran Formation can strongly affect groundwater salinity and ionic composition.

Groundwater sampling was carried out from ten springs and three wells during three sampling campaigns. Sampling points were selected based on geological diversity, water-source type, location, and field characteristics. Field parameters, including pH, electrical conductivity, and temperature, were measured in situ, and water samples were analyzed for physicochemical parameters, major ions, selected trace elements, and metals. The reliability of chemical data was evaluated using charge balance error.

Hydrochemical facies and controlling processes were investigated using common hydrochemical diagrams, ionic relationships, bivariate plots, mixing indicators, and mineral saturation indices. Saturation indices of the main carbonate and sulfate minerals were calculated using PHREEQC. Multivariate statistical analyses, including hierarchical cluster analysis, fuzzy C-means clustering, principal component analysis, and centered log-ratio principal component analysis, were applied to classify groundwater samples, evaluate hydrochemical similarities, and identify intermediate hydrochemical patterns.

Results and Discussion

The hydrochemical results show that groundwater samples in the study area do not follow a uniform chemical pattern. Based on major-ion composition, salinity level, and differences in controlling processes, the samples can be divided into four hydrochemical groups, A, B, C, and D. Groups B and C are mainly characterized by calcium–magnesium waters with bicarbonate dominance. This pattern indicates that carbonate dissolution and water–rock interaction are the main processes controlling groundwater chemistry in these groups. Group A shows a more mixed hydrochemical composition, with relative enrichment in sulfate and chloride. This pattern indicates that, in addition to carbonate dissolution, sulfate-bearing and chloride-bearing components also contribute to the chemistry of this group. Therefore, Group A reflects the combined effects of carbonate dissolution, sulfate and chloride enrichment, limited mixing, and local geochemical conditions. Group D is clearly

separated from the other groups by Na–Cl facies, very high EC, different ionic composition, and lower selected trace-element ratios. This group is mainly affected by evaporitic units, particularly the Gachsaran Formation, and represents highly saline groundwater. The dominance of Na and Cl, together with the position of this group in salinity-related diagrams, indicates the strong influence of chloride-rich and evaporitic components. The lower selected trace-element ratios in this group mainly reflect the strong dominance of chloride rather than the absence of trace elements. Saturation indices and ionic relationships support the role of carbonate minerals in controlling the chemistry of most groundwater groups. Groups B and C are generally close to equilibrium with calcite and dolomite, whereas gypsum is generally undersaturated. This suggests that carbonate dissolution is a major process in the aquifer, while gypsum and anhydrite dissolution may continue along some flow paths. The sulfate enrichment observed in Group A further supports the contribution of sulfate-bearing minerals or local geochemical conditions. The salinity-related diagrams indicate that groundwater salinization is not controlled by a single process. The Na–Cl relationship suggests the possible role of halite dissolution in some waters, whereas deviations from the 1:1 trend indicate that ion exchange, reverse ion exchange, and limited mixing with saline waters may also occur locally. Other salinity indicators and mixing diagrams further show that highly saline waters are mainly related to evaporitic components, whereas intermediate hydrochemical patterns reflect mixed behavior. Therefore, salinity variation in the study area should be interpreted together with ionic composition, selected trace-element ratios, field observations, and geological setting. The statistical analyses confirm the hydrochemical interpretation. Hierarchical cluster analysis separates the highly saline group from carbonate-dominated waters, while Groups B and C generally show closer similarity. Fuzzy C-means clustering indicates that some waters located between the main hydrochemical groups have transitional behavior and cannot be assigned completely to a single hydrochemical facies. PCA highlights the importance of salinity and Na–Cl dominance in separating Group D, whereas clr-PCA shows that this separation is related not only to high dissolved ion concentrations but also to relative ionic composition. Overall, the combined hydrochemical and statistical results indicate that the groundwater system includes carbonate-dominated, sulfate-enriched, chloride-rich, highly saline, and intermediate hydrochemical patterns.

Conclusion

Groundwater chemistry in the karst aquifers of Lorestan Province is controlled by several interacting processes. Carbonate dissolution and water–rock interaction dominate in most samples, especially in Groups B and C. Evaporite dissolution, particularly from the Gachsaran Formation, strongly controls the chemistry of the highly saline Group D

waters. Group A and the intermediate hydrochemical patterns between the main groups show mixed or transitional behavior, reflecting the combined effects of carbonate dissolution, evaporitic minerals, local geochemical conditions, ion exchange, limited mixing, and heterogeneity of groundwater flow paths. The integration of major ions, selected trace-element ratios, saturation indices, ionic relationships, and multivariate statistical methods provides a useful process-based framework for distinguishing carbonate-dominated, sulfate-enriched, chloride-rich, mixed, and highly saline waters in the karst-structural aquifer system of Lorestan Province.

References

- Aghazadeh, N., Mogaddam, A.A., 2011. Investigation of hydrochemical characteristics of groundwater in the Harzandat aquifer, Northwest of Iran. *Environmental Monitoring and Assessment* 176, 183–195. <https://doi.org/10.1007/s10661-010-1575-4>
- Alavi, M., 2004. Regional stratigraphy of the Zagros Fold-Thrust Belt of Iran and its pro-foreland evolution. *American Journal of Science* 304, 1–20. <https://doi.org/10.2475/ajs.304.1.1>
- Amiri, V., Sohrabi, N., Altafi Dadgar, M., 2015. Evaluation of groundwater chemistry and its suitability for drinking and agricultural uses in the Lenjanat Plain, central Iran. *Environmental Earth Sciences* 74, 6163–6176. <https://doi.org/10.1007/s12665-015-4638-6>
- Appelo, C.A.J., Postma, D., 2005. *Geochemistry, Groundwater and Pollution*, 2nd edition. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781439833544>
- Dassi, L., 2011. Investigation by multivariate analysis of groundwater composition in a multilayer aquifer system from North Africa: A multi-tracer approach. *Applied Geochemistry* 26, 1386–1398. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.05.012>
- Daughney, C.J., Raiber, M., Moreau-Fournier, M., Morgenstern, U., van der Raaij, R., 2012. Use of hierarchical cluster analysis to assess the representativeness of a baseline groundwater quality monitoring network: Comparison of New Zealand's national and regional groundwater monitoring programs. *Hydrogeology Journal* 20, 185–200. <https://doi.org/10.1007/s10040-011-0786-2>
- Domenico, P.A., Schwartz, F.W., 1990. *Physical and Chemical Hydrogeology*. John Wiley and Sons, New York.
- Drouiche, A., Reghais, A., Mohamed, A., Zahi, F., Galal, W.F., Alarifi, S.S., Mohammed, M.A.A., 2024. Groundwater quality assessment using revised classical diagrams and compositional data analysis (CoDA): Case study of Wadi Ranyah, Saudi Arabia. *Journal of King Saud University - Science* 36, 103463. <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2024.103463>
- Ghasemizadeh, R., Hellweger, F., Butscher, C., Padilla, I., Vesper, D., Field, M., Alshawabkeh, A., 2012. Review: Groundwater flow and transport modeling of karst aquifers, with particular reference to the North Coast Limestone aquifer system of Puerto Rico. *Hydrogeology Journal* 20, 1441–1461. <https://doi.org/10.1007/s10040-012-0897-4>
- Goldscheider, N., Chen, Z., Auler, A.S., Bakalowicz, M., Broda, S., Drew, D., Hartmann, J., Jiang, G., Moosdorf, N., Stevanovic, Z., Veni, G., 2020. Global distribution of carbonate rocks and karst water resources. *Hydrogeology Journal* 28, 1661–1677. <https://doi.org/10.1007/s10040-020-02139-5>
- Güler, C., Thyne, G.D., 2004a. Hydrologic and geologic factors controlling surface and groundwater chemistry in Indian Wells-Owens Valley area, southeastern California, USA. *Journal of Hydrology* 285, 177–198. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2003.08.019>
- Nassery, H.R., 1991. Hydrogeology of karst springs in the Drodzan dam catchment area. M.Sc. thesis, Shiraz University, Shiraz, Iran. (In Persian)

CRediT authorship contribution statement

	Conceptualization, Methodology, Software, Formal analysis, Investigation, Data curation, Visualization, Resources, Writing – Original Draft.
	Conceptualization, Methodology, Validation, Supervision, Project administration, Resources, Writing – Review & Editing.
	Conceptualization, Methodology, Validation, Supervision, Project administration, Resources, Writing – Review & Editing



دسترسی آزاد

نشریه علوم زمین خوارزمی

Journal homepage <https://gnf.khu.ac.ir>

هیدروژئوشیمی و تفکیک فرآیندمحور رخساره‌های آب زیرزمینی در آبخوان‌های کارستی استان لرستان

شراره قلی زاده خاصوانی^۱، فرشاد علیجانی^{۱*}، یاسر نیک پیمان^۱

۱. گروه زمین‌شناسی معدنی و آب، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران.

چکیده

اطلاعات مقاله

نوع مقاله

مقاله پژوهشی

تاریخچه مقاله

دریافت: ۱۴۰۵/۰۳/۰۴

پذیرش: ۱۴۰۵/۰۴/۲۸

واژه‌های کلیدی:

هیدروژئوشیمی، آبخوان کارستی، نمایه اشباع، تحلیل خوشه‌ای، لرستان.



شناخت شیمی و کیفیت آب‌های زیرزمینی در آبخوان‌های کارستی، به دلیل ناهمگنی‌های زمین‌شناسی و هیدروژئوشیمیایی برای مدیریت پایدار منابع آب ضروری است. این پژوهش با هدف بررسی هیدروژئوشیمی و شناسایی فرآیندهای کنترل‌کننده شیمی آب در آبخوان‌های کارستی استان لرستان انجام شد. بدین منظور، نمونه‌های آب از ده چشمه و سه چاه در سه دوره نمونه‌برداری ۱۴۰۰ تا ۱۴۰۲ برداشت و از نظر پارامترهای فیزیکی و شیمیایی، یون‌های اصلی، عناصر فرعی و فلزات بررسی شدند. برای تفسیر داده‌ها از نمودارهای هیدروژئوشیمی، نسبت‌های یونی، نمایه‌های اشباع و تحلیل‌های آماری چندمتغیره شامل تحلیل خوشه‌ای سلسله‌مراتبی، خوشه‌بندی فازی، تحلیل مؤلفه‌های اصلی و تحلیل مؤلفه‌های اصلی مبتنی بر تبدیل لگاریتم نسبت مرکزی استفاده شد. نتایج نشان داد که آب‌های زیرزمینی به چهار گروه هیدروژئوشیمیایی A، B، C و D تفکیک می‌شوند. گروه‌های B و C الگوی کلسیم-منیزیم‌دار با غلبه بی‌کربنات نشان دادند که بیانگر کنترل کربناته و برهم‌کنش آب-سنگ است. گروه A ترکیب مختلط‌تری با افزایش نسبی سولفات و کلراید داشت و تحت تأثیر انحلال کانی‌ها، اختلاط محدود و شرایط ژئوشیمیایی موضعی قرار گرفت. در مقابل، گروه D با رخساره Na-Cl، EC بالا، ترکیب یونی متفاوت و نسبت‌های پایین Ba/Cl و Sr/Cl، Li/Cl، Br/Cl و Na نقش ژپس، هالیت و مؤلفه‌های سایر گروه‌ها جدا شد و اثر واحدهای تبخیری، به‌ویژه سازند گچساران را نشان داد. نمونه‌های S2 و S3 با افزایش SO₄، Cl و Na نقش ژپس، هالیت و مؤلفه‌های تبخیری را برجسته کردند، درحالی‌که S1، S6، S7 و P3 رفتارهای حدواسط یا مختلط داشتند. نتایج تحلیل‌های آماری نشان داد که مرزهای هیدروژئوشیمیایی میان برخی گروه‌ها تدریجی است و همه نمونه‌ها کاملاً مجزا تفکیک نمی‌شوند. نسبت‌های عناصر فرعی نیز برای تفسیر تفاوت‌های ژئوشیمیایی موضعی و تشخیص نمونه‌های متفاوت مفید بودند. در مجموع، تلفیق یون‌های اصلی، نسبت‌های عناصر فرعی، نمایه‌های اشباع و تحلیل‌های آماری، چارچوبی فرآیندمحور برای تفکیک الگوهای هیدروژئوشیمیایی و تفسیر تغییرات شیمی آب در آبخوان کارستی-ساختاری استان لرستان فراهم کرد.

مقدمه

(al., 2020). در ایران نیز سازندهای کارستی مزوزوئیک و سنوزوئیک حدود ۱۱/۱ درصد از مساحت کشور را تشکیل می‌دهند (Nassery, 1991). در چنین سامانه‌هایی، چشمه‌ها و سایر خروجی‌های طبیعی آب زیرزمینی می‌توانند اطلاعات ارزشمندی درباره شرایط هیدرولیکی، منشأ شوری و فرآیندهای کنترل‌کننده ترکیب شیمیایی آب فراهم کنند (Ghasemizadeh et al., 2012).

مطالعات پیشین نشان داده‌اند که ویژگی‌های شیمیایی چشمه‌ها و آب‌های زیرزمینی می‌توانند در تبیین برهم‌کنش آب-سنگ، منشأ شوری و تکامل هیدروژئوشیمی سامانه‌های زیرزمینی نقش مهمی داشته باشند (Jasik et al., 2017; Fernández-Martínez et al., 2019; Nnorom et al., 2019; Taloor et al., 2020; Alimoradi et al., 2022). همچنین تحلیل‌های آماری چندمتغیره، به‌ویژه تحلیل خوشه‌ای و تحلیل مؤلفه‌های اصلی، به‌طور گسترده برای تفکیک رخساره‌های هیدروژئوشیمیایی و شناسایی فرآیندهای کنترل‌کننده شیمی آب به‌کار رفته‌اند (Güler and Thyne, 2004a; Dassi, 2004).

ترکیب شیمیایی آب زیرزمینی یکی از شاخص‌های اصلی برای شناخت شرایط هیدروژئولوژیکی، منشأ آب و فرآیندهای کنترل‌کننده کیفیت آن است. شیمی آب در طول مسیر جریان، تحت تأثیر لیتولوژی، شدت هوازدگی، کیفیت آب تغذیه‌ای، اختلاط آب‌ها و مدت زمان برهم‌کنش آب-سنگ تغییر می‌کند (Domenico and Schwartz, 1990; Amiri et al., 2015). از این‌رو، بررسی‌های هیدروژئوشیمی ابزار مهمی برای ارزیابی منابع آب زیرزمینی، شناسایی واکنش‌های شیمیایی و تفسیر تکامل آبخوان‌ها به شمار می‌روند (Zhu et al., 2007; Aghazadeh and Mogaddam, 2011).

آبخوان‌های کارستی به دلیل ساختار پیچیده، ناهمگنی زمین‌شناسی و مسیرهای جریان متنوع، از پیچیده‌ترین آبخوان‌های آب زیرزمینی هستند. برونزدهای کارستی حدود ۱۵ درصد سطح خشکی‌های جهان را در بر می‌گیرند و منبع مهمی برای تأمین آب شیرین به شمار می‌روند (Goldscheider et al., 2002).

DOI 10.22034/kjes.2026.11699

*نویسنده مسئول: فرشاد علیجانی f_alijani@sbu.ac.ir

استناد به این مقاله: قلی زاده خاصوانی، ش.، علیجانی، ف.، نیک پیمان، ی. (۱۴۰۵). هیدروژئوشیمی و تفکیک فرآیندمحور رخساره‌های آب زیرزمینی در آبخوان‌های کارستی استان. مجله علوم زمین خوارزمی. جلد ۱۲، شماره ۱، صفحه ۱۴۸ تا ۱۷۵. <http://doi.org/10.22034/kjes.2026.11699>



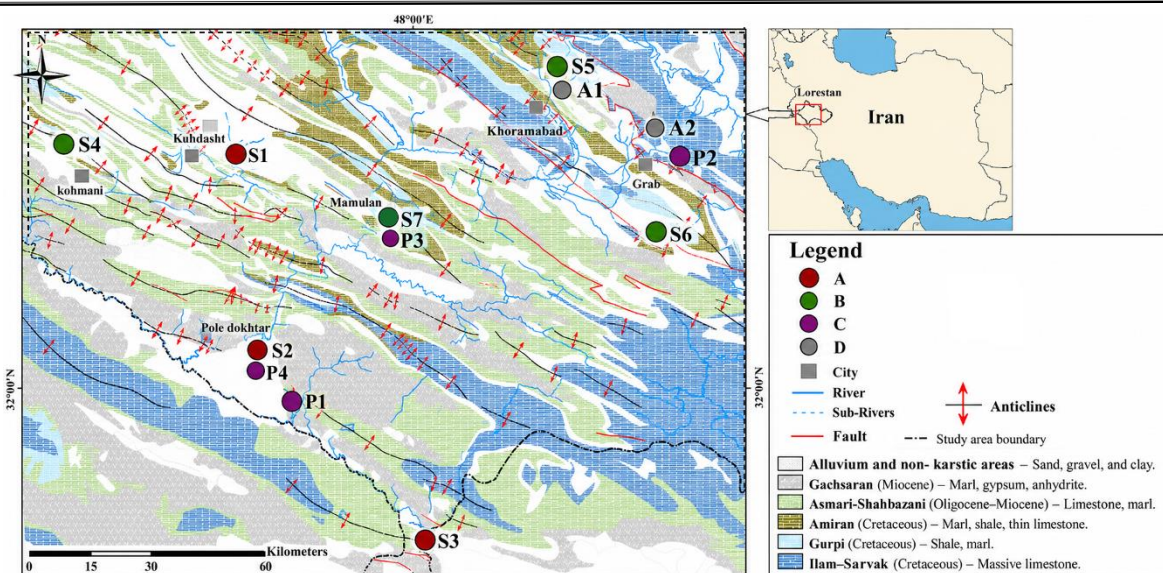
هیدروژئوشیمی متداول با clr-PCA و خوشه‌بندی فازی برای بررسی ترکیب نسبی یون‌ها، شناسایی پیوستگی میان رخساره‌های هیدروشیمیایی و تفکیک فرآیندمحور آب‌های کربناته، سولفات، کلروره و حدواسط در آبخوان کارستی-ساختاری غرب لرستان است. بر این اساس، پژوهش حاضر با هدف ارائه یک چارچوب فرآیندمحور برای شناسایی منشأ شوری، ارزیابی نقش انحلال کربنات‌ها و تبخیری‌ها و تبیین رفتار آب‌های حدواسط در سامانه کارستی-ساختاری زاگرس انجام شد. اهداف اصلی پژوهش شامل: (۱) تعیین تیپ و رخساره‌های هیدروشیمیایی، (۲) شناسایی نقش کربنات‌ها و تبخیری‌ها در کنترل شیمی آب، (۳) بررسی منشأ شوری با نسبت‌های یونی و عناصر فرعی، (۴) ارزیابی کارایی PCA، FCM، HCA و clr-PCA در تفکیک رخساره‌های هیدروشیمیایی، بررسی پیوستگی میان گروه‌ها و شناسایی نمونه‌های حدواسط و (۵) تبیین نقش ناهمگنی زمین‌شناسی، مسیرهای جریان، تبادل یونی و اختلاط محدود است.

محدوده مورد مطالعه

محدوده مورد مطالعه در استان لرستان، واقع در غرب ایران، قرار دارد و شهرستان‌های خرم‌آباد، کوهدشت و پل‌دختر را در بر می‌گیرد (شکل ۱). این منطقه بین ۳۲ درجه و ۳۷ دقیقه تا ۳۴ درجه و ۲۲ دقیقه عرض شمالی و ۴۶ درجه و ۵۰ دقیقه تا ۵۰ درجه و ۳ دقیقه طول شرقی قرار دارد و وسعت آن حدود ۶۲۸۰ کیلومتر مربع است. گسترش سازندهای کارستی و وجود چشمه‌های متعدد، اهمیت هیدروژئولوژیکی این محدوده را دوچندان کرده است. همچنین رودخانه‌های مهمی مانند کشکان، سیمره و کرخه در این منطقه جریان دارند. میانگین بارندگی و دمای متوسط سالانه آن به ترتیب بین ۴۰۰ تا ۶۰۰ میلی‌متر و حدود ۱۵ درجه سانتی‌گراد است. از نظر زمین‌شناسی، منطقه در زاگرس چین‌خورده قرار دارد، از نظر زمین‌ساختی با چین‌خوردگی‌های گسترده، ناودیس‌های پرشده از رسوبات نرم و گسل‌های متعدد شناخته می‌شود (شکل ۱). واحدهای زمین‌شناسی منطقه شامل سنگ‌های کربناته، مارنی، شیلی، ماسه‌سنگی، کنگلومرای و تبخیری است که از کرتاسه تا کواترنری گسترش دارند (Alavi, 2004). در میان این واحدها، سازندهای امیران، سورگاه، سروک، ایلام، گورپی، آسماری و گچساران از مهم‌ترین سازندهای منطقه به شمار می‌روند. در این میان، سازندهای کربناته، به‌ویژه سروک، ایلام و آسماری، به دلیل توسعه شکستگی و پدیده کارست، نقش مهمی در تغذیه و جریان آب زیرزمینی دارند، درحالی‌که سازند گچساران با ماهیت تبخیری و نفوذپذیری کم، در کنترل حرکت آب و تغییرات ترکیب شیمیایی آن مؤثر است.

