



## Evaluation of the role of natural and anthropogenic factors in groundwater pollution in the Qazvin aquifer

Vahab Amiri <sup>1</sup>✉ | Nassim Sohrabi <sup>2</sup> | Seyed Mohammadali Moosavizadeh <sup>3</sup>

1. Corresponding author, Associate Professor of Hydrogeology, Department of Geology, Yazd University, Yazd, Iran.

E-mail: [v.amiri@yazd.ac.ir](mailto:v.amiri@yazd.ac.ir)

2. PhD of Hydrogeology, Yazd Regional Water Authority, Yazd, Iran. E-mail: [n.sohrabi1986@gmail.com](mailto:n.sohrabi1986@gmail.com)

3. Associate Professor of Sedimentology, Department of Geology, Yazd University, Yazd, Iran.

E-mail: [moosavizadeh@yazd.ac.ir](mailto:moosavizadeh@yazd.ac.ir)

| Article Info                             | ABSTRACT                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
|------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Article type:</b><br>Research Article | This study investigates the impact of natural and anthropogenic factors on the physicochemical composition of groundwater in the Qazvin aquifer. Based on the optimized Gibbs diagram, the concentration of samples at the end of the freshwater interaction path with silicate units result from geochemical evolution due to the dissolution of these geological units and an increase in the Na/(Na+Ca) ratio. The ion exchange mechanism was assessed using bivariate diagrams of Ca+Mg vs. SO <sub>4</sub> +HCO <sub>3</sub> and Schoeller's chloro-alkaline indices CAI-1 and CAI-2. The results indicate that in 68% of the samples, direct ion exchange, and in 32%, reverse ion exchange control the groundwater chemistry. The changes in Ca vs. SO <sub>4</sub> indicate that gypsum dissolution alone is not the source of these ions. These changes could be due to ion mobility and transport during pedogenic processes (sulfur biogeochemical cycle) and anthropogenic factors. The study also examined the role of factors such as agricultural input, atmospheric input, soil nitrogen, sewage input, manure input, chemical fertilizers, and the denitrification process in groundwater pollution using NO <sub>3</sub> /Na vs. Cl/Na and the NO <sub>3</sub> /Cl vs. Cl diagrams. The results reveal that agricultural and sewage inputs significantly impact the NO <sub>3</sub> and Cl content. Furthermore, in some locations, especially in the southeast of the aquifer, the denitrification process causes a decrease in NO <sub>3</sub> concentration. These findings can contribute to effective water resource management in this strategic aquifer by understanding the controlling mechanisms of physicochemical composition and identifying potential groundwater pollution sources. |
| <b>Article history:</b>                  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Received                                 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| 2024/10/26                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Received in revised                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| 2025/01/25                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Accepted                                 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| 2025/04/07                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Published                                |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| 2025/04/08                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Published online                         |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| 2026/03/21                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| <b>Keywords:</b>                         |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Groundwater,                             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Pollution,                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Denitrification,                         |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Wastewater,                              |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Qazvin Aquifer.                          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |

**Cite this article:** Amiri, Vahab., Sohrabi, Nassim., & Moosavizadeh, Seyed Mohammadali. (2026). Evaluation of the role of natural and anthropogenic factors in groundwater pollution in the Qazvin aquifer. *Applied Researches in Geographical Sciences*, 26 (80), 60-91. DOI: <http://dx.doi.org/10.61882/jgs.26.80.14>



© The Author(s). Publisher: Kharazmi University

DOI: <http://dx.doi.org/10.61882/jgs.26.80.14>



## Extended Abstract

### Introduction

Groundwater is a critical resource for drinking water, agriculture, and industrial activities worldwide. Changes in the quantity and quality of groundwater resources due to climate change and human activities have become a major concern globally. Groundwater quality is influenced by a complex interaction of natural and human factors. One of the most important natural factors is the geological composition of the aquifer and its surroundings, which can introduce minerals and various elements into the water. In addition to natural factors, anthropogenic factors such as the discharge of agricultural, domestic and industrial wastewater, and improper disposal of waste can also introduce pollutants such as heavy metals, nitrates, and organic pollutants into the groundwater and thus, cause a significant decrease in the quality of groundwater. In this study, an attempt has been made to identify the factors affecting the physicochemical changes of these strategic water resources of the country, which play a significant role in the food supply chain, by hydrogeochemical evaluation of groundwater resources in the Qazvin aquifer.