پژوهش‌های جدید نیز نشان می‌دهند که در آبخوان‌های کارستی، ترکیب شیمیایی آب می‌تواند حاصل اثر هم‌زمان انحلال کربنات‌ها، کانی‌های تبخیری، اختلاط آب‌ها و ناهمگنی مسیرهای جریان باشد (Gong et al., 2025). در سال‌های اخیر، علاوه بر یون‌های اصلی، عناصر فرعی و نسبت‌های ژئوشیمیایی آن‌ها نیز برای تفسیر منشأ شوری و بررسی ناهمگنی هیدروژئوشیمی استفاده شده‌اند. نسبت‌های مرتبط با کلر و برم از شاخص‌های مفید برای منشأیابی شوری و تمایز منابع مختلف شورشدگی هستند (Davis et al., 1998; Alcalá and Custodio, 2008; Arcuri and Brimhall, 2003). همچنین بررسی عناصر فرعی در کنار یون‌های اصلی می‌تواند در تفکیک آب‌های کم‌املاح، شور و حدواسط و تفسیر پیچیدگی‌های ژئوشیمیایی آبخوان‌های کارستی مؤثر باشد. در جنوب غرب ایران، علیجانی و همکاران (Alijani et al., 2025) نشان دادند که نسبت‌های Br/Cl ، Li/Cl و Sr/Cl در کنار یون‌های اصلی، ابزارهای مفیدی برای تمایز آب‌های گوگردی، غیرگوگردی و بسیار شور در آبخوان‌های کارستی هستند.

با وجود مطالعات پیشین درباره کیفیت و شیمی آب‌های زیرزمینی در بخش‌هایی از لرستان (Rostami ZarinAbadi et al., 2014; Sarikhani et al., 2021)، تاکنون چارچوبی جامع برای تفکیک آب‌های کربناته، گوگردی، مختلط و بسیار شور در آبخوان‌های کارستی غرب استان لرستان، بر پایه تلفیق یون‌های اصلی، عناصر فرعی، نسبت‌های ژئوشیمیایی، نمایه‌های اشباع و تحلیل‌های چندمتغیره ارائه نشده است. اهمیت این موضوع به حضور هم‌زمان سازندهای کربناته و تبخیری، نقش گچساران در شوری شدید، چشمه‌های گوگردی، احتمال اثرپذیری موضعی از سیالات سازندی یا نفتی و ناهمگنی مسیرهای جریان مربوط می‌شود (Hadipour Hafshejani et al., 2015; Alijani et al., 2025). وجه تمایز پژوهش حاضر، تلفیق تحلیل‌های



شکل ۱- نقشه زمین‌شناسی محدوده مورد مطالعه (مقیاس ۱:۵۰,۰۰۰) و موقعیت نمونه‌های مورد بررسی (National Iranian Oil Company, 2011)
 Fig. 1. Geological map of the study area (scale 1:50,000) and location of the investigated groundwater samples (National Iranian Oil Company, 2011)

منابع مورد بررسی پیش از اجرای تحلیل‌های آماری و بر اساس مشاهدات صحرایی و ویژگی‌های اولیه شیمی آب در چهار گروه قرار گرفتند. معیارهای این تقسیم‌بندی شامل وجود یا نبود بوی H_2S ، غلبه نسبی HCO_3 ، SO_4 و میزان شوری و هدایت الکتریکی و موقعیت زمین‌شناسی منابع بود. گروه A شامل منابع دارای شواهد گوگردی و ترکیب یونی مختلط‌تر، گروه B شامل منابع دارای شواهد گوگردی با غلبه بی‌کربنات، گروه C شامل منابع فاقد نشانه آشکار گوگردی با غلبه بی‌کربنات و گروه D شامل منابع دارای شوری محسوس، هدایت الکتریکی بسیار بالا و غلبه Na و Cl بود. این گروه‌بندی مستقل از نتایج HCA و FCM انجام شد و تحلیل‌های آماری پس از آن برای ارزیابی میزان انطباق، هم‌پوشانی و رفتار حدواسط نمونه‌ها به کار رفتند. مشخصات منابع و اعضای هر گروه در جدول ۱ ارائه شده است.

اندازه‌گیری‌های صحرایی شامل pH، هدایت الکتریکی و دمای آب بود که هم‌زمان با نمونه‌برداری و با استفاده از دستگاه چندمنظوره پرتابل و کالیبره‌شده (HACH HQ40D، ساخت آلمان) انجام شد. دقت اندازه‌گیری دستگاه برای هدایت الکتریکی برابر با ± 1 درصد و برای pH برابر با ± 0.05 واحد بود. آنالیزهای آزمایشگاهی نیز یون‌های اصلی، ترکیبات غیرفلزی، فلزات و عناصر فرعی و کمیاب را در بر گرفت.

برای اندازه‌گیری یون‌های اصلی و عناصر فرعی، از ظروف پلی‌اتیلنی از پیش آماده‌شده با حجم‌های ۱۰۰ و ۱۵۰ میلی‌لیتر استفاده شد. این ظروف پیش از نمونه‌برداری با آب فوق‌خالص شست‌وشو داده شدند. نمونه‌های آب پس از عبور از فیلتر غشایی با اندازه منافذ ۰.۴۵ میکرومتر در ظروف مربوط جمع‌آوری شدند. نمونه‌های مربوط به اندازه‌گیری کاتیون‌ها و عناصر فلزی با

مواد و روش‌ها

به‌منظور بررسی تغییرات مکانی و زمانی ویژگی‌های هیدروشیمیایی آب‌های زیرزمینی، نمونه‌برداری از چاه‌ها و چشمه‌های منتخب منطقه در سه دوره آذر ۱۴۰۰، اردیبهشت ۱۴۰۱ و آذر ۱۴۰۲ انجام شد. شبکه نمونه‌برداری شامل ۱۳ منبع آب زیرزمینی، متشکل از ۱۰ چشمه و ۳ چاه بود. از ۱۲ منبع در هر سه دوره نمونه‌برداری شد، درحالی‌که منبع P4 تنها در دوره سوم و به‌منظور تکمیل پوشش مکانی شبکه نمونه‌برداری برداشت شد؛ بنابراین، مجموعه داده نهایی شامل ۳۷ نمونه آب بود (جدول ۱). انتخاب نقاط نمونه‌برداری به‌صورت هدفمند و با هدف پوشش تنوع زمین‌شناسی و هیدروشیمیایی منطقه انجام شد. در انتخاب این نقاط، پراکندگی مکانی، نوع منبع آب، واحد زمین‌شناسی میزبان، ارتباط با سازندهای کربناته و تبخیری و ویژگی‌های مشاهده‌شده در محل، از جمله بوی مشخص H_2S ، شوری محسوس، شفافیت آب و مقادیر اولیه هدایت الکتریکی، مورد توجه قرار گرفت.

بر اساس گزارش‌های محلی، هنگام حفاری یک چاه کشاورزی در منطقه سراب حمام پل‌دختر، در محدوده نقطه نمونه‌برداری S2، خروج گاز سولفید هیدروژن و وقوع آتش‌سوزی گزارش شده است (Mehr News Agency, 2017). همچنین، در بازدید میدانی از این محل، بوی مشخص ترکیبات گوگردی احساس شد. این مشاهدات صرفاً به‌عنوان شواهد صحرایی در انتخاب و گروه‌بندی اولیه منابع در نظر گرفته شدند. نمونه P1 نیز از چشمه‌ای در مجاورت تلمبه‌خانه نفت تنگ فنی برداشت شد و این موقعیت به‌عنوان یکی از ویژگی‌های محیطی محل نمونه‌برداری ثبت گردید.

اندازه‌گیری شدند. غلظت HCO_3^- نیز با روش تیتراسیون اسید-باز و استفاده از محلول ۰.۱ نرمال HCl تعیین شد.

به منظور کنترل صحت داده‌های شیمیایی، درصد خطای تعادل بار (CBE%) بر اساس اختلاف مجموع کاتیون‌های اصلی و آنیون‌های اصلی محاسبه شد (Appelo and Postma, 2005). این شاخص با استفاده از رابطه ۱ تعیین شد:

$$\text{CBE\%} = [(\Sigma \text{Ce}^+ - \Sigma \text{Ce}^-) / (\Sigma \text{Ce}^+ + \Sigma \text{Ce}^-)] \times 100 \quad (1)$$

در این رابطه، ΣCe^+ و ΣCe^- به ترتیب مجموع غلظت کاتیون‌ها و آنیون‌ها بر حسب میلی‌اکی‌والان بر لیتر هستند. مقادیر مطلق خطای تعادل بار در تمامی نمونه‌ها کمتر از ۵ درصد بود که نشان‌دهنده صحت قابل قبول داده‌های شیمیایی است. همچنین کیفیت داده‌های آزمایشگاهی با استفاده از نمونه‌های شاهد و اندازه‌گیری‌های تکراری به‌طور منظم ارزیابی شد.

از آنجاکه آنالیز نمونه‌ها در دو آزمایشگاه انجام شد، کنترل کیفیت داده‌ها با بررسی خطای توازن یونی، مقایسه الگوی یون‌های اصلی در نمونه‌های هم‌نام، سازگاری روندهای زمانی و حذف مقادیر ناسازگار احتمالی ارزیابی شد. مقادیر قابل قبول CBE در تمامی نمونه‌ها نشان داد که داده‌های حاصل از دوره‌های مختلف برای تحلیل هیدروژئوشیمیایی قابل استفاده و مقایسه هستند.

اسید نیتریک ۶۵ درصد تا pH کمتر از ۲ اسیدی شدند، درحالی‌که نمونه‌های مربوط به آنیون‌ها بدون اسیدی‌سازی نگهداری شدند. تمامی نمونه‌ها بلافاصله پس از برداشت در دمای حدود ۴ درجه سانتی‌گراد و دور از نور مستقیم نگهداری شدند. به منظور جلوگیری از تغییر ترکیب شیمیایی نمونه‌ها در طول جمع‌آوری، حمل و نگهداری، تمام مراحل نمونه‌برداری و آماده‌سازی مطابق با رهنمودهای USEPA انجام شد (U.S. Environmental Protection Agency, 2017). آنالیز کاتیون‌ها، آنیون‌های اصلی، فلزات و عناصر فرعی و کیمیا ب نمونه‌های مربوط به دوره‌های آذر ۱۴۰۰ و اردیبهشت ۱۴۰۱ در آزمایشگاه شرکت آب منطقه‌ای استان تهران انجام شد. کاتیون‌ها و آنیون‌های اصلی با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی یونی (Ion Chromatography System S150, Sykam, Germany) و بر اساس استانداردهای ISO 14911 و ISO 10304-1 اندازه‌گیری شدند. نمونه‌های برداشت‌شده در دوره سوم، در آذرماه ۱۴۰۲ در آزمایشگاه دانشگاه چارلز جمهوری چک آنالیز شدند. آنالیز کاتیون‌ها و عناصر فرعی با استفاده از دستگاه طیف‌سنج نشر نوری پلاسما جفت‌شده القایی (ICP-OES, Agilent 5900) و آنالیز آنیون‌ها شامل Cl و SO_4 با دستگاه کروماتوگرافی یونی (Dionex ICS-5000+)

جدول ۱- ویژگی‌های نقاط نمونه‌برداری از آب‌های زیرزمینی در منطقه مورد مطالعه

Table 1. Characteristics of groundwater sampling points in the study area

Group	Name	ID	Type	Formation	Water type
A	Kuhdasht	S1	Well (Depth=100)	Alluvium	Ca-HCO ₃
	Sarab Hamam	S2	Well (Depth=100)	Alluvium	Ca-SO ₄
	Pa Alam	S3	Spring	Gachsaran	Ca-SO ₄
	Grab	S4	Spring	Ilam-sarvak	Ca-HCO ₃
B	Robat	S5	Spring	Ilam-Surgah	Ca-HCO ₃
	Chenar Khoshkeh	S6	Spring	Amiran	Ca-HCO ₃
	Mamulan	S7	Spring	Gurpi	Ca-HCO ₃
	Tang-e-Fani	P1	Spring	Asmari-Shahbazan	Ca-HCO ₃
C	Grab-e-Zardab	P2	Spring	Ilam-sarvak	Ca-HCO ₃
	Mamulan	P3	Spring	Gurpi	Ca-HCO ₃
	Sarab Hamam	P4	Well (Depth=100)	Alluvium	Ca-HCO ₃
D	Robat	A1	Spring	Gachsaran	Na-Cl
	Namakan	A2	Spring	Gachsaran	Na-Cl

روندهای کلی تکامل هیدروژئوشیمیایی آب‌ها با استفاده از نمودار دورو توسعه‌یافته و نمودارهای استیف بررسی شدند (Durov, 1948; Stiff, 1951; Lloyd and Heathcote, 1985). نمودار دورو برای نمایش هم‌زمان ترکیب نسبی کاتیون‌ها و آنیون‌ها، pH و مقدار کل جامدات محلول به‌کار رفت و

به‌منظور تفسیر ویژگی‌های هیدروژئوشیمیایی نمونه‌ها، از نمودارهای هیدروژئوشیمیایی، روابط و نسبت‌های یونی، نمایه‌های اشباع کانی‌ها و روش‌های آماری چندمتغیره استفاده شد. روند کلی انجام پژوهش و مراحل تحلیل داده‌های هیدروژئوشیمیایی در شکل ۲ نشان داده شده است. رخساره‌ها و

Q-mode و R-mode اجرا شد. در Q-mode، نمونه‌های آب بر اساس شباهت ترکیب شیمیایی گروه‌بندی شدند، در حالی که R-mode برای بررسی ارتباط و هم‌تغییری میان متغیرهای هیدروژئوشیمیایی به کار رفت. فاصله اقلیدسی به عنوان معیار سنجش عدم شباهت و روش پیوند وارد برای تشکیل خوشه‌ها استفاده شد. خوشه‌های اصلی با توجه به نقاط گسست دندروگرام و سازگاری هیدروژئوشیمیایی اعضای هر خوشه تفسیر شدند.

تحلیل مؤلفه‌های اصلی (PCA) با استفاده از نرم‌افزار SPSS و بر پایه غلظت یون‌های Ca ، Mg ، Na ، K ، Cl ، SO_4 و HCO_3 انجام شد. پیش از اجرای تحلیل، متغیرها به منظور کاهش اثر تفاوت مقیاس و دامنه تغییرات استانداردسازی شدند و PCA معمولی بر اساس ماتریس همبستگی متغیرهای استاندارد شده اجرا شد. PCA ابتدا برای کل نمونه‌ها و سپس به صورت جداگانه برای گروه‌های هیدروژئوشیمیایی A، B، C و D انجام گرفت. تحلیل کلی با هدف کاهش ابعاد داده‌ها، بررسی الگوی پراکندگی و جدایش نمونه‌ها و شناسایی عوامل احتمالی کنترل‌کننده تغییرات شیمیایی آب انجام شد. از آنجا که تعداد مشاهدات در برخی گروه‌ها محدود بود، نتایج PCA گروهی صرفاً به صورت اکتشافی و در تکمیل تحلیل کلی تفسیر شدند و در تعیین گروه‌بندی اولیه نمونه‌ها نقشی نداشتند. تفسیر هر مؤلفه بر پایه مقدار ویژه، درصد واریانس تبیین شده و بارگذاری متغیرها انجام شد. تحلیل PCA کلی بر پایه ۳۷ مشاهده و هفت متغیر هیدروژئوشیمیایی انجام شد؛ بنابراین، نسبت تعداد مشاهدات به متغیرها حدود ۵۰۳ بود. پیش از اجرای تحلیل، کفایت ماتریس همبستگی با استفاده از شاخص KMO و آزمون کرویت بارتلت ارزیابی شد. مقدار KMO برابر با ۰۰۶۷۳ و آزمون بارتلت معنی‌دار بود ($\chi^2=588.57$, $df=21$, $p<0.001$) که مناسب بودن ساختار همبستگی داده‌ها را برای اجرای اکتشافی PCA نشان داد. برای بررسی ترکیب نسبی یون‌های اصلی و کاهش اثر مقیاس کلی غلظت‌ها، تحلیل تکمیلی مؤلفه‌های اصلی مبتنی بر تبدیل لگاریتم نسبت مرکزی (clr-PCA) انجام شد (Aitchison, 1988; Drouiche et al., 2024). در این روش، غلظت یون‌های Ca ، Mg ، Na ، K ، Cl ، SO_4 و HCO_3 ابتدا از میلی گرم بر لیتر به میلی اکی‌والان بر لیتر تبدیل شد و سپس مقدار clr هر یون در هر نمونه مطابق رابطه ۴ محاسبه گردید:

$$\text{clr}(x_i) = \ln[x_i / g(x)] \quad (4)$$

در این رابطه، x_i غلظت یون موردنظر و $g(x)$ میانگین هندسی غلظت یون‌های اصلی در همان نمونه است. پس از محاسبه مقادیر clr، تحلیل PCA بر پایه ماتریس کوواریانس متغیرهای تبدیل شده در نرم‌افزار SPSS اجرا شد. نتایج clr-PCA از نظر الگوی پراکندگی نمونه‌ها، بارگذاری متغیرها و سهم مؤلفه‌ها در تبیین واریانس کل با نتایج PCA معمولی مقایسه شدند. این مقایسه با هدف تفکیک اثر مقدار کل املاح از تغییرات نسبی ترکیب یونی نمونه‌ها انجام گرفت.

نمودارهای استیف برای مقایسه تغییرات مکانی و زمانی الگوی یونی نمونه‌ها استفاده شدند.

منشأ یون‌های محلول، تغییرات شوری و فرایندهای کنترل‌کننده ترکیب شیمیایی آب با استفاده از نمودارهای گیبس، ون‌یردام، نمودار $\text{Na}-\text{Cl}$ ، رابطه $(\text{Na}-\text{Cl})$ در برابر $(\text{Ca}+\text{Mg}-\text{HCO}_3-\text{SO}_4)$ ، نمودار اختلاط Mast، روابط دومتغیره و نسبت‌های یونی بررسی شد (Gibbs, 1970; Mast, 1985; Richter et al., 1991; Drever, 1988; Appelo and Postma, 2005). در این پژوهش، مجموع یون‌های محلول (Total Dissolved Ions; TDI) از جمع غلظت یون‌های اصلی اندازه‌گیری شده بر حسب mg/L محاسبه شد. برخلاف کل جامدات محلول (TDS)، که بیانگر مجموع مواد محلول در آب است، TDI تنها مجموع یون‌های وارد شده در محاسبه را در بر می‌گیرد (Appelo and Postma, 2005). برای بررسی نقش تبادل یونی در تحول ترکیب شیمیایی آب‌های زیرزمینی، شاخص‌های کلروآلکانل شوئلر شامل $\text{CAI}-1$ و $\text{CAI}-2$ بر اساس غلظت یون‌ها بر حسب میلی اکی‌والان بر لیتر و مطابق روابط ۲ و ۳ محاسبه شدند (Schöeller, 1965):

$$\text{CAI}-1 = [\text{Cl} - (\text{Na} + \text{K})] / \text{Cl} \quad (2)$$

$$\text{CAI}-2 = [\text{Cl} - (\text{Na} + \text{K})] / (\text{HCO}_3 + \text{SO}_4) \quad (3)$$

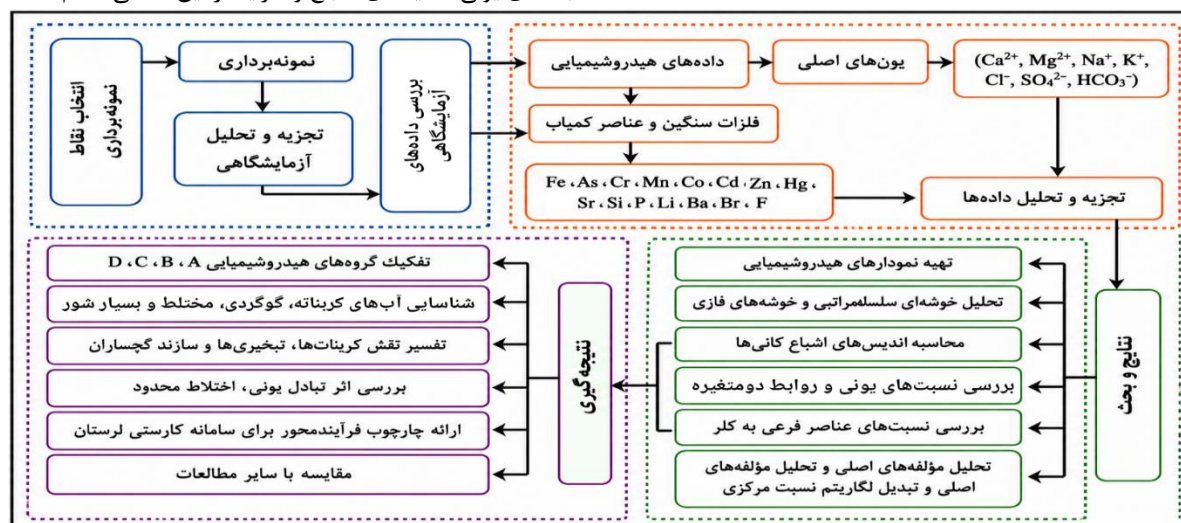
مقادیر مثبت این شاخص‌ها با جذب Na و K موجود در آب توسط مواد تشکیل‌دهنده آبخوان و آزاد شدن Ca و Mg به آب سازگار هستند. در مقابل، مقادیر منفی بیان‌گر آزاد شدن Na و K از فاز جامد به آب و جذب Ca و Mg موجود در آب‌اند. مقادیر نزدیک به صفر نیز نقش محدود تبادل یونی در تغییر ترکیب شیمیایی آب را نشان می‌دهند.

نسبت Br/Cl در برابر Cl و نسبت‌های Li/Cl ، Sr/Cl و Ba/Cl نیز به عنوان شاخص‌های تکمیلی برای بررسی منشأ شوری، غلبه مؤلفه کلروره و تفاوت‌های ژئوشیمیایی میان نمونه‌ها به کار رفتند (Davis et al., 1998; Alcalá and Custodio, 2008; Arcuri and Brimhall, 2003; Alijani et al., 2025). پیش از ترسیم نمودارها و محاسبه روابط یونی، غلظت یون‌های اصلی به میلی اکی‌والان بر لیتر تبدیل شد. نمایه‌های اشباع کلسیت، دولومیت و ژپس با استفاده از نرم‌افزار PHREEQC نسخه ۳ و بر پایه ترکیب شیمیایی، pH و دمای اندازه‌گیری شده نمونه‌ها محاسبه شدند. مقادیر منفی، نزدیک به صفر و مثبت نمایه اشباع به ترتیب برای تشخیص شرایط عدم اشباع، تعادل و فوق اشباع آب نسبت به کانی موردنظر استفاده شدند. نتایج حاصل برای ارزیابی نقش انحلال یا رسوب‌گذاری کانی‌های کربناته و تبخیری در تکامل هیدروژئوشیمیایی آب‌ها به کار رفتند (Parkhurst and Appelo, 2013).

تحلیل خوشه‌ای سلسله‌مراتبی (HCA) با استفاده از نرم‌افزار SPSS و بر پایه غلظت یون‌های اصلی شامل Ca ، Mg ، Na ، K ، Cl ، SO_4 و HCO_3 انجام شد. برای کاهش اثر تفاوت مقیاس و دامنه تغییرات متغیرها، داده‌ها پیش از تحلیل استانداردسازی شدند. تحلیل برای هر دوره نمونه‌برداری در دو حالت

برای ارزیابی معنی‌داری تفاوت پارامترهای هیدروژئوشیمیایی میان گروه‌های A, B, C و D، آزمون ناپارامتری Kruskal-Wallis برای EC، TDS، یون‌های اصلی و نسبت‌های منتخب عناصر فرعی انجام شد. سطح معنی‌داری آماری برابر با ۰/۰۵ در نظر گرفته شد. افزون بر این، سهم نسبی آنیون‌های HCO_3^- ، SO_4^{2-} و Cl^- بر حسب درصد میلی‌اکی‌والان (%meq) محاسبه شد تا میزان غلبه بی‌کربنات، سولفات یا کلراید در ترکیب یونی هر نمونه به‌صورت کمی ارزیابی شود. نمودارهای دورو و استیف، نمودارهای دومتغیره، دندروگرام‌ها، نقشه‌های حرارتی و نمودارهای تحلیل‌های آماری با استفاده از نرم‌افزارهای OriginLab 2021، Excel، RockWorks 20 و SPSS تهیه شدند. با توجه به تعداد ۳۷ مشاهده، نتایج روش‌های آماری چندمتغیره به‌عنوان شواهد مکمل تفسیر شدند و استنباط فرآیندهای کنترل‌کننده با اتکا به تطبیق الگوهای آماری، رخساره‌های هیدروژئوشیمیایی، نسبت‌های یونی، نمایه‌های اشباع و شرایط زمین‌شناسی انجام شد.

برای نمایش پیوستگی میان الگوهای هیدروژئوشیمیایی و شناسایی نمونه‌های حدواسط، خوشه‌بندی فازی C-means به‌صورت جداگانه برای هر دوره نمونه‌برداری و بر پایه یون‌های اصلی، EC و pH انجام شد. پیش از اجرای تحلیل، متغیرهای غلطی تحت تبدیل لگاریتمی قرار گرفتند و تمامی متغیرها استانداردسازی شدند تا اثر تفاوت مقیاس و دامنه تغییرات آن‌ها کاهش یابد (Bezdek, 1981; Güler and Thyne, 2004b). بر اساس ساختار کلی حاصل از HCA و قابلیت تفسیر هیدروژئوشیمیایی نتایج، سه الگوی اصلی کربناته، سولفات-مختلط و کلروره-شور برای تحلیل فازی در نظر گرفته شد. برای هر نمونه، ضرایب عضویت بین صفر و یک در هر سه الگو محاسبه شدند، بیشترین ضریب عضویت برای تعیین الگوی غالب و توزیع عضویت میان چند الگو برای شناسایی نمونه‌های دارای رفتار حدواسط به‌کار رفت. نتایج FCM به‌عنوان مکمل HCA و برای بررسی انطباق یا هم‌پوشانی گروه‌های اولیه استفاده شدند.



شکل ۲- نمودار روش‌شناسی پژوهش حاضر برای تحلیل آب‌های زیرزمینی کارستی در منطقه مورد بررسی

Fig. 2. Methodological workflow of the present study for analyzing karst groundwater in the study area

مقایسه سه دوره نمونه‌برداری نشان داد که الگوی اصلی ترکیب شیمیایی منابع نسبتاً پایدار بود، هرچند غلظت یون‌ها و EC در برخی نمونه‌ها تغییر کرد. در گروه A، EC در S1 و S2 نسبت به دوره نخست افزایش یافت؛ Cl در S1 افزایش آشکاری نشان داد، درحالی‌که در S2 نسبتاً پایدار باقی ماند و S3 تغییرات محدودی داشت. در گروه‌های B و C، غلبه ترکیب کربناته حفظ شد اما کاهش EC در S7 و P3 و افزایش نسبی آن در S4 و P1 مشاهده شد. گروه D نیز در تمام دوره‌ها غلبه Na و Cl را حفظ کرد، هرچند EC آن در آذر ۱۴۰۲ به‌طور محسوسی کاهش یافت. بنابراین تغییرات زمانی بیشتر در شدت املاح دیده شد و الگوی اصلی شیمی آب منابع تغییر اساسی نکرد. نمونه P4 به‌دلیل نمونه‌برداری در یک دوره، در مقایسه زمانی وارد نشد.

نتایج و بحث

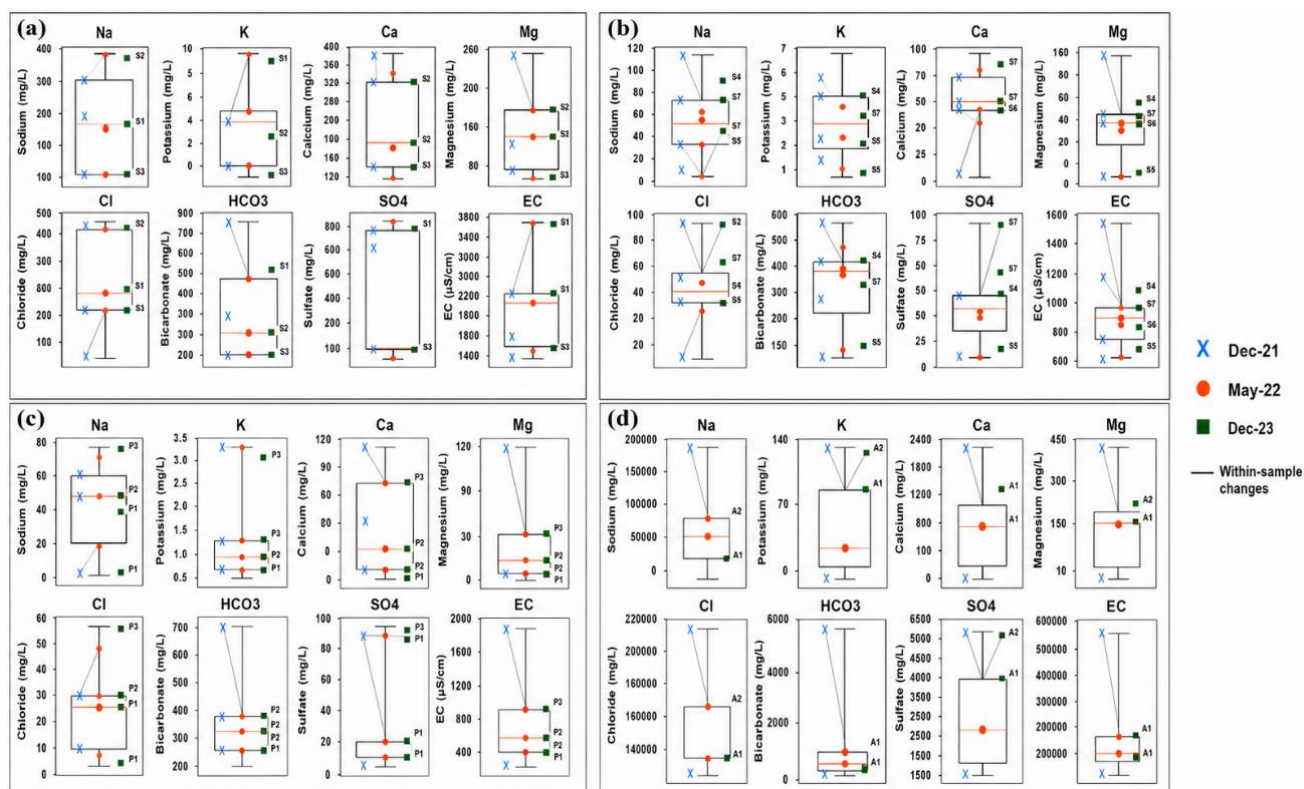
ویژگی‌های هیدروژئوشیمی نمونه‌های مورد مطالعه

بر اساس جدول ۲ و نمودار جعبه‌ای شکل ۳، دمای نمونه‌ها بین ۱۴/۵ تا ۲۸/۵ درجه سانتی‌گراد متغیر بود و EC تفاوت آشکاری میان گروه‌ها نشان داد؛ به‌طوری‌که گروه D شورترین آب‌ها و گروه C کمترین میزان املاح محلول را داشت. در بیشتر نمونه‌ها، بی‌کربنات آنیون غالب است اما نمونه‌های S2 و S3 افزایش نسبی سولفات نشان می‌دهند. از نظر کاتیونی، Ca و Mg در گروه‌های B و C غالب‌اند، درحالی‌که گروه D با غلبه Na و Cl مشخص می‌شود.

جدول ۲- خلاصه آماری پارامترهای فیزیوشیمیایی و یون‌های اصلی در گروه‌های هیدرووشیمیایی آب زیرزمینی. EC بر حسب میکروزیمنس بر سانتی‌متر ($\mu\text{S}/\text{cm}$)، TDS و یون‌های اصلی بر حسب میلی‌گرم بر لیتر (mg/L) و دما (T) بر حسب درجه سانتی‌گراد ($^{\circ}\text{C}$) گزارش شده‌اند. میانگین و انحراف معیار (SD) در ردیف‌های جداگانه ارائه شده‌اند

Table 2. Statistical summary of physicochemical parameters and major ions in groundwater hydrochemical groups. (EC is in $\mu\text{S}/\text{cm}$; TDS and major ions are in mg/L. T is in $^{\circ}\text{C}$. Mean and SD are reported in separate rows)

Group	Statistic	n	T ($^{\circ}\text{C}$)	pH	EC	TDS	Ca	Mg	K	Na	SO ₄	Cl	HCO ₃
A	Mean	9	22.6	7.07	2291	1466	173.4	84.3	5.53	232.1	492.3	291.5	440.0
	SD		2.3	0.33	784	502	37.0	41.6	3.24	93.8	213.8	173.7	229.6
B	Mean	12	22.5	6.82	958	613	73.1	25.2	3.72	76.0	44.6	57.3	402.3
	SD		5.2	0.44	239	153	12.0	5.9	1.77	23.6	22.7	23.5	80.5
C	Mean	10	21.0	7.13	705	451	79.3	29.0	1.82	26.5	52.4	27.4	346.9
	SD		2.4	0.28	370	237	14.9	30.0	1.11	14.5	38.1	14.9	154.6
D	Mean	6	26.2	6.63	429333	274773	1397.5	183.4	55.8	116157	3350.2	177486	2523.8
	SD		0.7	0.51	159649	102175	555.4	127.8	45.8	14815	1168.7	21911	2105.2



شکل ۳- نمودارهای جعبه‌ای پارامترهای هیدرووشیمیایی در نمونه‌های آب زیرزمینی منطقه مورد بررسی: (a) گروه A، (b) گروه B، (c) گروه C، و (d) گروه D

Fig. 3. Box plots of hydrochemical parameters in groundwater samples from the study area: (a) Group A, (b) Group B, (c) Group C, and (d) Group D

تحلیل خوشه‌ای و فازی نمونه‌ها بر اساس فرآیندهای کنترل‌کننده

به‌منظور طبقه‌بندی نمونه‌های آب زیرزمینی و شناسایی گروه‌های ژئوشیمیایی مشابه، تحلیل خوشه‌ای سلسله‌مراتبی در دو حالت Q-mode و R-mode همراه با نقشه حرارتی انجام شد. خوشه‌بندی با روش پیوند وارد و

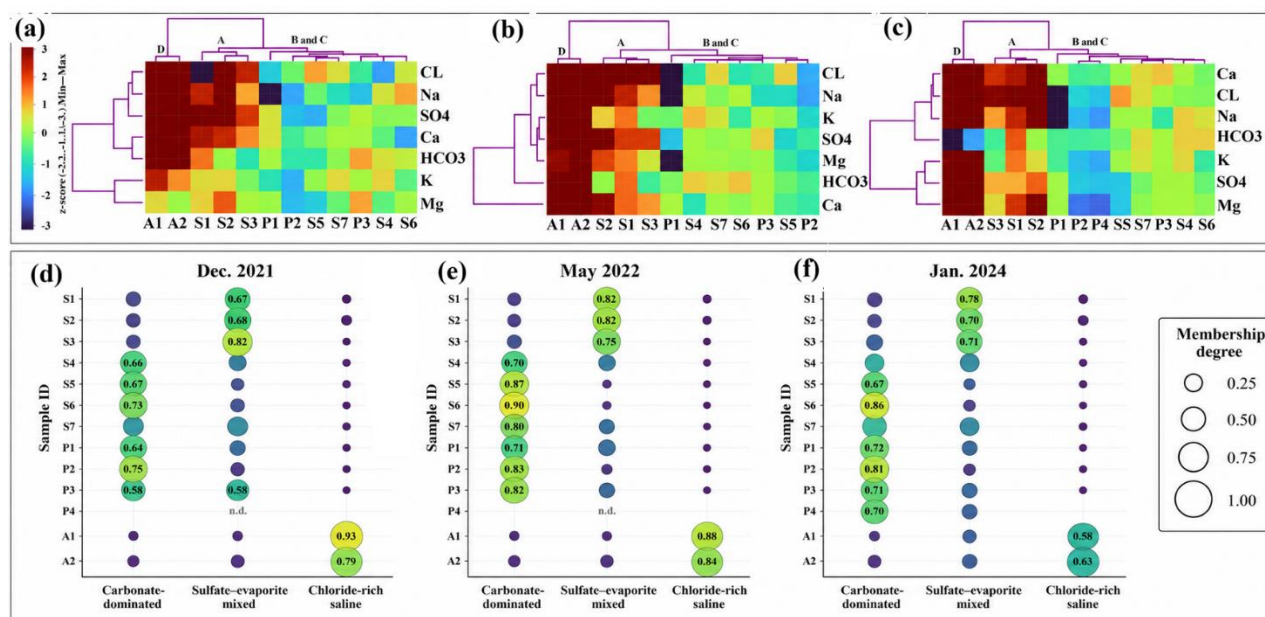
یک خوشه قرار می‌دهد، FCM درجه عضویت هر نمونه را در چند الگوی هیدروشیمیایی به‌صورت هم‌زمان نشان می‌دهد و بنابراین برای تشخیص نمونه‌های حدواسط مناسب است (Bezdek, 1981; Güler and Thyne, 2004). نتایج FCM نشان داد که برخی نمونه‌ها، مانند S3، P1 و P3 که در HCA نیز جایگاه حدواسط داشتند، عضویت پخش‌شده‌تری میان الگوهای کربناته، سولفات و کلروره دارند و به‌صورت عضو قطعی یک رخساره منفرد عمل نمی‌کنند. ضرایب عضویت غالب نشان داد که نمونه‌های S1 تا S3 عمدتاً در الگوی مختلط سولفات-تبخیری با ضرایب عضویت ۰/۶۷ تا ۰/۸۲، نمونه‌های A1 و A2 در الگوی شور کلروره با ضرایب عضویت ۰/۵۸ تا ۰/۹۳ و بیشتر نمونه‌های گروه‌های B و C در الگوی کربناته با ضرایب عضویت ۰/۵۸ تا ۰/۹۰ قرار می‌گیرند. گروه‌بندی اولیه A تا D پیش از اجرای تحلیل‌های آماری و بر اساس شواهد میدانی و ویژگی‌های اولیه شیمی آب انجام شد؛ در ادامه، نتایج HCA و FCM تمایز گروه D، نزدیکی نسبی گروه‌های B و C و رفتار حدواسط برخی نمونه‌ها را تأیید کردند. تعداد خوشه‌ها در FCM برابر سه در نظر گرفته شد که با تفکیک سه الگوی اصلی کربناته، مختلط سولفات-تبخیری و شور کلروره سازگار بود.

برای پشتیبانی کمی از این برداشت، ترکیب نسبی آنیون‌ها بر حسب %meq محاسبه شد (Hem, 1985; Appelo and Postma, 2005). میانگین سهم Cl در A1 و A2 حدود ۹۷/۸ درصد بود که غلبه مؤلفه کلروره را نشان می‌دهد. در S2 و S3، میانگین سهم SO₄ و Cl به ترتیب حدود ۴۱/۸ و ۳۷/۴ درصد به‌دست آمد که بیانگر رفتار مختلط سولفات-کلروره است. در نمونه‌های کربناته‌تر مانند S4، S6، P1، P2، P3 و P4 نیز میانگین HCO₃ حدود ۷۵/۹ درصد بود. آزمون Kruskal-Wallis نشان داد که تفاوت گروه‌ها برای EC و یون‌های اصلی Na، K، Ca، Mg، Cl و SO₄ معنی‌دار است ($p < 0.05$)، درحالی‌که HCO₃ و pH تفاوت معنی‌داری نشان ندادند. این نتایج نشان می‌دهد که تفکیک گروه‌ها عمدتاً بر پایه شدت املاح و ترکیب یونی قابل دفاع است، هرچند برخی نمونه‌ها رفتار حدواسط دارند.

فاصله اقلیدسی بر اساس یون‌های اصلی Ca، Mg، Na، K، Cl و HCO₃ و SO₄ انجام گرفت. در Q-mode، نمونه‌ها بر پایه شباهت ترکیب شیمیایی گروه‌بندی شدند و در R-mode، ارتباط میان متغیرهای شیمیایی بررسی شد (شکل‌های ۴-a، b، c).

نتایج HCA نشان داد که سامانه هیدروشیمی منطقه از چند خوشه اصلی با الگوی نسبتاً پایدار تشکیل شده است. نمونه‌های A1 و A2 در هر سه دوره در خوشه‌ای مستقل قرار گرفتند که نشان‌دهنده تمایز آشکار آن‌ها از سایر نمونه‌هاست. نمونه‌های S1 و S2 نیز در همه دوره‌ها در یک خوشه مشترک یا نزدیک به هم قرار گرفتند و شباهت نسبی ترکیب شیمیایی آن‌ها را نشان دادند. نمونه S3 در آذر ۱۴۰۰ و اردیبهشت ۱۴۰۱ موقعیتی حدواسط میان خوشه S1-S2 و نمونه‌های گروه‌های B و C داشت اما در دی ۱۴۰۲ به S1 و S2 نزدیک‌تر شد. نمونه‌های گروه‌های B و C عموماً در خوشه‌های نزدیک به هم قرار گرفتند. با این حال، P2 و در دوره آذر ۱۴۰۲، P4 جایگاهی متمایزتر از سایر نمونه‌های گروه C نشان دادند. همچنین تغییر جایگاه P1 و P3 در دوره‌های مختلف، از جمله نزدیکی P1 به نمونه‌هایی مانند S2، S5، S6، S7 و نزدیکی P3 به S6، S7 و S4، بیانگر رفتار حدواسط برخی نمونه‌های گروه C، به‌ویژه P1 و P3، میان نمونه‌های غیرگوگردی و گروه B است. در R-mode، پیوند نسبتاً قوی Na و Cl نقش مؤلفه کلروره و افزایش شوری را نشان می‌دهد و همراهی SO₄ با این مجموعه، در کنار نتایج نسبت‌های یونی و نمایه‌های اشباع، با اثر انحلال کانی‌های تبخیری مانند هالیت، ژپس و انیدریت سازگار است. بررسی سه دوره نمونه‌برداری نشان داد که ساختار کلی خوشه‌ها نسبتاً پایدار بود؛ به‌طوری‌که A1 و A2 همواره متمایز و S1 و S2 نزدیک به یکدیگر باقی ماندند، درحالی‌که P1 و P3 جابه‌جایی نسبی میان خوشه‌ها نشان دادند.