### Material and Methods

Examining the spatial-temporal changes in the chemical composition of groundwater at different depths can provide a proper understanding of the quality of groundwater. In this study, the monitoring network of groundwater chemistry with a suitable distribution was used. This information was collected between water years 201-2011 and 2022-2023. In this monitoring network with 117 monitoring points, the main physicochemical parameters including EC, TDS, pH, Na, K, Ca, Na, Mg, SO<sub>4</sub>, HCO<sub>3</sub>, and Cl have been measured. In addition to physicochemical variables, NO<sub>3</sub> concentration is also available in a smaller monitoring network for the water year 2021-2022. Information on NO<sub>3</sub> concentration and pH is available in 78 deep wells and 11 shallow wells. Another data set is NO<sub>3</sub> concentration along with pH, EC, BOD, COD, Na, Ca, and P in 112 samples collected in 2023 mainly from the deep parts of the aquifer. In addition to the mentioned data set prepared by Qazvin Regional Water Company, the data set consisting of 131 samples was also collected from the drinking water supply network. In this data set, NO<sub>3</sub>, EC, Na, and Cl concentrations have been measured in the water year 2021-2022.

### Results and Discussion

The optimized Gibbs diagram was employed to determine the role of natural factors such as water-rock interaction, evaporation, and precipitation in changing groundwater chemistry. Additionally, the variations in Ca vs. SO<sub>4</sub> and the relationship between Na and Cl were used to improve the results. The findings show that the samples are concentrated at the end of the freshwater interaction path with silicate rock units. The ion exchange mechanism was assessed using bivariate diagrams of Ca+Mg vs. SO<sub>4</sub>+HCO<sub>3</sub> and Schoeller's chloro-alkaline indices CAI-1 and CAI-2. The results indicate that in 68% of the samples, direct ion exchange, and in 32%, reverse ion



exchange control the groundwater chemistry. The study also examined the role of factors such as agricultural input, atmospheric input, soil nitrogen, sewage input, manure input, chemical fertilizers, and the denitrification process in groundwater pollution using  $\text{NO}_3/\text{Na}$  vs.  $\text{Cl}/\text{Na}$  and the  $\text{NO}_3/\text{Cl}$  vs.  $\text{Cl}$  diagrams. The results reveal that agricultural and sewage inputs have a significant impact on the  $\text{NO}_3$  and  $\text{Cl}$  content. Furthermore, in some locations, the denitrification process reduces  $\text{NO}_3$  concentrations.

## Conclusion

Investigating the mechanisms controlling the physicochemical composition of groundwater shows that the chemical composition of groundwater is influenced by natural and anthropogenic factors. The results show that ion exchange and water reactions with rock formations and sediments are among the key factors in changing the chemical composition of groundwater. Human activities, especially agriculture and sewage infiltration, have a significant role in the quality of groundwater and increase the concentration of  $\text{NO}_3$  and  $\text{Cl}$ . Evidence shows that various sources, including chemical fertilizers and domestic and industrial effluents, can cause groundwater pollution. Also, natural processes such as denitrification can play a role in reducing nitrate concentration. In case of access to detailed information about land use in this area, as well as information such as the type, volume, chemical composition of the pollutant and the activity time of the wastewater producing unit, along with the depth of sampling and the full physicochemical composition of groundwater resources, a comprehensive and more accurate hydrogeochemical assessment can be possible. These findings can contribute to effective water resource management in this strategic aquifer by understanding the controlling mechanisms of physicochemical composition and identifying potential groundwater pollution sources.