برای تکمیل نتایج HCA و نمایش پیوستگی میان الگوهای هیدروشیمیایی، خوشه‌بندی فازی C-means به‌عنوان تحلیل مکمل استفاده شد (شکل‌های ۴-d، e، f). برخلاف HCA که هر نمونه را به‌صورت قطعی در



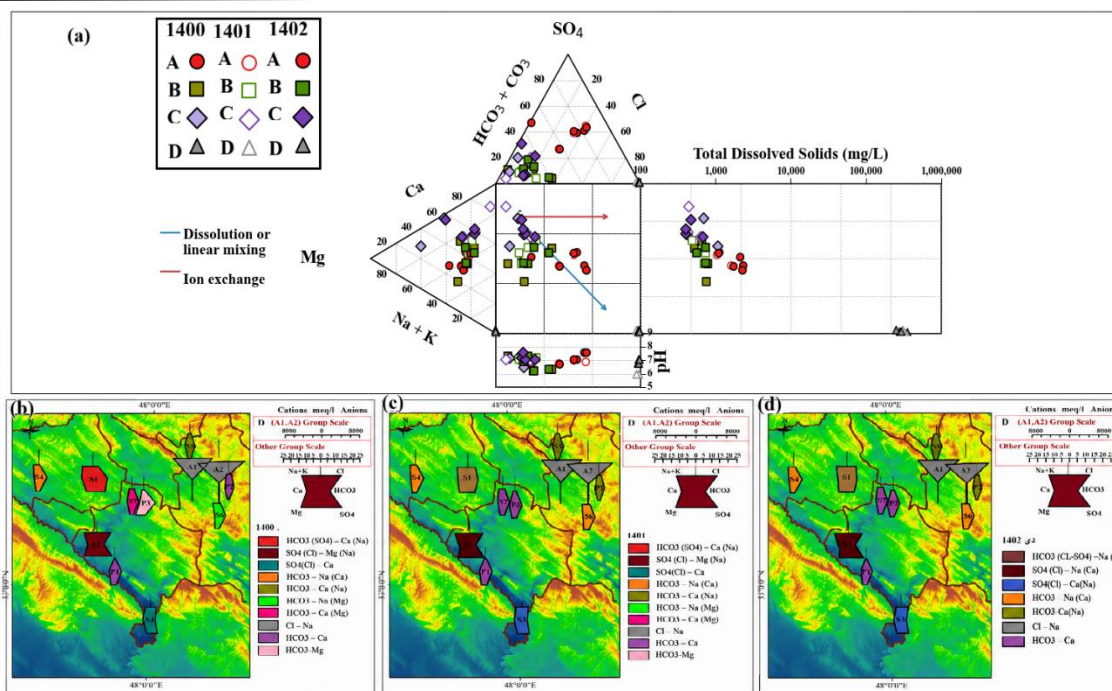
شکل ۴- نتایج تحلیل خوشه‌های سلسله‌مراتبی و خوشه‌بندی فازی نمونه‌های آب زیرزمینی. پنل‌های a تا c دندروگرام و نقشه حرارتی HCA و پنل‌های d تا f نتایج خوشه‌بندی فازی C-means را برای آذر ۱۴۰۰، اردیبهشت ۱۴۰۱ و آذر ۱۴۰۲، از چپ به راست، نشان می‌دهند

Fig. 4. Results of hierarchical cluster analysis and fuzzy C-means clustering of groundwater samples. Panels a–c show the HCA dendrograms and heat maps, and panels d–f show the fuzzy C-means clustering results for December 2021, May 2022, and December 2023 from left to right

بالای یون‌های محلول و غلبه Na و Cl، نماینده آب‌های بسیار شور با رخساره Na–Cl هستند. به‌طور کلی، نمودار دورو نشان می‌دهد که شیمی آب‌های زیرزمینی منطقه از آب‌های نسبتاً تازه و کربناته به سمت آب‌های مختلط و در نهایت آب‌های بسیار شور تحول می‌یابد. نمودارهای استیف و پراکنش فضایی آن‌ها نیز این تفکیک هیدروشیمیایی را تأیید می‌کنند و تغییرات زمانی–مکانی رخساره‌ها را به‌خوبی نشان می‌دهند (شکل‌های ۵-b، c، d). بر این اساس، تعداد الگوهای هیدروشیمیایی در آذر ۱۴۰۰، اردیبهشت ۱۴۰۱ و آذر ۱۴۰۲ به ترتیب ۷، ۷ و ۱۰ الگو است. افزایش تعداد الگوها در دوره آخر می‌تواند بازتاب برجسته‌تر شدن تغییرات زمانی و فصلی در ترکیب یونی برخی نمونه‌ها باشد.

بررسی تیپ و رخساره‌های هیدروشیمیایی

بر اساس نمودار دورو گسترش‌یافته، بیشتر نمونه‌های گروه‌های B و C در محدوده آب‌های کلسیم–منیزیم–بی کربناته قرار می‌گیرند که نشان‌دهنده غلبه فرآیندهای انحلال کربنات‌ها و برهم‌کنش آب–سنگ در سامانه کارستی منطقه است (شکل ۵-a). در مقابل، نمونه‌های گروه A ترکیب مختلط‌تری دارند و در برخی از آن‌ها، به‌ویژه S2، افزایش نسبی SO₄ و Cl دیده می‌شود که بیانگر گذار از آب‌های کربناته به ترکیب‌های مختلط سولفات–کلروره است. نمونه‌های گروه D نیز به‌طور واضح از سایر نمونه‌ها جدا شده‌اند و به دلیل غلظت بسیار



شکل ۵ - نمودارهای هیدروشیمیایی نمونه‌های آب زیرزمینی منطقه مورد مطالعه شامل (a): نمودار دورو توسعه‌یافته برای نمایش رخساره‌های هیدروشیمیایی، روندهای کلی تکامل شیمیایی، pH و مقدار کل مواد محلول نمونه‌ها و (b-d) نمودارهای استیف برای نمایش تغییرات مکانی و زمانی ترکیب یونی نمونه‌ها در دوره‌های نمونه‌برداری

Fig. 5. Hydrochemical diagrams of groundwater samples from the study area, including: (a) expanded Durov diagram showing hydrochemical facies, general hydrochemical evolution trends, pH, and total dissolved solids of the samples, and (b-d) Stiff diagrams showing spatial and temporal variations in ionic composition during the sampling periods

کنترل هم‌زمان انحلال کربنات‌ها، کانی‌های سولفات و کلرور، اختلاط محدود و ناهمگنی ژئوشیمیایی قرار دارد.

به‌منظور بررسی منشأ یون‌های محلول و فرآیندهای کنترل‌کننده شیمی آب، نمودارهای گیبس، ون‌ویردام و نسبت‌های SO_4/Cl و SO_4/HCO_3 بررسی شدند (Gibbs, 1970; Van Wirdum, 1991). شکل‌های a-7، b، c، d. نمودار گیبس نشان می‌دهد که بیشتر نمونه‌ها عمدتاً تحت کنترل برهم‌کنش آب-سنگ قرار دارند و نقش مستقیم بارش یا تبخیر در آن‌ها محدود است. با این حال، موقعیت A1، A2، و تا حدی S2 در نزدیکی محدوده تبخیر-تبلور، اثر فرآیندهای تبخیری یا آب‌های شور را در این نمونه‌ها نشان می‌دهد. در نمودار ون‌ویردام نیز بیشتر نمونه‌ها در محدوده آب‌های شیرین غنی از کلسیم قرار می‌گیرند که با کنترل کربنات سازگار است، درحالی‌که S1 و S3 موقعیت حدواسط و A1 و A2 گرایش آشکار به آب‌های بسیار شور دارند.

نسبت SO_4/Cl افزایش نسبی سولفات را در S2 و S3 نشان می‌دهد که می‌تواند با انحلال ژپس یا اکسایش ترکیبات گوگردار در نمونه‌های دارای بوی H_2S مرتبط باشد (Hose et al., 2000; Rattray, 2015). افزایش سولفات در P1 و P3 نیز احتمال اثرپذیری موضعی از منابع آلاینده یا شرایط ژئوشیمیایی محلی را مطرح می‌کند. در مقابل، نمونه‌های S4، S5، S6، S7، P2 و P4 نسبت‌های پایین‌تر و رفتار نزدیک‌تر به آب‌های بی‌کربنات دارند.

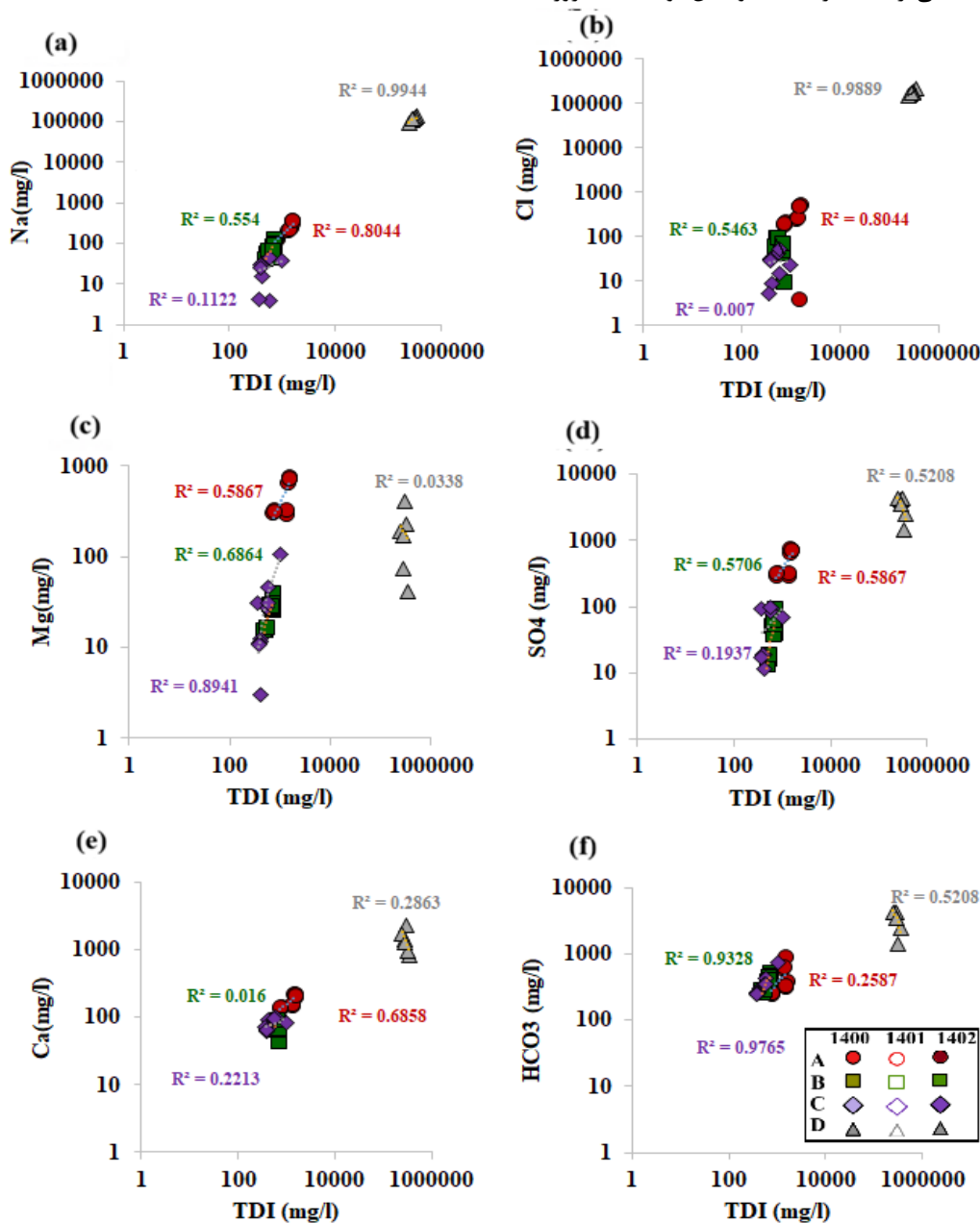
فرآیندهای کنترل‌کننده شیمی آب

نمودارهای دو متغیره TDI در برابر یون‌های اصلی نشان می‌دهند که فرآیندهای کنترل‌کننده شیمی آب در گروه‌ها متفاوت است (شکل ۶). در گروه A، افزایش TDI عمدتاً با افزایش Ca ، SO_4 و Na همراه است و نقش هم‌زمان مؤلفه‌های کربنات، سولفات و سدیمی را نشان می‌دهد. همراهی Ca و SO_4 نیز می‌تواند بیانگر اثر انحلال ژپس باشد (Appelo and Postma, 2005). در گروه B، ارتباط TDI با HCO_3 برجسته‌تر است و روند افزایشی Mg و تا حدی SO_4 ، غلبه انحلال کربنات‌ها همراه با اثر محدود منابع سولفات را نشان می‌دهد. در گروه C نیز بیشترین ارتباط TDI با HCO_3 و Mg دیده می‌شود و افزایش موضعی Mg و SO_4 در P1 و P3 احتمالاً به شرایط ژئوشیمیایی محلی یا مشارکت محدود فازهای دولومیتی و سولفات مرتبط است (Hem, 1985).

روند مشابه Na و Cl در برابر TDI، به‌ویژه در گروه D، نشان‌دهنده نقش مؤلفه‌های کلرور و احتمال انحلال هالیت است. همچنین افزایش هم‌زمان Cl و SO_4 در گروه‌های A و D می‌تواند ناشی از انحلال کانی‌های تبخیری، اختلاط محدود با آب‌های شور یا اثرپذیری موضعی از منابع آلاینده باشد (Rattray, 2015). در مجموع، الگوی TDI نشان می‌دهد که شیمی آب منطقه تحت

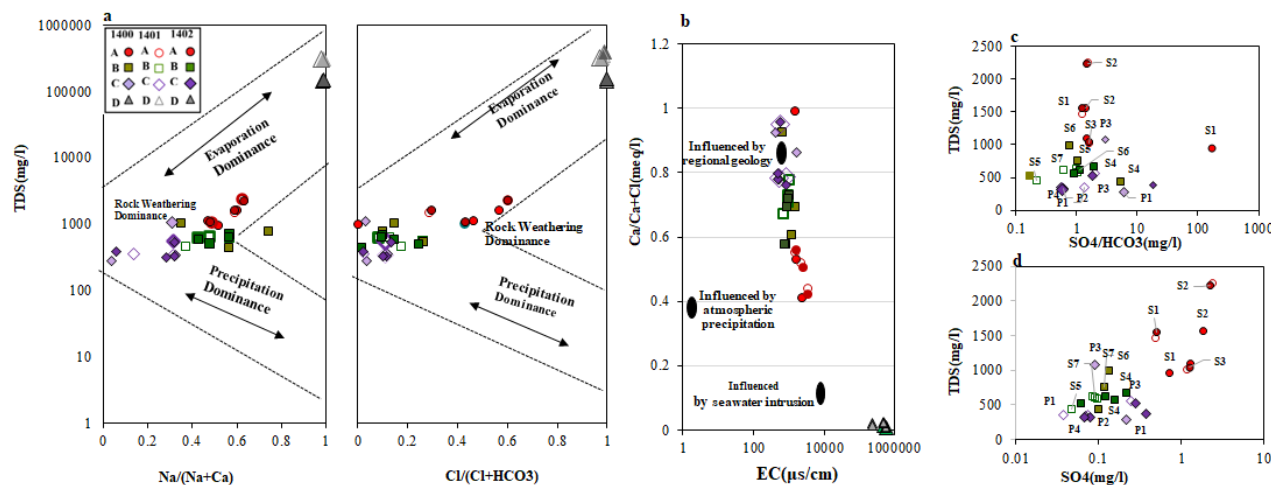
مانند هالیت یا آب‌های شور را نشان می‌دهد. در مجموع، این نمودارها اثر هم‌زمان برهم‌کنش آب-سنگ، انحلال کانی‌های کربناته و تبخیری، اختلاط محدود با آب‌های شور و ناهمگنی ژئوشیمیایی موضعی را تأیید می‌کنند.

نمودار SO_4/HCO_3 ، بیشتر نمونه‌ها نسبت‌های پایین نشان می‌دهند که با غلبه بی‌کربنات و کنترل کربناته سازگار است. افزایش این نسبت در S2 و S3 بیانگر سهم بیشتر سولفات است و S1، P1 و P3 رفتار حدواسط دارند. در A1 و A2، پایین بودن SO_4/Cl ناشی از غلبه کلراید است و نقش مؤلفه‌های کلروره



شکل ۶- نمودارهای TDI در برابر یون‌های اصلی برای بررسی تغییرات ترکیب شیمیایی نمونه‌های آب زیرزمینی منطقه مورد مطالعه

Fig. 6. TDI versus major ion diagrams used to evaluate variations in the chemical composition of groundwater samples from the study area



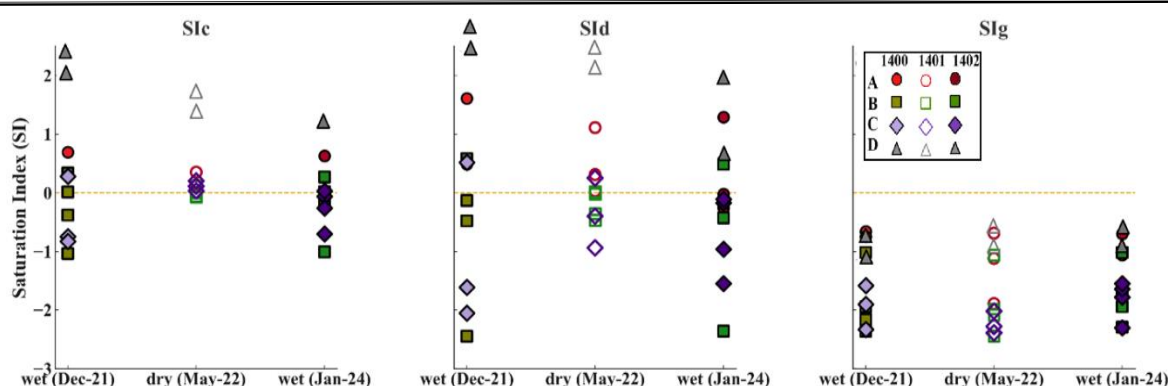
شکل ۷- نمودارهای منشأ یون‌های محلول و فرآیندهای کنترل‌کننده شیمی آب زیرزمینی منطقه مورد مطالعه: (a) نمودار گیبس، (b) نمودار ون‌ویردام، (c) نسبت SO_4/HCO_3 و (d) نسبت SO_4/Cl در برابر TDS

Fig. 7. Diagrams showing the origin of dissolved ions and the processes controlling groundwater chemistry in the study area: (a) Gibbs diagram, (b) Van Wierum diagram, (c) SO_4/HCO_3 ratio versus TDS, and (d) SO_4/Cl ratio versus TDS

ترکیب یونی، اختلاط و خروج دی‌اکسیدکربن از آب قرار دارند و به‌تنهایی شاخص مستقیمی برای تعیین زمان ماند یا شدت کارستی‌شدن نیستند؛ ازاین‌رو، در کنار سایر شواهد هیدروژئوشیمیایی تفسیر شدند.

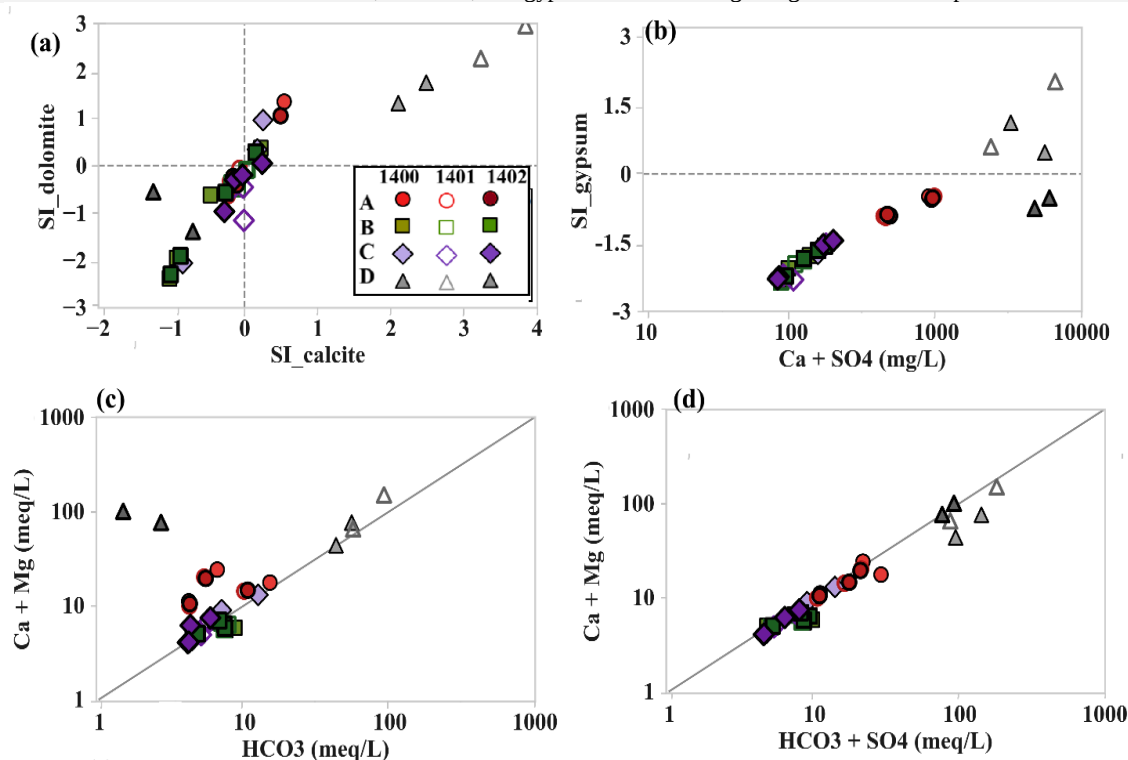
قرارگیری بیشتر نمونه‌های گروه‌های B و C در نزدیکی خط ۱:۱ در نمودار $Ca+Mg$ در برابر HCO_3 ، نقش انحلال کربنات‌ها را در تأمین Ca ، Mg و HCO_3 نشان می‌دهد (شکل ۹-۱). در مقابل، جایگاه نمونه‌های گروه‌های A و D نسبت به خط ۱:۱ در نمودارهای $Ca+Mg$ در برابر HCO_3 و $Ca+Mg$ در برابر HCO_3+SO_4 بیانگر مشارکت فرآیندهای مؤلفه‌های دیگری مانند انحلال کانی‌های سولفات و اثر واحدهای تبخیری است (Fu et al., 2018). شکل‌های ۹-۱، ۹-۲، ۹-۳، به‌عنوان شاخص کمکی برای تفسیر نقش کانی‌های کربناته، نسبت Mg/Ca نیز در کنار روابط نمایه اشباع کلسیت-دولومیت و نمودار $Ca+Mg$ در برابر HCO_3 بررسی شد. این نسبت نشان می‌دهد که بیشتر نمونه‌ها تحت غلبه نسبی کلسیت قرار دارند. افزایش Mg/Ca در برخی نمونه‌ها، مانند P3 و تا حدی S2 و S6، می‌تواند بازتاب تماس بیشتر با واحدهای منیزیم‌دار، سهم دولومیت یا شرایط ژئوشیمیایی موضعی باشد (Drever, 1988). در گروه D، پایین بودن Mg/Ca با وجود شوری بسیار بالا نشان می‌دهد که افزایش املاح محلول بیشتر به مؤلفه‌های تبخیری و شور وابسته است و نقش انحلال دولومیت در این گروه محدودتر است. این الگو با اثر سازند گچساران و مشارکت احتمالی کانی‌های سولفات و کلروره سازگار است.

برای ارزیابی نقش کانی‌های کربناته و سولفات، نمایه‌های اشباع کلسیت، دولومیت و ژپس همراه با روابط منتخب میان Ca ، Mg ، HCO_3 و SO_4 (شکل ۸ و شکل‌های ۹-۱، ۹-۲، ۹-۳، ۹-۴). این شاخص‌ها برای شناسایی فرآیندهای انحلال و رسوب‌گذاری کانی‌های کربناته، مشارکت کانی‌های سولفات و بررسی نقش برهم‌کنش آب-سنگ در آب‌های زیرزمینی کاربرد دارند (Singh et al., 2017; Qu et al., 2023a, b). تغییرات نمایه‌های اشباع نشان می‌دهد که بیشتر نمونه‌های گروه‌های B و C به تعادل نسبی با کانی‌های کربناته نزدیک‌اند، درحالی‌که پراکندگی نمونه‌های گروه‌های A و D بیانگر تأثیر فرآیندهای غیرکربناته، ورود مؤلفه‌های شور و واحدهای تبخیری، به‌ویژه سازند گچساران، است. ژپس در بیشتر نمونه‌ها تحت اشباع است، اما افزایش نسبی نمایه اشباع ژپس همراه با افزایش $Ca+SO_4$ در برخی نمونه‌ها، نقش احتمالی انحلال ژپس و انیدریت را تقویت می‌کند. در مجموع، این الگو بیانگر غلبه برهم‌کنش آب با کانی‌های کربناته و افزایش مؤلفه سولفات در برخی مسیرهای جریان در اثر تماس با واحدهای تبخیری است. نزدیک‌شدن نمونه‌های گروه‌های B و C به تعادل کربناته می‌تواند با برهم‌کنش بیشتر آب-سنگ و مسیرهای جریان طولانی‌تر سازگار باشد، درحالی‌که تحت‌اشباع بودن برخی نمونه‌ها ممکن است با تغذیه جدیدتر، جریان سریع‌تر در مجاری کارستی و زمان تماس کوتاه‌تر ارتباط داشته باشد. بااین‌حال، نمایه‌های اشباع تحت تأثیر pH، دما،



شکل ۸- تغییرات نمایه اشباع کلسیت، دولومیت و ژپس در نمونه‌های آب زیرزمینی مورد بررسی

Fig. 8. Variations in the saturation indices of calcite, dolomite, and gypsum in the investigated groundwater samples



شکل ۹- روابط منتخب میان نمایه‌های اشباع و پارامترهای هیدروشیمیایی شامل: (a) رابطه $SI_{dolomite}$ و $SI_{calcite}$ ، (b) رابطه SI_{gypsum} با $Ca + SO_4$ ، (c) رابطه $Ca + Mg$ با HCO_3 ، (d) رابطه $Ca + Mg$ با $HCO_3 + SO_4$.

Fig. 9. Selected relationships between saturation indices and hydrochemical parameters, including (a) $SI_{dolomite}$ versus $SI_{calcite}$, (b) SI_{gypsum} versus $Ca + SO_4$, (c) $Ca + Mg$ versus HCO_3 , and (d) $Ca + Mg$ versus $HCO_3 + SO_4$, used to evaluate the role of carbonate and sulfate minerals in controlling groundwater chemistry in the study area

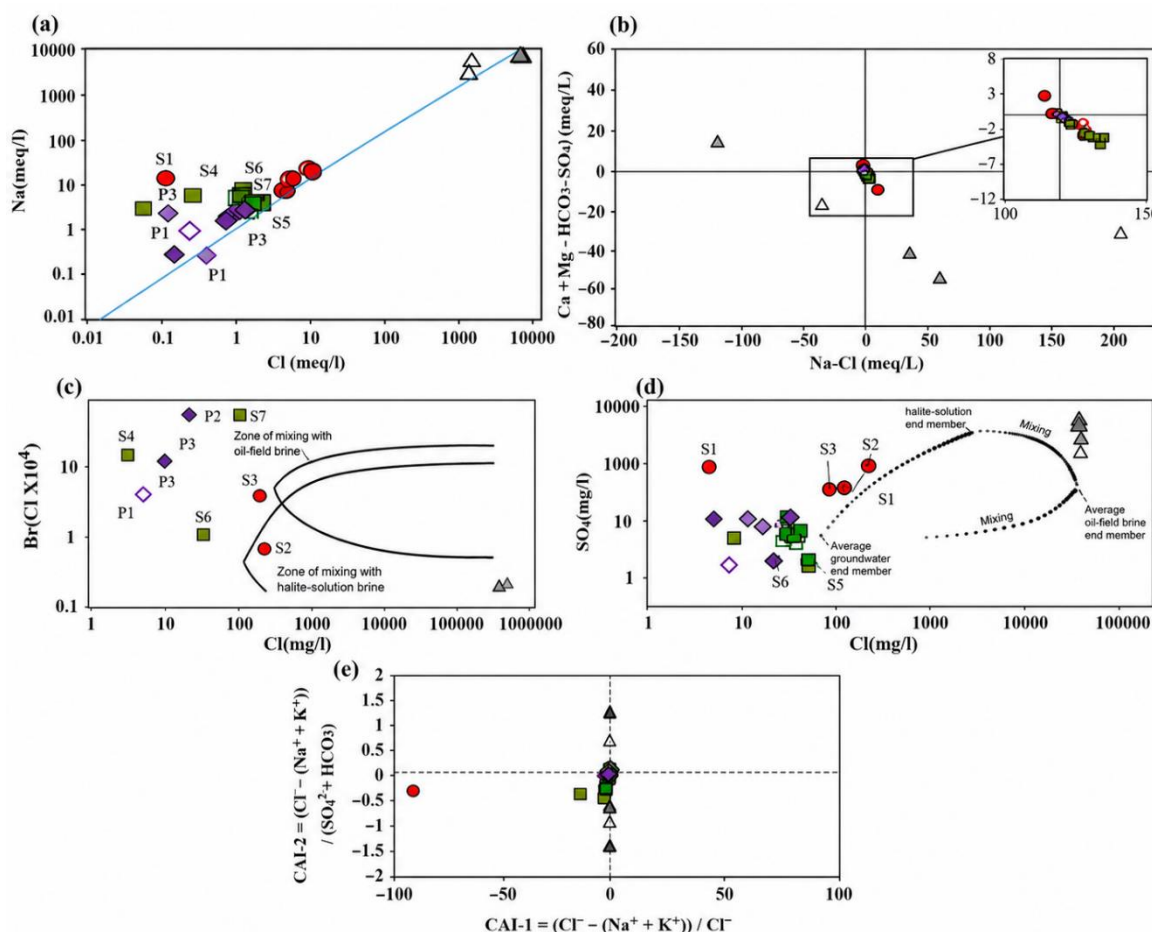
نقش انحلال‌هالیت در تأمین Na و Cl باشد. باین‌حال، انحراف برخی نمونه‌ها از این خط نشان می‌دهد که علاوه بر انحلال‌هالیت، فرایندهایی مانند اختلاط با آب‌های شور و تبادل یونی نیز می‌توانند بر ترکیب آب اثرگذار باشند (Hounslow, 1995; Xiao et al., 2021). نمونه‌های S4، S6، P2، P3 و P4 کمی بالاتر از خط ۱:۱ قرار دارند و غنی‌شدگی نسبی Na را نشان می‌دهند،

تعیین منشأ شوری و بررسی تبادل یونی

برای بررسی منشأ شوری و نقش تبادل یونی، نمودارهای Na-Cl، Na-Cl در برابر $Ca+Mg-HCO_3-SO_4$ و Br/Cl در برابر Cl و نمودار اختلاط یونی Mast بررسی شدند (Mast, 1985). شکل‌های ۱۰-ا، b، c و d. در نمودار Na-Cl، بسیاری از نمونه‌ها نزدیک خط ۱:۱ قرار دارند که می‌تواند نشان‌دهنده

برای بررسی دقیق‌تر منشأ شوری، نسبت Br/Cl در برابر Cl ترسیم شد (شکل ۱۰- c). نمونه‌های گروه D یعنی A1 و A2، با Cl بسیار بالا و Br/Cl پایین از سایر نمونه‌ها جدا می‌شوند و اثر غالب مؤلفه کلروره-تبخیری مرتبط با سازند گچساران را نشان می‌دهند. نمونه S2 به محدوده اختلاط با شورابه حاصل از انحلال هالیت نزدیک‌تر است و S3 موقعیتی حدواسط دارد. در مقابل، نمونه‌های S4، P2 و S7 به دلیل Br/Cl بالاتر به محدوده نسبت‌های گزارش‌شده برای شورابه‌های نفتی نزدیک‌ترند؛ با توجه به Cl پایین‌تر این نمونه‌ها، این برداشت باید تنها به‌عنوان شاهد کمکی برای تفسیر ناهمگنی ژئوشیمیایی منطقه در نظر گرفته شود (Davis et al., 1998; Vengosh et al., 1998; Alcalá and Custodio, 2008). نمودار اختلاط Mast نیز نشان می‌دهد که بیشتر نمونه‌ها در محدوده اصلی اختلاط شورابه‌ای قرار نمی‌گیرند (شکل ۱۰- d). بنابراین اختلاط شورابه‌ای فرآیند غالب در بیشتر نمونه‌ها نیست و تغییرات شیمیایی آب عمدتاً از انحلال کانی‌های کربناته، اثر واحدهای تبخیری گچساران، شرایط ژئوشیمیایی موضعی و در برخی نمونه‌ها اختلاط محدود تأثیر می‌پذیرد.

درحالی‌که S2، S3، S5 و P1 پایین‌تر از این خط‌اند و با غنی‌شدگی نسبی Cl یا تبادل یونی معکوس سازگارند (Xiao et al., 2021). در نمودار $Na-Cl$ در برابر $Ca+Mg-HCO_3-SO_4$ ، بیشتر نمونه‌های گروه‌های A، B و C در نزدیکی مبدأ و برخی از آن‌ها در امتداد روندی با شیب نزدیک به ۱- قرار می‌گیرند. این الگو نشان می‌دهد که تبادل کاتیونی در ترکیب شیمیایی آب‌ها نقش دارد اما شدت آن در بسیاری از نمونه‌ها محدود و در برخی نمونه‌ها موضعی است (Fisher and Mullican, 1997). مقادیر CAI-1 و CAI-2 در بیشتر نمونه‌ها منفی یا نزدیک به صفر بود؛ مقادیر منفی با جایگزینی Ca و Mg آب توسط Na و K محیط آبخوان سازگار است، درحالی‌که مقادیر نزدیک به صفر نقش ضعیف تبادل یونی را نشان می‌دهند. در مقابل، مثبت بودن این شاخص‌ها در نمونه‌های S2، S3، S5، P1 و A1 بیانگر وقوع موضعی تبادل یونی معکوس است (Schöeller, 1965؛ شکل ۱۰- e). نتایج دو روش به‌طور کلی با یکدیگر سازگارند و نقش محدود اما قابل تشخیص تبادل کاتیونی، همراه با وقوع موضعی تبادل یونی معکوس در برخی نمونه‌ها، را تأیید می‌کنند.



شکل ۱۰- نمودارهای مورد استفاده برای تعیین منشأ شوری و بررسی تبادل یونی در نمونه‌های آب زیرزمینی منطقه مورد مطالعه شامل: (a) نمودار Na در برابر Cl، (b) نمودار Na-Cl در برابر Ca+Mg-HCO₃-SO₄، (c) نسبت Br/Cl در برابر Cl، (d) نمودار اختلاط Mast بر پایه رابطه SO₄ و Cl و (e) شاخص‌های تبادل کاتیونی CAI-1 و CAI-2

Fig. 10. Diagrams used to determine salinity origin and evaluate ion exchange in groundwater samples from the study area, including: (a) Na versus Cl, (b) Na-Cl versus Ca+Mg-HCO₃-SO₄, (c) Br/Cl ratio versus Cl, (d) Mast mixing diagram based on the SO₄-Cl relationship, and (e) Cation exchange indices (CAI-1) and (CAI-2)

بیشتری نشان داد، به‌طوری‌که افزون بر گروه D با مقدار ۳/۷ تا ۷/۷ mg/L، در

S7، P3، S6 و P2 نیز به‌ترتیب حدود ۲/۱۵، ۱/۲۴، ۰/۸۹ و ۰/۷۸ mg/L ثبت

شد.

افزایش برخی عناصر در گروه D، شامل نمونه‌های بسیار شور A1 و A2، با شوری بسیار بالا، غلبه کلراید و اثر واحدهای تبخیری، به‌ویژه سازند گچساران، سازگار است. این گروه از نظر عناصر و نسبت‌های مرتبط با شوری، مانند Br/Cl، Li/Cl، Sr/Cl و Ba/Cl، رفتار متفاوتی نسبت به سایر نمونه‌ها نشان داد. با این حال، عناصری مانند Fe، As، Co، Pb و Ni شاخص مستقیم شوری نیستند و رفتار آن‌ها می‌تواند تحت تأثیر هم‌زمان برهم‌کنش آب-سنگ، شرایط اکسایش-کاهش، و جذب از کانی‌های رسی و مارنی، حضور اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن و تفاوت مسیرهای جریان قرار گیرد (Drever, 1988).

فلزات، عناصر فرعی و نسبت‌های ژئوشیمیایی

نتایج عناصر فرعی و فلزات منتخب نشان داد که غلظت بیشتر عناصر در اغلب نمونه‌ها در محدوده پایین تا متوسط قرار دارد، اما برخی عناصر مانند Ni، As، Pb، Co و Fe دامنه تغییرات بیشتری نشان دادند. بیشترین غلظت Ni در S2 با مقدار ۰/۴۱ mg/L ثبت شد و پس از آن، گروه D و نمونه P3 به‌ترتیب با حدود ۰/۲۷ و ۰/۲۳ mg/L قرار گرفتند. مقدار As در بیشتر نمونه‌ها پایین بود، اما در گروه D افزایش نسبی داشت و به حدود ۰/۰۰۳ mg/L رسید. همچنین در S3 و S6 نیز افزایش نسبی As مشاهده شد. بیشترین مقدار Pb در گروه D ثبت شد و نمونه‌های S7، P3 و P2 نیز افزایش نسبی Pb نشان دادند. Co نیز در گروه D مقدار بالاتری داشت. Fe تغییرپذیری

شواهد ژئوشیمیایی خاص همراه‌اند، احتمال ارتباط طبیعی با شورابه‌های عمیق یا مؤلفه‌های شور می‌تواند به‌عنوان یک تفسیر کمکی در نظر گرفته شود (Harkness et al., 2017). افزایش نسبی Br نسبت به Cl نیز در برخی موارد می‌تواند بازتاب تفاوت‌های ژئوشیمیایی موضعی و تغییر در منشأ یا مسیر جریان آب زیرزمینی باشد (Barbecot et al., 2000).

نمونه‌های گروه D که با سازند گچساران مرتبط‌اند، نسبت‌های Br/Cl، Ba/Cl، Li/Cl و Sr/Cl پایین‌تری نسبت به بسیاری از نمونه‌های دیگر نشان دادند. این الگو بیشتر بیانگر غلبه شدید Cl در آب‌های بسیار شور این گروه است و الزاماً به معنی کاهش غلظت عناصر فرعی نیست، بلکه نقش غالب مؤلفه کلروره را در ترکیب شیمیایی این آب‌ها نشان می‌دهد. در مقابل، افزایش نسبی Br در S7، S5، S3 و P2 نسبت به بسیاری از نمونه‌ها نشان می‌دهد که رفتار Br تنها تابع شوری کل نیست و می‌تواند از تفاوت مسیرهای جریان، اختلاط محدود با مؤلفه‌های شورتر یا شرایط ژئوشیمیایی موضعی تأثیر بپذیرد. در S3 این افزایش با اثر واحدهای تبخیری و مؤلفه سولفات-تبخیری سازگارتر است، در حالی که در S7، S5 و P2 بیشتر به شرایط موضعی جریان، شکستگی‌ها و اختلاط محدود نسبت داده می‌شود.

افزون بر Br/Cl، نسبت‌های Li/Cl و Sr/Cl نیز برای بررسی تفاوت‌های ژئوشیمیایی و تفکیک منابع شوری به‌کار رفته‌اند و نمودارهای ترکیبی این نسبت‌ها برای شناسایی منابع مختلف شوری در جنوب ایران پیشنهاد شده‌اند (Kouchekezadeh and Zarei, 2017; Alijani et al., 2025). همچنین نسبت‌های Li/Cl، Sr/Cl، Ba/Cl و Br/Cl در مطالعات پیشین برای مقایسه آب‌های زیرزمینی شور با شورابه‌ها و سیالات سازندی عمیق استفاده شده‌اند (Warner et al., 2012; Harkness et al., 2018). در این پژوهش، نسبت Li/Cl در S1 و S4 مقادیر بالاتری نشان داد که می‌تواند بیانگر تفاوت در برهم‌کنش آب-سنگ، مسیر جریان یا مشارکت محدود مؤلفه‌های شور و سازندی باشد. نسبت Sr/Cl در P1 و تا حدی در S4، S2، S7 و P3 افزایش نسبی داشت. از نظر ژئوشیمیایی، Sr می‌تواند جانشین Ca در کانی‌های کربناته شود و همچنین از واحدهای ژئوسداسی یا انیدریتی آزاد گردد؛ بنابراین، افزایش Sr/Cl در این نمونه‌ها الزاماً به شوری شدید محدود نیست و می‌تواند بازتاب تماس آب با واحدهای کربناته، سولفات یا مسیرهای جریان متفاوت باشد. نسبت Ba/Cl نیز در S1 و P1 مقادیر بالاتری نشان داد. Ba به‌دلیل امکان رسوب یا کنترل‌شدن توسط باریت در آب‌های غنی از سولفات، شاخص مستقیم شوری نیست و بیشتر به‌عنوان شاخص مکمل برای مقایسه نسبی نمونه‌ها و بررسی تفاوت‌های ژئوشیمیایی استفاده شد.

در مجموع، نسبت‌های عناصر فرعی نقش غالب کلراید و واحدهای تبخیری گچساران را در گروه D پشتیبانی می‌کنند. در مقابل، افزایش نسبی برخی نسبت‌ها در نمونه‌هایی مانند S1، S2، S3، S4، S5، S7، P1، P2 و P3 بیشتر

(Appelo and Postma, 2005)، بنابراین، افزایش این عناصر در گروه D تنها به شوری نسبت داده نمی‌شود، بلکه می‌تواند بازتاب شرایط ژئوشیمیایی خاص، تماس آب با واحدهای تبخیری و مسیرهای جریان متفاوت باشد. در سایر نمونه‌ها، افزایش فلزات و عناصر فرعی بیشتر حالت موضعی داشت. در S2، بیشترین مقدار Ni ثبت شد و با توجه به ویژگی‌های هیدروشمیایی و شواهد میدانی این نمونه، این افزایش می‌تواند با شرایط احیایی موضعی، برهم‌کنش آب-سنگ و احتمال اثر مؤلفه‌های گوگردی یا گازدار مرتبط باشد. در S3، افزایش نسبی As و Br با مؤلفه سولفات-تبخیری و اثر احتمالی واحدهای تبخیری سازگار است. در S6، که در ارتباط با سازند امیران قرار دارد، افزایش نسبی Fe و As می‌تواند به تماس آب با واحدهای آواری، مارنی و شیلی، تفاوت مسیر جریان و شرایط ژئوشیمیایی موضعی مربوط باشد. در S7 و P3، که در محدوده سازند گورپی قرار دارند، افزایش نسبی Fe، Pb و عناصر فرعی می‌تواند با برهم‌کنش آب با واحدهای مارنی و شیلی، شکستگی‌های محلی، شرایط احیایی و در برخی نقاط احتمال اثر مواد آلی یا مؤلفه‌های هیدروکربنی مرتبط باشد. در S7، همراهی افزایش نسبی Fe و Pb با Br نسبتاً بالاتر، بوی گوگردی نقش شرایط احیایی و مواد آلی یا هیدروکربنی را در رفتار ژئوشیمیایی این نمونه تقویت می‌کند. در P2 نیز افزایش نسبی Pb و Fe مشاهده شد، اما داده‌های موجود برای نسبت دادن آن به یک سازند یا منبع مشخص کافی نیست. از این‌رو، تغییرات فلزات در این نمونه‌ها بیشتر به‌صورت موضعی تفسیر می‌شود و الگوی کلی داده‌ها نشان‌دهنده آلودگی گسترده و یکنواخت در منطقه نیست.

سایر عناصر اندازه‌گیری شده مانند Mn، Zn، Cd، Cr، P و Si الگوی منظم و قابل تفکیکی میان گروه‌های هیدروشمیایی نشان ندادند و بنابراین در این پژوهش به‌عنوان شاخص‌های اصلی برای تفسیر منشأ شوری یا فرآیندهای کنترل‌کننده شیمی آب استفاده نشدند. با این حال، نبود الگوی منظم در این عناصر نیز نشان می‌دهد که تغییرات فلزات و عناصر فرعی در منطقه بیشتر تحت تأثیر شرایط موضعی، مسیرهای جریان، نوع سازند و برهم‌کنش آب-سنگ است تا ناشی از یک منبع آلاینده گسترده باشد.

به‌منظور ارزیابی منشأ شوری و تفاوت‌های ژئوشیمیایی میان نمونه‌های آب زیرزمینی، نسبت‌های Br/Cl، Li/Cl، Ba/Cl و Sr/Cl بررسی شدند (جدول ۳). برمید به‌عنوان عنصری نسبتاً محافظه‌کار، شاخص مناسبی برای ردیابی منشأ شوری است و نسبت Br/Cl می‌تواند در تفکیک شوری ناشی از انحلال هالیت، واحدهای تبخیری، آب‌های شور و شورابه‌های سازندی مفید باشد (Davis et al., 1998; Alcalá and Custodio, 2008). مقادیر پایین Br/Cl معمولاً با ورود کلراید از انحلال هالیت و واحدهای تبخیری سازگار است (Arcuri and Brimhall, 2003; Cartwright et al., 2006; De Montety et al., 2008). همچنین در نمونه‌هایی که با ساختارهای فعال یا

بازتاب ناهمگنی ژئوشیمیایی موضعی، تفاوت مسیرهای جریان، برهم‌کنش آب-سنگ و احتمال مشارکت محدود مؤلفه‌های شور یا سازندی است. بنابراین، عناصر فرعی و فلزات منتخب بیشتر به‌عنوان شواهد کمکی برای تفسیر تفاوت‌های ژئوشیمیایی میان نمونه‌ها استفاده شدند.

جدول ۳- نسبت‌های مولی عناصر فرعی منتخب به کلر در نمونه‌های آب زیرزمینی منطقه مورد مطالعه. نسبت‌ها به‌صورت مولی محاسبه شده‌اند. برای Ba/Cl و Li/Cl ، Br/Cl از داده‌های آذر ۱۴۰۰ و برای Sr/Cl از داده‌های آذر ۱۴۰۲ استفاده شده است

Table 3. Molar ratios of selected trace elements to chloride in groundwater samples from the study area. Br/Cl , Li/Cl , and Ba/Cl ratios were calculated using December 2021 data, and Sr/Cl ratios were calculated using December 2023 data

ID	Br/Cl	Li/Cl	Ba/Cl	Sr/Cl
S1	8.90×10^{-3}	2.30×10^{-1}	5.18×10^{-2}	1.81×10^{-2}
S2	1.03×10^{-4}	6.93×10^{-4}	3.50×10^{-4}	1.48×10^{-2}
S3	5.45×10^{-4}	6.97×10^{-4}	1.06×10^{-3}	8.30×10^{-3}
S4	2.24×10^{-3}	7.22×10^{-2}	5.22×10^{-3}	3.30×10^{-2}
S5	1.48×10^{-3}	3.20×10^{-3}	1.62×10^{-3}	3.87×10^{-3}
S6	2.67×10^{-4}	4.10×10^{-3}	2.07×10^{-3}	1.02×10^{-2}
S7	3.48×10^{-3}	1.02×10^{-2}	3.58×10^{-3}	1.32×10^{-2}
P1	5.92×10^{-4}	1.70×10^{-2}	2.24×10^{-2}	9.89×10^{-1}
P2	3.62×10^{-3}	4.80×10^{-3}	4.05×10^{-3}	7.73×10^{-3}
P3	9.65×10^{-4}	4.44×10^{-3}	4.49×10^{-3}	1.36×10^{-2}
P4	—	—	—	8.55×10^{-3}
A1	1.72×10^{-5}	9.76×10^{-5}	6.54×10^{-6}	7.98×10^{-5}
A2	1.94×10^{-5}	7.18×10^{-5}	1.52×10^{-6}	1.10×10^{-4}

کلروره و اختلاط موضعی نیز دیده می‌شود. در گروه D، الگوی آماری با غلبه شوری شدید، مؤلفه Na-Cl و نقش فرعی فرآیندهای کربناته و دولومیتی سازگار است. این الگو با نتایج HCA، رخساره‌های هیدروشمیایی، نسبت‌های یونی، EC بسیار بالا در گروه D و ارتباط A1 و A2 با سازند گچساران همخوانی دارد.

برای بررسی نقش ترکیب نسبی یون‌ها و کاهش اثر مقدار کل املاح، نتایج PCA معمولی با clr-PCA مقایسه شد (شکل ۱۱-b). دو مؤلفه نخست clr-PCA ، که در شکل ۱۱-b نمایش داده شده‌اند، بخش عمده‌ای از تغییرات داده‌های تبدیل‌شده را توضیح می‌دهند و سه مؤلفه نخست در مجموع حدود ۹۳ درصد از تغییرات را شامل می‌شوند. در این تحلیل، clr-PC1 عمدتاً بیانگر تقابل نسبی میان مؤلفه Na-Cl و مؤلفه کربناته $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$ بود؛ به‌طوری‌که نمونه‌های دارای غلبه کلروره، به‌ویژه گروه D، از نمونه‌های کربناته و حدواسط جدا شدند. clr-PC2 بیشتر با تغییرات نسبی SO_4 مرتبط بود و رفتار نمونه‌های سولفاته و حدواسط را توضیح داد. بنابراین، مقایسه PCA و clr-PCA نشان می‌دهد که جدایش گروه D تنها ناشی از مقدار بالای شوری نیست، بلکه از نظر ترکیب نسبی یون‌ها نیز با غلبه مؤلفه کلروره و اثر واحدهای تبخیری، به‌ویژه سازند گچساران، سازگار است. این نتیجه نشان می‌دهد که رخساره‌های کربناته، مختلط سولفاته-تبخیری، شور کلروره و حدواسط در منطقه تحت تأثیر هم‌زمان مقدار کل املاح، ترکیب نسبی یون‌ها و ناهمگنی زمین‌شناسی شکل گرفته‌اند.

تحلیل مؤلفه‌های اصلی

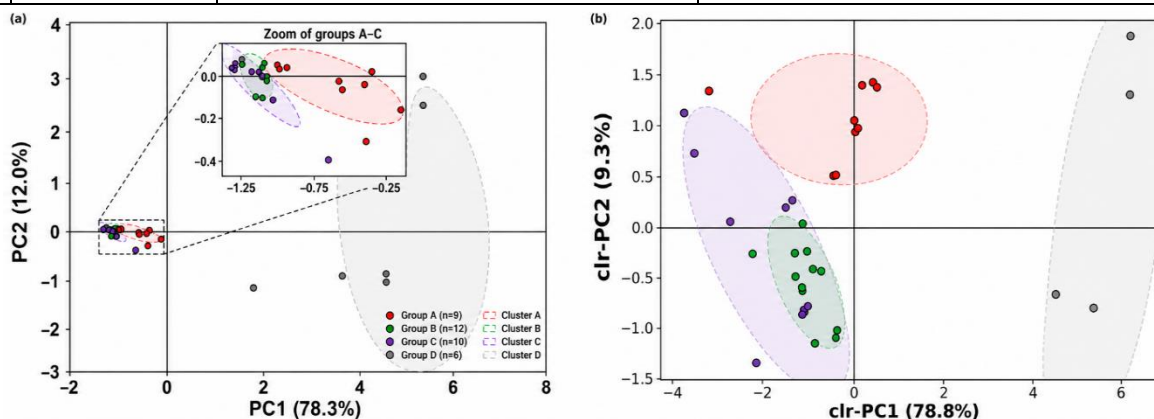
به‌منظور شناسایی مهم‌ترین عوامل کنترل‌کننده تغییرات شیمی آب و بررسی جدایش آماری گروه‌های هیدروشمیایی، تحلیل مؤلفه‌های اصلی انجام شد. نتایج PCA نشان داد که دو مؤلفه نخست به‌ترتیب ۷۸/۳ و ۱۲ درصد و در مجموع ۹۰/۳ درصد از تغییرات داده‌ها را توضیح می‌دهند (شکل ۱۱-a). مؤلفه نخست عمدتاً بیانگر تغییرات کلی شوری و میزان املاح محلول آب است و جدایش واضح نمونه‌های گروه D بر روی این محور، نقش غالب افزایش املاح محلول، مؤلفه کلروره و غلبه Na و Cl را در این گروه نشان می‌دهد. در مقابل، نمونه‌های گروه‌های A، B و C در محدوده فشرده‌تری قرار گرفته‌اند و هم‌پوشانی نسبی آن‌ها نشان‌دهنده شباهت کلی ترکیب شیمیایی و اثر مشترک فرآیندهای کربناته، سولفاته و تغییرات ژئوشیمیایی موضعی در این نمونه‌هاست.

برای بررسی دقیق‌تر الگوهای آماری، PCA به‌صورت جداگانه برای گروه‌های هیدروشمیایی نیز انجام شد (جدول ۴). با توجه به تعداد محدود نمونه‌ها در برخی گروه‌ها، نتایج PCA گروهی به‌عنوان ابزاری اکتشافی و مکمل بررسی شد و مبنای اصلی گروه‌بندی قرار نگرفت. همان‌طور که در جدول ۴ نشان داده شده است، گروه A رفتار مختلط کلروره-سولفاته-کربناته را نشان می‌دهد، در حالی که گروه‌های B و C عمدتاً تحت تأثیر فرآیندهای کربناته و برهم‌کنش آب-سنگ قرار دارند. با این حال، در گروه C اثر محدود مؤلفه

جدول ۴- خلاصه نتایج تحلیل مؤلفه‌های اصلی برای گروه‌های هیدروشیمیایی آب زیرزمینی مورد بررسی

Table 4. Summary of principal component analysis results for the investigated groundwater hydrochemical groups

گروه	تجمعی واریانس عامل سه	غالب‌های عامل	هیدروشیمیایی برداشت
A	96.99	F1=57.82: Na, Ca, Mg, Cl, SO ₄ ; F2=25.31: HCO ₃ , K, F3=13.87: K, Cl	رفتار کلروره-سولفات-کربناته؛ اثر هم‌زمان تبخیری‌ها، بی‌کربنات و مسیرهای جریان موضعی
B	86.41	F1=54.02: HCO ₃ , Mg, Na, SO ₄ ; F2=21.38: Ca, K, F3=11.01: K	غلبه فرآیندهای کربناته و برهم‌کنش آب-سنگ با اثر محدود سولفات
C	90.14	F1=48.06: K, Mg, HCO ₃ , SO ₄ , Ca, F2=27.60: Na, Cl, F3=14.47: Ca, SO ₄	کنترل غالب کربناته همراه با اثر محدود کلروره، اختلاط موضعی و تفاوت‌های کربناته-سولفات
D	94.65	F1=52.32: Na, Cl, F2=30.72: HCO ₃ , Mg, Ca, F3=11.60: Mg, K	غلبه شوری شدید و مؤلفه Na-Cl، با نقش فرعی فرآیندهای کربناته/دولومیتی



شکل ۱۱- مقایسه PCA و clr-PCA برای جدایش نمونه‌های آب زیرزمینی بر اساس ترکیب یون‌های اصلی
Fig. 11. Comparison of PCA and clr-PCA for distinguishing groundwater samples based on major ion composition

با K مرتبط است (شکل ۱۲-b، جدول ۵). سه مؤلفه نخست در PCA معمولی

و clr-PCA به ترتیب ۹۷ و ۹۳/۱ درصد از واریانس کل را توضیح دادند. مقایسه PCA معمولی و clr-PCA نشان می‌دهد که جدایش گروه D در PCA معمولی تا حد زیادی تحت تأثیر شوری بسیار بالا و غلظت زیاد Na و Cl است؛ با این حال، حفظ جدایش این گروه پس از تبدیل clr نشان می‌دهد که تفاوت آن تنها ناشی از مقدار مطلق املاح نیست، بلکه غلبه نسبی مؤلفه Na-Cl نیز در ترکیب شیمیایی آن نقش دارد. بنابراین، استفاده هم‌زمان از PCA معمولی و clr-PCA امکان تفکیک اثر مقدار کل املاح از ترکیب نسبی یون‌ها را فراهم می‌کند و تفسیر نقش سازندهای تبخیری، به‌ویژه گچساران، در شکل‌گیری آب‌های شور گروه D را تقویت می‌کند.

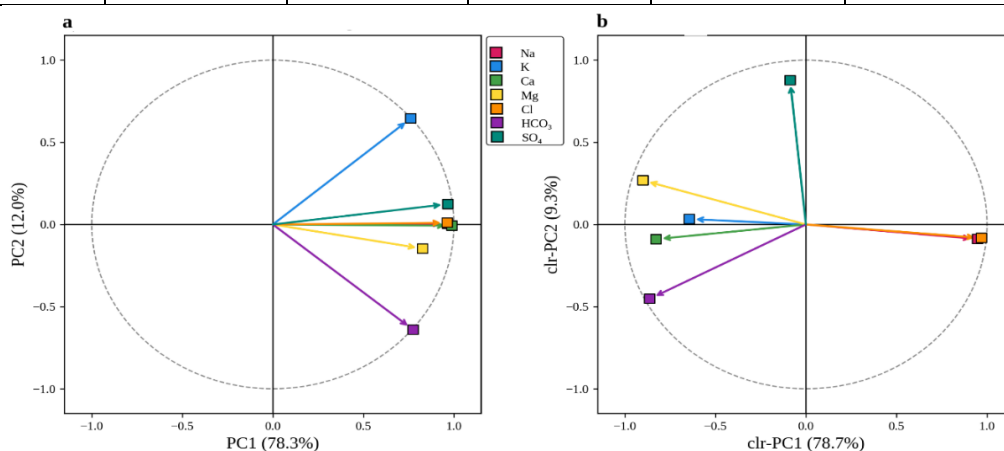
بررسی بارگذاری‌های عددی مؤلفه‌ها نشان داد که PC1 در PCA معمولی با بارگذاری مثبت همه یون‌های اصلی، روند کلی افزایش املاح محلول را منعکس می‌کند؛ با این حال، جدایش شدید نمونه‌های گروه D در این مؤلفه بیشتر با غلبه Na و Cl و شوری بسیار بالای این گروه مرتبط است. بنابراین، PC1 در PCA معمولی بیش از هر چیز روند شوری و افزایش املاح محلول را نشان می‌دهد. PC2 عمده‌تاً تقابل K با HCO₃ را نشان می‌دهد و PC3 بیشتر با تغییرات Mg در برابر Na و Cl مرتبط است (شکل ۱۲-a، جدول ۵).

در clr-PCA، اثر مقدار مطلق غلظت‌ها کاهش می‌یابد و تفسیر بر پایه ترکیب نسبی یون‌ها انجام می‌شود. نتایج نشان داد که clr-PC1 تقابل نسبی میان مؤلفه Na-Cl و ترکیب کربناته HCO₃-Ca-Mg را مشخص می‌کند؛ به‌طوری‌که Na و Cl در یک سمت و HCO₃، Ca، Mg و K در سمت مقابل قرار می‌گیرند. این الگو نشان می‌دهد که اگرچه HCO₃ در بسیاری از نمونه‌ها مقدار بالایی دارد، اما در تفکیک نسبی نمونه‌های بسیار شور، مؤلفه Na-Cl نقش غالب‌تری دارد. clr-PC2 عمدتاً با تغییرات نسبی SO₄ و clr-PC3 بیشتر

جدول ۵- بارگذاری یون‌های اصلی، مقادیر ویژه و درصد واریانس تبیین‌شده توسط سه مؤلفه نخست در PCA معمولی و clr-PCA

Table 5. Loadings of major ions, eigenvalues, and percentages of variance explained by the first three components in conventional PCA and clr-PCA

شاخص / متغیر	PCA			clr-PCA		
	PC1	PC2	PC3	clr-PC1	clr-PC2	clr-PC3
Na	0.95	0.00	-0.28	0.95	-0.09	0.01
K	0.75	0.64	0.09	-0.64	0.03	0.75
Ca	0.98	-0.01	0.09	-0.83	-0.09	0.07
Mg	0.82	-0.14	0.54	-0.90	0.27	0.00
Cl	0.95	0.01	-0.28	0.97	-0.08	-0.03
HCO ₃	0.76	-0.63	-0.05	-0.86	-0.45	-0.21
SO ₄	0.95	0.12	-0.03	-0.09	0.88	-0.40
ویژه مقدار (Eigenvalue)	5.48	0.84	0.47	7.45	0.88	0.48
واریانس (%)	78.3	12.0	6.7	78.7	9.3	5.1
تجمعی واریانس (%)	78.3	90.3	97.0	78.7	88.0	93.1



شکل ۱۲- نمودار بارگذاری یون‌های اصلی در تحلیل مؤلفه‌های اصلی معمولی و clr-PCA. (a) PCA معمولی، (b) clr-PCA

Fig. 12. Loading plots of major ions in conventional PCA and clr-PCA. (a) Conventional PCA; (b) clr-PCA

نشان می‌دهد که ترکیب این نمونه‌ها تنها با کنترل کربناته ساده قابل توضیح نیست و تبادل یونی، اختلاط محدود یا تماس با واحدهای کربناته-مارنی نیز می‌تواند مؤثر باشد. این الگو با نتایج امیری (Amiri, 2021) در لرستان، مبنی بر نقش اصلی انحلال کربنات‌ها و برهم‌کنش آب-سنگ، همخوانی دارد. همچنین مطالعات کارستی نشان داده‌اند که رخساره‌های HCO₃-Ca و HCO₃-SO₄-Ca عمدتاً از انحلال کلسیت و دولومیت تأثیر می‌پذیرند و تحت اشباع بودن ژپیس می‌تواند بیانگر تداوم انحلال آن در مسیر جریان باشد (Li et al., 2022).

نمونه‌های بسیار شور A1 و A2 با رخساره Na-Cl، EC بسیار بالا و نسبت Na/Cl نزدیک به الگوی انحلال هالیت، از سایر نمونه‌ها متمایز می‌شوند و نقش مؤلفه‌های تبخیری را در کنترل شوری نشان می‌دهند. غلظت بالاتر Li، Br، Sr، Co، Fe، همراه با نسبت‌های پایین Li/Cl، Br/Cl و Sr/Cl بیانگر غلبه شدید کلراید در ترکیب شیمیایی آب است. بنابراین شوری بالای این نمونه‌ها می‌تواند عمدتاً حاصل انحلال سریع هالیت و مشارکت سایر کانی‌های

تفسیر تلفیقی و مقایسه با مطالعات پیشین

بر اساس تلفیق شواهد هیدروشیمیایی، نسبت‌های یونی، عناصر فرعی، نمایه‌های اشباع، FCM، PCA، HCA و clr-PCA، این پژوهش یک چارچوب فرآیند محور برای تفسیر تکامل شیمی آب‌های زیرزمینی در سامانه کارستی-ساختاری غرب لرستان ارائه می‌دهد. در این چارچوب، انحلال کانی‌های کربناته، اثر سازند تبخیری گچساران، تبادل یونی، اختلاط محدود و ناهمگنی مسیرهای جریان، مهم‌ترین عوامل کنترل‌کننده تغییرات شیمیایی آب‌های زیرزمینی منطقه هستند.

یافته‌های این پژوهش نشان می‌دهد که بخش مهمی از آب‌های زیرزمینی منطقه، از جمله نمونه‌های P1، P2، S4 و S5، تحت کنترل انحلال کلسیت و دولومیت و برهم‌کنش آب-سنگ قرار دارد. غلبه رخساره Ca-Mg-HCO₃ و برتری HCO₃ نسبت به Cl و SO₄ نیز این تفسیر را تأیید می‌کند. با این حال، انحراف نسبت Na/Cl در P1 و S5 و مقادیر بالای Sr/Cl و Ba/Cl در P1

اختلاط محدود یا ورود محدود سیالات عمیق‌تر باشد. این برداشت با مطالعات هادی‌پور هفشجانی و همکاران (Hadipour Hafshejani et al., 2015; Hadipour Hafshejani et al., 2018) در آبخوان کوه‌دشت همخوانی دارد. آن‌ها نقش آلودگی هیدروکربنی، مهاجرت روبه‌بالای شورابه‌های نفتی و اختلاط شورابه کلروره-سدیک با آب زیرزمینی بی‌کربناته-کلسیک را در تغییر ترکیب آب به سمت رخساره‌های شورتر و کلروره مطرح کردند. همچنین هادی‌پور هفشجانی و همکاران با استناد به نتایج تژه و همکاران (Tezheh et al., 2013)، شباهت ژئوشیمیایی نفت‌های مشاهده شده در محدوده کوه‌دشت با نفت مخازن ایلام-سروک در میدان باباحیب را گزارش کردند. از این رو، ترکیب S1 را می‌توان به‌صورت محتاطانه نشانه‌ای از ورود محدود مؤلفه‌های شورتر در مسیر جریان دانست.

نمونه‌های S2 و P4 هر دو از منطقه سراب حمام و از خروجی‌های واقع در رسوبات آبرفتی برداشت شده‌اند اما رفتار هیدروشیمیایی متفاوتی نشان می‌دهند. P4 با EC پایین‌تر، غلبه HCO_3^- و غلظت کمتر SO_4 ، Cl و Na، بیشتر ویژگی آب کربناته و کم‌املاح را دارد. در مقابل، S2 با رخساره Ca-SO_4 ، غلظت بالاتر SO_4 ، Cl و Na و رفتار نزدیک‌تر به الگوی انحلال هالیت، ترکیبی غنی‌تر و مختلط‌تر نشان می‌دهد. نزدیکی S2 به S1 در HCA، سهم بالاتر مؤلفه‌های شور و سولفات در PCA و افزایش نسبت‌های SO_4/Cl و SO_4/HCO_3 نیز نشان می‌دهد که این نمونه تحت تأثیر هم‌زمان کانی‌های سولفات و کلروره قرار دارد. این برداشت از نظر فرایندی با نتایج گو و همکاران (Gu et al., 2017) در آبخوان‌های کارستی جنوب‌غرب چین قابل مقایسه است زیرا آن‌ها نیز نقش برهم‌کنش آب-سنگ و مشارکت کانی‌های کربناته، سولفات و کلروره را در تغییر ترکیب هیدروشیمیایی آب‌های زیرزمینی گزارش کرده‌اند. با این حال، گزارش خروج گاز H_2S و بوی گوگردی در محل S2، همراه با مقدار بالاتر Sr و افزایش نسبی Ni، نشان می‌دهد که ترکیب این نمونه فقط با انحلال ساده ژئوسپس و هالیت توضیح داده نمی‌شود و شرایط ژئوشیمیایی موضعی نیز در آن نقش دارد. مقدار Sr در S2 حدود $18/3 \text{ mg/L}$ ثبت شد که می‌تواند با برهم‌کنش کربناته-سولفات و آزادسازی Sr از کانی‌های کربناته یا سولفات سازگار باشد زیرا Sr می‌تواند در ساختار کلسیت، دولومیت، ژئوسپس یا انیدریت جانشین Ca شود. Pb در این نمونه افزایش برجسته‌ای نشان نداد. بنابراین S2 را می‌توان نمونه‌ای با رفتار حدواسط و نسبتاً متفاوت دانست که ترکیب آن حاصل اثر هم‌زمان انحلال کانی‌های سولفات و کلروره، برهم‌کنش کربناته-سولفات و شرایط گوگردی موضعی است. این تفسیر با مطالعات انجام‌شده روی آبخوان‌های کارستی گوگردار نیز همخوانی دارد زیرا حضور H_2S و فرایندهای گوگردی می‌تواند ترکیب شیمیایی آب‌های کارستی را از الگوی ساده انحلال کربناته یا تبخیری متمایز کند (D'Angeli et al., 2021).

تبخیری مانند ژئوسپس و انیدریت در مسیر تماس آب با واحدهای گچساران باشد (Freeze and Cherry, 1979; Tafazoli et al., 2025). این برداشت از نظر منطقه‌ای با نتایج رضایی و همکاران (Rezaei et al., 2021) در چشمه‌های شور زاگرس قابل مقایسه است زیرا آن‌ها نیز چشمه‌های بسیار شور با غلظت بالای Cl را در ارتباط با واحدهای تبخیری و ژئوسپس سازند گچساران گزارش کرده‌اند. با این حال، منشأ شوری گروه D را نمی‌توان به‌طور قطعی به یک فرآیند منفرد محدود کرد. در محیط زمین‌ساختی و نفت‌خیز زاگرس، گسل‌ها و شکستگی‌های عمیق می‌توانند مسیر انتقال یا اختلاط محدود شورابه‌های عمقی و سیالات سازندی با آبخوان‌های کم‌عمق را فراهم کنند (Harkness et al., 2017; Yang et al., 2019; Rezaei et al., 2021; Alijani et al., 2025) با وجود این، نتایج نمودار Mast شواهدی از غلبه اختلاط شورابه‌ای در بیشتر نمونه‌ها نشان نداد و نسبت‌های عناصر فرعی نیز الگوی یکنواختی از ورود سیالات سازندی ارائه نکردند. از این رو، مشارکت مؤلفه‌های عمقی یا سازندی احتمالاً فرعی است، هرچند نمی‌توان آن را به‌طور کامل رد کرد. همچنین داده‌های موجود برای تعیین سهم احتمالی آب‌های قدیمی و تفکیک کمی آن‌ها از آب‌های حاصل از انحلال تبخیری‌ها کافی نیست. بنابراین مدل محتمل‌تر برای گروه D، غلبه انحلال هالیت و سایر کانی‌های تبخیری سازند گچساران، همراه با احتمال مشارکت محدود سیالات عمقی یا سازندی است.

نمونه S3، واقع در محدوده سازند گچساران، ترکیب یونی غنی‌شده و EC نسبتاً بالایی دارد. افزایش نسبی SO_4 ، Cl و Na نشان‌دهنده اثر واحدهای تبخیری است اما نسبت Na/Cl آن کاملاً با الگوی ساده انحلال هالیت منطبق نیست. افزایش نسبی Br و As در این نمونه نیز می‌تواند به‌عنوان شواهد کمکی برای تفاوت شرایط ژئوشیمیایی موضعی و اثر واحدهای تبخیری در نظر گرفته شود. این وضعیت، همراه با جایگاه حدواسط S3 در HCA، نشان می‌دهد که ترکیب این نمونه احتمالاً تحت تأثیر هم‌زمان انحلال کانی‌های تبخیری، ویژگی‌های سنگ‌بستر، تبادل یونی موضعی و اختلاط محدود قرار گرفته است. این برداشت با ماهیت تبخیری سازند گچساران و حضور کانی‌هایی مانند هالیت و انیدریت در این سازند سازگار است (Soleimani and Bahadori, 2015). همچنین برزگر و همکاران (Barzegar et al., 2017) در دشت تبریز نشان دادند که انحلال هالیت، ژئوسپس و انیدریت می‌تواند همراه با تبادل کاتیونی، باعث تغییر نسبت‌های یونی و انحراف از الگوی ساده Na/Cl شود.

نمونه S1 از خروجی واقع در نهشته‌های آبرفتی کواترنر در محدوده کوه‌دشت برداشت شده است اما انحراف نسبت Na/Cl، مقادیر نسبتاً بالای HCO_3^- ، SO_4 و Na و نزدیکی آن به S2 در تحلیل خوشه‌ای نشان می‌دهد که ترکیب آن تحت تأثیر مؤلفه‌های سولفات-کلروره و کربناته قرار دارد. نسبت‌های بالاتر Ba/Cl، Li/Cl، Br/Cl نیز می‌تواند نشان‌دهنده برهم‌کنش آب-سنگ،

برهم‌کنش آب-سنگ مربوط است. با این حال، نسبت Na/Cl بیشتر از ۱، جایگاه آن در HCA در کنار P1 ، P3 ، S7 و S4 و قرارگیری در محدوده سازند امیران نشان می‌دهد که ترکیب S6 فقط با انحلال کربنات‌ها قابل توضیح نیست. این ویژگی‌ها می‌تواند بیانگر تبادل کاتیونی موضعی، تماس با واحدهای مارنی و آواری و تفاوت مسیر جریان در ارتباط با تاقدیس کاکاشرف باشد. این برداشت از نظر فرایندی با نتایج لی و همکاران (Li et al., 2025) در شمال چین قابل مقایسه است زیرا آن‌ها نقش انحلال کانی‌های کربناته و سیلیکاته و تبادل کاتیونی را در تغییر ترکیب شیمیایی آب زیرزمینی گزارش کرده‌اند. بنابراین ویژگی گوگردی S6 احتمالاً با ناهمگنی زمین‌شناسی و شرایط ژئوشیمیایی موضعی مرتبط است، هرچند کنترل غالب شیمی آب همچنان کربناته است.

نمایه‌های اشباع نشان می‌دهند که بیشتر نمونه‌های کربناته، به‌ویژه در گروه‌های B و C، به تعادل نسبی با کلسیت و دولومیت نزدیک‌اند، درحالی‌که تحت‌اشباع بودن بیشتر نمونه‌ها نسبت به ژپس، امکان تداوم انحلال کانی‌های سولفات را در برخی مسیرهای جریان نشان می‌دهد. این الگو، همراه با نتایج PCA و clr-PCA ، از نقش هم‌زمان فرآیندهای کربناته، مشارکت محدود کانی‌های سولفات، اثر واحدهای تبخیری در گروه D و گذار تدریجی میان رخساره‌های کربناته، سولفات و مختلط پشتیبانی می‌کند. به‌منظور جمع‌بندی یکپارچه نتایج، ویژگی‌های هیدروشیمیایی و فرآیندهای اصلی کنترل‌کننده ترکیب آب در گروه‌های مورد مطالعه در جدول ۶ ارائه شده است.

نمونه‌های S7 و P3 ، با وجود نزدیکی مکانی در محدوده معمولان و ارتباط با سازند گورپی و ساختارهای وابسته به تاقدیس امیران، رفتار هیدروشیمیایی متفاوتی نشان می‌دهند. S7 با رخساره Ca-HCO_3 و نبود افزایش آشکار SO_4 ، بیشتر تحت کنترل فرآیندهای کربناته است؛ با این حال، افزایش نسبی Pb و Co و بالاتر بودن برخی نسبت‌های عناصر فرعی به کلراید، مانند Li/Cl ، Br/Cl و Ba/Cl ، می‌تواند به‌عنوان شاهدی کمکی برای اثر شرایط ژئوشیمیایی موضعی یا برهم‌کنش آب-سنگ در مسیر جریان در نظر گرفته شود. در مقابل، P3 بر اساس نزدیکی به S6 ، S7 و S4 در HCA، رفتاری حدواسط دارد و مقادیر بالاتر SO_4 ، Mg و HCO_3 در آن احتمال تأثیر ناهمگنی مسیر جریان، تماس با واحدهای مارنی-شیلی و کربناته و اختلاط محدود با مؤلفه‌های سولفات را نشان می‌دهد. تفاوت S7 و P3 در برخی نسبت‌های عناصر فرعی به کلراید نیز می‌تواند مؤید ناهمگنی ژئوشیمیایی موضعی و تفاوت در برهم‌کنش آب با واحدهای زمین‌شناسی مسیر جریان باشد. مطالعه پازکی و همکاران (Pazoki et al., 2018) در چشمه‌های گوگردی معمولان نیز نشان داده است که آب‌های نزدیک به هم می‌توانند به دلیل عبور از مسیرهای شکستگی‌دار و تماس با واحدهای متفاوت، ترکیب شیمیایی متمایزی داشته باشند. همچنین نتایج نصیری‌نیا (Nasirinia, 2021) درباره آبخوان‌های کارستی عمیق در محور تاقدیس امیران، ناهمگنی آبخوان و نقش تبادل یونی را در این محدوده نشان می‌دهد. بر این اساس، تفاوت S7 و P3 می‌تواند بازتاب ناهمگنی زمین‌شناسی، تفاوت مسیر جریان و برهم‌کنش آب-سنگ در محدوده معمولان باشد.

نمونه S6 با غلبه HCO_3 و EC متوسط، عمدتاً ویژگی آب‌های کربناته را نشان می‌دهد و کنترل اصلی شیمی آن به انحلال کانی‌های کربناته و

جدول ۶- خلاصه ویژگی‌های هیدروشیمیایی و فرآیندهای غالب کنترل‌کننده شیمی آب در گروه‌های مورد مطالعه

Table 6. Summary of hydrochemical characteristics and dominant processes controlling groundwater chemistry in the investigated groups.

گروه	شناسه نمونه‌ها	رخساره/ویژگی غالب	شواهد پشتیبان	فرآیندهای غالب کنترل‌کننده
A	S3° S2° S1	رخساره مختلط $\text{Ca-Mg-HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Cl}$ با افزایش نسبی سولفات و کلراید	افزایش سولفات، کلراید و سدیم؛ رفتار حدواسط در HCA و FCM؛ سهم بیشتر مؤلفه‌های سولفات و کلروره نسبت به گروه‌های کربناته	انحلال کربنات‌ها؛ مشارکت کانی‌های سولفات و تبخیری؛ اختلاط محدود؛ تبادل یونی موضعی
B	S6° S5° S4 S7	رخساره غالب Ca-Mg-HCO_3 با ترکیب کربناته	غلبه بی‌کربنات؛ هدایت الکتریکی متوسط تا پایین؛ نزدیکی به تعادل کلسیت و دولومیت؛ شباهت آماری نسبی با گروه C	انحلال کلسیت و دولومیت؛ برهم‌کنش آب-سنگ؛ مشارکت محدود کانی‌های سولفات
C	P3° P2° P1 P4	رخساره غالب Ca-Mg-HCO_3 با شوری کمتر	هدایت الکتریکی پایین‌تر؛ غلبه بی‌کربنات؛ نزدیکی به تعادل کربناته؛ رفتار حدواسط برخی نمونه‌ها، به‌ویژه P1 و P3	انحلال کانی‌های کربناته؛ برهم‌کنش آب-سنگ؛ اختلاط محدود؛ تبادل یونی ضعیف
D	A2° A1	رخساره Na-Cl با شوری بسیار بالا و غلبه سدیم و کلراید	هدایت الکتریکی و کل املاح بسیار بالا؛ جدایش آشکار در HCA، PCA و clr-PCA ؛ نسبت‌های پایین Li/Cl ، Br/Cl ، Ba/Cl و Sr/Cl ؛ ارتباط با سازند گچساران	انحلال هالیت و کانی‌های تبخیری سازند گچساران؛ مشارکت ژپس و انیدریت؛ احتمال مشارکت محدود مؤلفه‌های عمقی/سازندی؛ تبادل یونی موضعی

شد. نتایج نشان داد که منابع مورد بررسی از نظر ترکیب یونی و میزان شوری ناهمگن‌اند و بر اساس شواهد صحرایی و هیدروشیمیایی در چهار گروه A (دو چاه و یک چشمه)، B (چهار چشمه)، C (سه چشمه و یک چاه) و D (دو چشمه) تفکیک می‌شوند.

آب‌های زیرزمینی مورد بررسی سه الگوی یونی عمده نشان دادند: (۱) الگوی کربناته با غلبه Ca-Mg-HCO_3 ، عمدتاً در گروه‌های B و C، که بیانگر انحلال کانی‌های کربناته و برهم‌کنش آب-سنگ در واحدهای کربناته است؛ (۲) الگوی مختلط کربناته-سولفات-کلروره، عمدتاً در گروه A و برخی نمونه‌های حدواسط، که از مشارکت هم‌زمان کانی‌های کربناته، سولفات و تبخیری، اختلاط محدود، تبادل یونی موضعی و شرایط ژئوشیمیایی محلی تأثیر می‌گیرد؛ و (۳) الگوی بسیار شور Na-Cl در گروه D، که با EC بسیار بالا و غلبه Na و Cl مشخص می‌شود و عمدتاً با انحلال هالیت و سایر کانی‌های تبخیری سازند گچساران ارتباط دارد. نمایه‌های اشباع نیز نزدیکی بسیاری از نمونه‌ها به تعادل کربناته و تحت‌اشباع بودن ژپیس را نشان دادند.

نتایج HCA و FCM جدایش آشکار گروه بسیار شور D، نزدیکی نسبی گروه‌های B و C و رفتار حدواسط نمونه‌هایی مانند S1، S2، S3، P1 و P3 را نشان دادند. مقایسه PCA و Clr-PCA نیز نشان داد که تفکیک نمونه‌ها تنها به مقدار املاح وابسته نیست، بلکه ترکیب نسبی یون‌ها، به‌ویژه تقابل مؤلفه‌های کربناته، سولفات و کلروره، در شکل‌گیری الگوهای هیدروشیمیایی نقش دارد.

نسبت‌های Ba/Cl ، Sr/Cl ، Li/Cl ، Br/Cl شواهد مکملی برای تفسیر منشأ و کنترل شوری و ناهمگنی ژئوشیمیایی فراهم کردند. نسبت‌های پایین این عناصر به کلر در گروه D با غلبه شدید کلراید و نقش واحدهای تبخیری سازگار است، درحالی‌که تغییرات آن‌ها در سایر نمونه‌ها بیشتر بازتاب تفاوت مسیرهای جریان، برهم‌کنش آب-سنگ و شرایط ژئوشیمیایی موضعی است. با این حال، تعیین سهم دقیق مؤلفه‌های عمقی، سازندی یا نفتی نیازمند پایش بلندمدت و داده‌های تکمیلی مانند ایزوتوپ‌های آب و سولفات، TPH، BTEX و سایر نشانگرهای آلی است.

قدردانی

از بنیاد ملی علم ایران (INSF) به‌دلیل حمایت مالی از بخشی از داده‌های مورد استفاده در این پژوهش، در قالب قرارداد شماره ۹۹۰۲۳۶۱۴، صمیمانه قدردانی می‌شود.

References

Aghazadeh, N., Mogaddam, A.A., 2011. Investigation of hydrochemical characteristics of groundwater in the Harzandat aquifer, Northwest of Iran. *Environmental Monitoring and Assessment* 176(1), 183–195. <https://doi.org/10.1007/s10661-010-1575-4>

در مجموع، آب‌های زیرزمینی منطقه رژیم هیدروشیمیایی یکنواختی ندارند. نمونه‌های S4، S5، P1، P2 و P4 عمدتاً کربناته‌اند، A1 و A2 تحت تأثیر شدید تبخیری‌ها و شوری قرار دارند و نمونه‌های S1، S2، S3، S6، S7 و P3 رفتار مختلط یا حدواسط نشان می‌دهند. این الگو، همراه با نزدیکی بیشتر نمونه‌ها به تعادل کلسیت و دولومیت و تحت‌اشباع بودن ژپیس، بیانگر کنترل هم‌زمان انحلال کربنات‌ها و تبخیری‌ها، تبادل یونی، اختلاط محدود و ناهمگنی مسیرهای جریان است.

محدودیت‌ها و پیامدهای مطالعه

اگرچه این پژوهش با تلفیق داده‌های هیدروشیمیایی، عناصر فرعی، نمایه‌های اشباع و روش‌های آماری چندمتغیره، اطلاعات پایه‌ای برای تفسیر فرآیندهای کنترل‌کننده شیمی آب در آبخوان‌های کارستی لرستان فراهم می‌کند، برخی محدودیت‌ها باید در نظر گرفته شوند. شرایط کوهستانی، پراکندگی منابع و دشواری دسترسی به برخی نقاط، گسترش یکنواخت شبکه نمونه‌برداری را محدود کرد؛ بنابراین، مجموعه داده موجود ممکن است تمام ناهمگنی مکانی و زمانی سامانه کارستی منطقه را پوشش ندهد. همچنین، دوره محدود نمونه‌برداری ممکن است تغییرات فصلی، تغذیه، اختلاط آب‌ها و واکنش‌های ژئوشیمیایی کند را به‌طور کامل نشان ندهد.

با وجود قابل‌قبول بودن خطای تعادل بار، عدم قطعیت‌های ناشی از نمونه‌برداری، نگهداری، اندازه‌گیری آزمایشگاهی و مقادیر نزدیک به حد تشخیص را نمی‌توان کاملاً حذف کرد. همچنین، نتایج HCA، FCM، PCA و Clr-PCA به انتخاب متغیرها، استانداردسازی داده‌ها، معیار فاصله، تعداد خوشه‌ها و تعداد نسبتاً محدود نمونه‌ها حساس‌اند؛ از این رو، این روش‌ها به‌عنوان شواهد مکمل در کنار نمودارهای هیدروشیمیایی، نسبت‌های یونی، نمایه‌های اشباع و شرایط زمین‌شناسی تفسیر شدند. برای کاهش عدم قطعیت‌ها، پایش بلندمدت منابع منتخب، نمونه‌برداری در دوره‌های تر و خشک و استفاده از داده‌های تکمیلی مانند ایزوتوپ‌های آب و سولفات، پارامترهای اکسایش-کاهش و نشانگرهای آلی احتمالی در مطالعات آینده پیشنهاد می‌شود.

نتیجه‌گیری

این پژوهش با هدف شناسایی فرآیندهای کنترل‌کننده شیمی آب و تفکیک رخساره‌های هیدروشیمیایی در آبخوان‌های کارستی غرب لرستان انجام Aitchison, J., 1988. *The Statistical Analysis of Compositional Data*. Chapman and Hall, London - New York 1986, XII, 416 pp., £ 25.00. <https://doi.org/10.1002/bimj.4710300705>
Alavi, M., 2004. Regional stratigraphy of the Zagros Fold-Thrust Belt of Iran and its pro-foreland evolution. *American Journal of Science* 304, 1–20. <https://doi.org/10.2475/ajs.304.1.1>
Alcalá, F.J., Custodio, E., 2008. Using the Cl/Br ratio as a tracer to identify the origin of salinity in aquifers in Spain and Portugal.

- Journal of Hydrology 359, 189–207. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2008.06.028>
- Alijani, F., Bayat, N., Nassery, H.R., Lorenz, G.D., Heine, F., Leybourne, M.I., 2025. Insights into groundwater hydrochemistry and origin of the hydrocarbon contaminated karst aquifers, SW Iran. *Journal of Hydrology: Regional Studies* 59, 102379. <https://doi.org/10.1016/j.ejrh.2025.102379>
- Alimoradi, S., Nassery, H.R., Alijani, F., Karimi, H., 2022. Comparison of physical, chemical and hydrogeological characteristics of karst springs in the western and eastern regions of Ilam Province, Iran. *Kharazmi Journal of Earth Sciences* 8(1), 1–27. (In Persian).
- Amiri, V., 2022. Hydrogeochemical assessment and identification of controlling factors of chemical composition of spring waters in Alashtar Plain, Lorestan Province. *Journal of Applied Researches in Geographical Sciences* 21, 271–289. <https://doi.org/10.52547/jgs.21.63.271>
- Amiri, V., Sohrabi, N., Altafi Dadgar, M., 2015. Evaluation of groundwater chemistry and its suitability for drinking and agricultural uses in the Lenjanat Plain, central Iran. *Environmental Earth Sciences* 74(7), 6163–6176. <https://doi.org/10.1007/s12665-015-4638-6>
- Appelo, C.A.J., Postma, D., 2005. *Geochemistry, Groundwater and Pollution*, 2nd edition. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781439833544>
- Arcuri, T., Brimhall, G., 2003. The chloride source for atacamite mineralization at the Radomiro Tomic porphyry copper deposit, northern Chile. *Economic Geology* 98, 1667–1681. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.98.8.1667>
- Barbecot, F., Marlin, C., Gibert, E., Dever, L., 2000. Hydrochemical and isotopic characterisation of the Bathonian and Bajocian coastal aquifer of the Caen area, northern France. *Applied Geochemistry* 15, 791–805. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(99\)00088-8](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(99)00088-8)
- Barzegar, R., Moghaddam, A.A., Tziritis, E., Fakhri, M.S., Soltani, S., 2017. Identification of hydrogeochemical processes and pollution sources of groundwater resources in the Marand Plain, northwest of Iran. *Environmental Earth Sciences* 76(7), 297. <https://doi.org/10.1007/s12665-017-6612-y>
- Bezdek, J.C., 1981. *Pattern Recognition with Fuzzy Objective Function Algorithms*. Plenum Press, New York. <https://doi.org/10.1007/978-1-4757-0450-1>
- Cartwright, I., Weaver, T.R., Fifield, L.K., 2006. Cl/Br ratios and environmental isotopes as indicators of recharge variability and groundwater flow: An example from the southeast Murray Basin, Australia. *Chemical Geology* 231, 38–56. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2005.12.009>
- D'Angeli, I.M., De Waele, J., Fiorucci, A., Vigna, B., Parise, M., 2021. Hydrogeology and geochemistry of the sulfur karst springs at Santa Cesarea Terme, Apulia, southern Italy. *Hydrogeology Journal* 29, 481–498. <https://doi.org/10.1007/s10040-020-02275-y>
- Dassi, L., 2011. Investigation by multivariate analysis of groundwater composition in a multilayer aquifer system from North Africa: A multi-tracer approach. *Applied Geochemistry* 26, 1386–1398. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.05.012>
- Daughney, C.J., Raiber, M., Moreau-Fournier, M., Morgenstern, U., van der Raaij, R., 2012. Use of hierarchical cluster analysis to assess the representativeness of a baseline groundwater quality monitoring network: Comparison of New Zealand's national and regional groundwater monitoring programs. *Hydrogeology Journal* 20, 185–200. <https://doi.org/10.1007/s10040-011-0786-2>
- Davis, S.N., Whittemore, D.O., Fabryka-Martin, J., 1998. Uses of chloride/bromide ratios in studies of potable water. *Ground Water* 36, 338–350. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.1998.tb01099.x>
- De Montety, V., Radakovitch, O., Vallet-Coulomb, C., Blavoux, B., Hermitte, D., Valles, V., 2008. Origin of groundwater salinity and hydrogeochemical processes in a confined coastal aquifer: Case of the Rhône delta, southern France. *Applied Geochemistry* 23, 2337–2349. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2008.03.011>
- Domenico, P.A., Schwartz, F.W., 1990. *Physical and Chemical Hydrogeology*. John Wiley and Sons, New York.
- Drever, J.I., 1988. *The Geochemistry of Natural Waters*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ.
- Drouiche, A., Reghais, A., Mohamed, A., Zahi, F., Galal, W.F., Alarifi, S.S., Mohammed, M.A.A., 2024. Groundwater quality assessment using revised classical diagrams and compositional data analysis (CoDA): Case study of Wadi Ranyah, Saudi Arabia. *Journal of King Saud University - Science* 36, 103463. <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2024.103463>
- Durov, S.A., 1948. Classification of natural waters and graphical representation of their composition. *Doklady Akademii Nauk SSSR* 59, 87–90.
- Fernández-Martínez, M., Margalef, O., Sayol, F., Asensio, D., Bagaria, G., Corbera, J., Sabater, F., Domene, X., Preece, C., 2019. Sea spray influences water chemical composition of Mediterranean semi-natural springs. *Catena* 173, 414–423. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2018.10.035>
- Fisher, R.S., Mullican III, W.F., 1997. Hydrochemical evolution of sodium-sulfate and sodium-chloride groundwater beneath the Northern Chihuahuan Desert, Trans-Pecos, Texas, USA. *Hydrogeology Journal* 5, 4–16. <https://doi.org/10.1007/s100400050102>
- Freeze, R.A., Cherry, J.A., 1979. *Groundwater*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs.
- Fu, C., Li, X., Ma, J., Liu, L., Gao, M., Bai, Z., 2018. A hydrochemistry and multi-isotopic study of groundwater origin and hydrochemical evolution in the middle reaches of the Kuye River basin. *Applied Geochemistry* 98, 82–93. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.08.030>
- Ghasemizadeh, R., Hellweger, F., Butscher, C., Padilla, I., Vesper, D., Field, M., Alshawabkeh, A., 2012. Review: Groundwater flow and transport modeling of karst aquifers, with particular reference to the North Coast Limestone aquifer system of Puerto Rico. *Hydrogeology Journal* 20, 1441–1461. <https://doi.org/10.1007/s10040-012-0897-4>
- Gibbs, R.J., 1970. Mechanisms controlling world water chemistry. *Science* 170, 1088–1090. <https://doi.org/10.1126/science.170.3962.1088>
- Goldscheider, N., Chen, Z., Auler, A.S., Bakalowicz, M., Broda, S., Drew, D., Hartmann, J., Jiang, G., Moosdorf, N., Stevanovic, Z., Veni, G., 2020. Global distribution of carbonate rocks and karst water resources. *Hydrogeology Journal* 28, 1661–1677. <https://doi.org/10.1007/s10040-020-02139-5>
- Gong, W., Zang, C., Ma, J., Sun, Y., Zhang, H., Xu, P., Jiang, M., 2025. Hydrochemical characteristics and controlling factors of deep karst groundwater in Huaibei Plain, Huaihe River Basin, China.

- Frontiers in Earth Science 13, 1552125. <https://doi.org/10.3389/feart.2025.1552125>
- Gu, X., Ma, T., Wu, Y., Wu, X., 2017. Hydrogeochemical characteristics of groundwater in the karst region, Southwest China. *Procedia Earth and Planetary Science* 17, 245–248. <https://doi.org/10.1016/j.proeps.2016.12.045>
- Güler, C., Thyne, G.D., 2004a. Hydrologic and geologic factors controlling surface and groundwater chemistry in Indian Wells-Owens Valley area, southeastern California, USA. *Journal of Hydrology* 285, 177–198. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2003.08.019>
- Güler, C., Thyne, G.D., 2004b. Delineation of hydrochemical facies distribution in a regional groundwater system by means of fuzzy c-means clustering. *Water Resources Research* 40(12), W12503. <https://doi.org/10.1029/2004WR003299>
- Hadipour Hafshejani, Z., Nassery, H.R., Alijani, F., Shomasi, A., 2015. The “fire well” phenomenon: Hydrogeochemistry of groundwater contaminated by hydrocarbons in Kuhdasht. *International Specialized Congress of Earth Sciences*. (In Persian)
- Hadipour Hafshejani, Z., Nassery, H.R., Alijani, F., 2018. The hydrogeochemical processes of Kuhdasht aquifer. *Hydrogeology* 3(1), 32–46. <https://doi.org/10.22034/hydro.2018.5508> (In Persian)
- Harkness, J.S., Darrah, T.H., Warner, N.R., Whyte, C.J., Moore, M.T., Millot, R., Kloppmann, W., Jackson, R.B., Vengosh, A., 2017. The geochemistry of naturally occurring methane and saline groundwater in an area of unconventional shale gas development. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 208, 302–334. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.03.039>
- Harkness, J.S., Swana, K., Eymold, W.K., Miller, J., Murray, R., Talma, S., Whyte, C.J., Moore, M.T., Maletic, E.L., Vengosh, A., Darrah, T.H., 2018. Pre-drill groundwater geochemistry in the Karoo Basin, South Africa. *Groundwater* 56, 187–203. <https://doi.org/10.1111/gwat.12635>
- Hem, J.D., 1985. Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water, 3rd edition. U.S. Geological Survey Water-Supply Paper 2254, Reston, VA. <https://doi.org/10.3133/wsp2254>
- Hose, L.D., Palmer, A.N., Palmer, M.V., Northup, D.E., Boston, P.J., DuChene, H.R., 2000. Microbiology and geochemistry in a hydrogen-sulphide-rich karst environment. *Chemical Geology* 169, 399–423. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(00\)00217-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00217-5)
- Hounslow, A.W., 1995. Water Quality Data: Analysis and Interpretation. CRC Press, Boca Raton.
- Jasik, M., Malek, S., Żelazny, M., 2017. Effect of water stage and tree stand composition on spatiotemporal differentiation of spring water chemistry draining Carpathian flysch slopes (Gorce Mts). *Science of the Total Environment* 599–600, 1630–1637. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.05.079>
- Kouchekzadeh, A., Zarei, M., 2017. Introducing hydrochemical diagnostic tools to differentiate sources of salinity, Southern Iran. *International Journal of Water* 11, 226–250. <https://doi.org/10.1504/IJW.2017.085880>
- Li, B., Wu, D., Yu, D., Li, C., Wang, J., Xing, L., Gao, S., Zhang, Z., Wang, M., Wang, Y., 2025. Comprehensive analysis of groundwater hydrochemistry and nitrate health risks in the Baiquan basin, Northern China. *PeerJ* 13, e19233. <https://doi.org/10.7717/peerj.19233>
- Li, C., Zhang, X., Gao, X., Li, C., Jiang, C., Liu, W., Lin, G., Zhang, X., Fang, J., Ma, L., 2022. Spatial and temporal evolution of groundwater chemistry of Baotu Karst Water System at Northern China. *Minerals* 12, 348. <https://doi.org/10.3390/min12030348>
- Lloyd, J.W., Heathcote, J.A., 1985. *Natural Inorganic Hydrochemistry in Relation to Groundwater: An Introduction*. Clarendon Press, Oxford.
- Mast, V.A., 1985. The use of ionic mixing curves in differentiating oil field brine from natural brine in a fresh water aquifer. *Ground Water Monitoring Review* 5(3), 65–69. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6592.1985.tb00931.x>
- Mehr News Agency, 2017. Fire flared from an agricultural water well: Drilling in Pol-e Dokhtar encountered gas. 12 August 2017. Available at: <https://www.mehrnews.com/news/4056665/> (accessed 30 July 2026). (In Persian)
- Moghimi, H., 2017. Application of factor and cluster analyses in the hydrogeochemical evaluation of the Qaemshahr Plain aquifer. *Kharazmi Journal of Earth Sciences* 3(1), 93–112. <https://doi.org/10.29252/gnf.3.1.93>. (In Persian)
- Nassery, H.R., 1991. Hydrogeology of karst springs in the Drodzan dam catchment area. M.Sc. thesis, Shiraz University, Shiraz, Iran. (In Persian)
- Nasirinia, F., 2021. Exploration of deep groundwater using surface geoelectrics and the Am-1 oil-well log in the buried karst aquifer of the Amiran anticline, south of Mamulan. M.Sc. thesis, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran. (In Persian)
- National Iranian Oil Company (NIOC), 2011. Geological map of Lorestan Province, scale 1:50,000. Exploration Directorate, Tehran, Iran. (In Persian)
- Nnorom, I.C., Ewuzie, U., Eze, S.O., 2019. Multivariate statistical approach and water quality assessment of natural springs and other drinking water sources in Southeastern Nigeria. *Heliyon* 5, e01123. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01123>
- Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., 2013. Description of input and examples for PHREEQC version 3: A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. U.S. Geological Survey Techniques and Methods 6-A43, 497 p. <https://doi.org/10.3133/tm6A43>
- Pazoki, A., Ghasemi, A.R., Mohammadi, M., Azizpour, A., 2018. Geochemical investigation of sulfurous springs in the Mamulan region. *Proceedings of the 1st National Conference on Water Resources and Environmental Engineering*, University of Lorestan, Khorramabad, Iran, pp. 1–6. (In Persian)
- Qu, S., Liang, X., Liao, F., Mao, H., Xiao, B., Duan, L., Shi, Z., Wang, G., Yu, R., 2023a. Geochemical fingerprint and spatial pattern of mine water quality in the Shaanxi-Inner Mongolia Coal Mine Base, Northwest China. *Science of the Total Environment* 854, 158812. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.158812>
- Qu, S., Duan, L., Mao, H., Wang, C., Liang, X., Luo, A., Huang, L., Yu, R., Miao, P., Zhao, Y., 2023b. Hydrochemical and isotopic fingerprints of groundwater origin and evolution in the Urangulan River Basin, Loess Plateau. *Science of the Total Environment* 866, 161377. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.161377>
- Rattray, G.W., 2015. Geochemical evolution of groundwater in the Mud Lake area, eastern Idaho, USA. *Environmental Earth Sciences* 73, 8251–8269. <https://doi.org/10.1007/s12665-014-3988-9>

- Rezaei, M., Zarasvandi, A., Azhdari, A., Heidari, M., 2021. Geology and hydrochemistry of brine springs in the Zagros Fold and Thrust Belt (ZFTB), Iran: A review on origin, environmental aspects, and economic potentials. *Applied Geochemistry* 130, 104985. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2021.104985>
- Richter, B.C., Kreitler, C.W., 1991. Identification of Sources of Ground-Water Salinization Using Geochemical Techniques. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Robert S. Kerr Environmental Research Laboratory.
- Rostami ZarinAbadi, A., Forghani Tehrani, G., Karami, G., 2014. Evaluation Characteristics Hydrochemical of Groundwater Romeshgan Plain, Lorestan, Iran. *Advanced Applied Geology* 4(3), 33–41.
- Sarikhani, R., Jamshidi, A., Ghasemi Dehnavi, A., 2021. Salinity, Chemistry, and Quality of Groundwater in Robat-Khorramabad Plain, West of Iran. *Journal of Engineering Geology* 14(5), 85–112. <https://doi.org/10.52547/jeg.14.5.85>.
- Schöeller, H., 1965. Hydrodynamique dans le karst. In: *Hydrologie des roches fissurées, Actes du Colloque de Dubrovnik, IAHS-UNESCO, Paris*, pp. 3–20.
- Singh, C.K., Kumar, A., Shashtri, S., Kumar, A., Kumar, P., Mallick, J., 2017. Multivariate statistical analysis and geochemical modeling for geochemical assessment of groundwater of Delhi, India. *Journal of Geochemical Exploration* 175, 59–71. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2017.01.001>
- Soleimani, B., Bahadori, A., 2015. The Miocene Gachsaran Formation evaporite cap rock, Zeloil oilfield, SW Iran. *Carbonates and Evaporites* 30, 287–306. <https://doi.org/10.1007/s13146-014-0219-0>
- Stiff, H.A., Jr., 1951. The interpretation of chemical water analysis by means of patterns. *Journal of Petroleum Technology* 3(10), 15–17. <https://doi.org/10.2118/951376-G>
- Tafazoli, M., Bagheri, R., Arjmand Sharif, M., Shojaei, M., 2025. Hydrochemical tracing and salinity origin of water resources based on combined diagrams in the Sabzevar Plain. *Kharazmi Journal of Earth Sciences* 11(1), 175–200. <https://doi.org/10.22034/KJES.2025.11.1.108001>. (In Persian).
- Taloor, A.K., Pir, R.A., Adimalla, N., Ali, S., Manhas, D.S., Roy, S., Singh, A.K., 2020. Spring water quality and discharge assessment in the Basantar watershed of Jammu Himalaya using geographic information system (GIS) and water quality index (WQI). *Groundwater for Sustainable Development* 10, 100364. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2020.100364>
- Tezheh, F., Bagheri Tirtashi, R., 2013. Geochemical evaluation of oil seeps in the Kuhdasht structure, Lorestan region. 32nd Meeting and First International Specialized Congress of Earth Sciences, Geological Survey of Iran, Tehran. (In Persian)
- U.S. Environmental Protection Agency, 2017. Low Stress (Low Flow) Purging and Sampling Procedure for the Collection of Groundwater Samples from Monitoring Wells. EQASOP-GW4, Revision No. 4. U.S. EPA Region 1, Quality Assurance Unit.
- Van Wirdum, G., 1991. Vegetation and Hydrology of Floating Rich-Fens. Ph.D. thesis, University of Amsterdam, Amsterdam, The Netherlands.
- Vengosh, A., Pankratov, I., 1998. Chloride/bromide and chloride/fluoride ratios of domestic sewage effluents and associated contaminated ground water. *Ground Water* 36, 815–824. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.1998.tb02200.x>
- Warner, N.R., Jackson, R.B., Darrah, T.H., Osborn, S.G., Down, A., Zhao, K., White, A., Vengosh, A., 2012. Geochemical evidence for possible natural migration of Marcellus Formation brine to shallow aquifers in Pennsylvania. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 109, 11961–11966. <https://doi.org/10.1073/pnas.1121181109>
- Xiao, J., Wang, L., Chai, N., Liu, T., Jin, Z., Rinklebe, J., 2021. Groundwater hydrochemistry, source identification and pollution assessment in intensive industrial areas, eastern Chinese Loess Plateau. *Environmental Pollution* 278, 116930. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116930>
- Yang, P., Luo, D., Hong, A., Ham, B., Xie, S., Ming, X., Wang, Z., Pang, Z., 2019. Hydrogeochemistry and geothermometry of the carbonate-evaporite aquifers controlled by deep-seated faults using major ions and environmental isotopes. *Journal of Hydrology* 579, 124116. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2019.124116>
- Zhu, G.F., Li, Z.Z., Su, Y.H., Ma, J.Z., Zhang, Y.Y., 2007. Hydrogeochemical and isotope evidence of groundwater evolution and recharge in Minqin Basin, Northwest China. *Journal of Hydrology* 333, 239–251. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2006.08.018>