## ارزیابی نقش عوامل طبیعی و انسانی در آلودگی آب زیرزمینی در آبخوان قزوین

وهاب امیری<sup>۱</sup>، نسیم سهرابی<sup>۲</sup>، سیدمحمدعلی موسویزاده<sup>۳</sup>

۱. نویسنده مسئول، دانشیار هیدروژئولوژی، گروه زمین‌شناسی، دانشگاه یزد، یزد ایران. رایانامه: [v.amiri@yazd.ac.ir](mailto:v.amiri@yazd.ac.ir)

۲. دکترای هیدروژئولوژی، شرکت آب منطقه‌ای یزد، یزد ایران. رایانامه: [n.sohrabi1986@gmail.com](mailto:n.sohrabi1986@gmail.com)

۳. دانشیار رسوب‌شناسی، گروه زمین‌شناسی، دانشگاه یزد، یزد ایران. رایانامه: [moosavizadeh@yazd.ac.ir](mailto:moosavizadeh@yazd.ac.ir)

| اطلاعات مقاله                                            | چکیده                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
|----------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| نوع مقاله:                                               | این مطالعه تأثیر عوامل زمین‌شناسی و انسانی بر ترکیب فیزیکوشیمیایی آب‌های زیرزمینی آبخوان قزوین را مورد ارزیابی قرار داده است. بر اساس دیاگرام گیبس بهینه شده، تمرکز نمونه‌ها در انتهای مسیر بر همکنش آب شیرین با واحدهای سیلیکاته تکامل ژئوشیمیایی ناشی از انحلال این واحدهای زمین‌شناسی و افزایش نسبت $Na/(Na+Ca)$ است. مکانیسم تبادل کاتیونی در تغییر ترکیب شیمیایی آب زیرزمینی با استفاده از نمودار دو متغیره $Ca+Mg$ نسبت به $SO_4+HCO_3$ و شاخص‌های کلروآلکالین $CAI-1$ و $CAI-2$ مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد که در ۶۸ درصد از نمونه‌ها تبادل یونی مستقیم و در ۳۲ درصد نیز تبادل یونی معکوس ترکیب شیمیایی آب زیرزمینی را کنترل می‌کند. تغییرات $Ca$ در مقابل $SO_4$ بیانگر عدم تأثیرگذاری صرف انحلال ژپیس به‌عنوان منشأ یون‌های کلسیم و سولفات است. این تغییرات می‌تواند به دلیل تحرک و انتقال یون در خلال فرایندهای پدوژنیک (چرخه بیوژئوشیمیایی سولفور) و فعالیت‌های انسانی باشد. بررسی نقش عواملی همچون ورودی کشاورزی، ورودی اتمسفری، نیتروژن خاک، فاضلاب، کود دامی، کود شیمیایی و فرایند دنیتریفیکاسیون در آلودگی آب زیرزمینی با بهره‌گیری از نمودار $NO_3/Na$ در مقابل $Cl/Na$ و نسبت $NO_3/Cl$ در مقابل $Cl$ دنبال شد. نتایج نشان می‌دهد که ورودی‌های کشاورزی و فاضلاب دارای نقش مؤثرتری در تغییر محتوای $NO_3$ و $Cl$ نمونه‌های آب زیرزمینی هستند. علاوه بر این، در برخی موقعیت‌ها به‌ویژه جنوب شرقی آبخوان، فرایند دنیتریفیکاسیون موجب کاهش غلظت $NO_3$ می‌شود. نتایج این مطالعه می‌تواند با درک مکانیسم‌های کنترل‌کننده ترکیب فیزیکوشیمیایی و شناسایی عوامل محتمل آلاینده آب زیرزمینی به مدیریت مؤثر منابع آب در این آبخوان استراتژیک کمک کند. |
| تاریخ دریافت:                                            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| ۱۴۰۳/۰۸/۰۵                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| تاریخ بازنگری:                                           |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| ۱۴۰۳/۱۱/۰۶                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| تاریخ پذیرش:                                             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| ۱۴۰۴/۰۱/۱۸                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| تاریخ انتشار:                                            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| ۱۴۰۴/۰۱/۱۹                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| تاریخ انتشار آنلاین:                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| ۱۴۰۵/۰۱/۰۱                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| کلیدواژه‌ها:                                             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| آب زیرزمینی، آلودگی، دنیتریفیکاسیون، پساب، آبخوان قزوین. |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |

استناد: امیری، وهاب؛ سهرابی، نسیم؛ و موسویزاده، سیدمحمدعلی (۱۴۰۵). ارزیابی نقش عوامل طبیعی و انسانی در آلودگی آب زیرزمینی در آبخوان قزوین. تحقیقات کاربردی علوم جغرافیایی، ۲۶ (۸۰)، ۶۰-۹۱.

<http://dx.doi.org/10.61882/jgs.26.80.14>



© نویسندگان.

ناشر: دانشگاه خوارزمی تهران.

## مقدمه

آب زیرزمینی یک منبع حیاتی برای آب آشامیدنی، کشاورزی و فعالیتهای صنعتی در سراسر جهان است. اهمیت آن به ویژه در مناطق خشک و نیمه خشک مانند ایران با منابع آب سطحی محدود، بیشتر است. مطالعات اخیر نقش حیاتی آب زیرزمینی در حفظ جمعیت انسانی و اکوسیستمها را برجسته کرده و بر نیاز فوری به ارزیابیهای جامع کیفیت آب تأکید دارند (پاتل و همکاران<sup>۱</sup>، ۲۰۲۳). در سطح جهانی، آب زیرزمینی تقریباً ۳۰ درصد از منابع آب شیرین جهان را تشکیل می دهد و به عنوان منبع اصلی آب آشامیدنی برای بیش از دو میلیارد نفر شناخته می شود (اتحاد جهانی کیفیت آب<sup>۲</sup>، ۲۰۲۱). در سالهای اخیر وابستگی به آب زیرزمینی به دلیل خشکسالیهای مکرر و استفاده بیش از حد منابع آب سطحی افزایش یافته است. تغییر کمیت و کیفیت منابع آب زیرزمینی به دلیل تغییرات آب و هوایی و تنشهای انسانی به یک نگرانی بزرگ در سراسر جهان تبدیل شده است (امیری و همکاران<sup>۳</sup>، ۲۰۲۳).

کیفیت آب زیرزمینی تحت تأثیر تعامل پیچیده ای از عوامل طبیعی و انسانی قرار دارد. از مهمترین عوامل طبیعی می توان به ترکیب زمین شناسی آبخوان و اطراف آن اشاره کرد که می تواند مواد معدنی و عناصر مختلفی را به آب وارد کند. عوامل مختلفی در تغییر وضعیت هیدروژئوشیمیایی آبهای زیرزمینی دخالت دارند. انحلال بسیاری از کانی ها به ویژه کلسیت، دولومیت و ژپس می تواند به طور قابل توجهی شیمی اغلب آبهای زیرزمینی را با آزاد کردن یونهای کلسیم، منیزیم و سولفات در آب تغییر دهد (جای و همکاران<sup>۴</sup>، ۲۰۲۴). این فرآیند تحت تأثیر عواملی مانند pH، دما و حضور CO<sub>2</sub> است (رن و همکاران<sup>۵</sup>، ۲۰۲۱). واکنشهای تبادل کاتیونی بین آبهای زیرزمینی و خاک یا مواد سنگی اطراف می تواند منجر به تغییر در غلظت کاتیونهای اصلی مانند کلسیم، منیزیم، سدیم و پتاسیم شود (گومز هرناندز و ژو<sup>۶</sup>، ۲۰۲۱). علاوه بر عوامل طبیعی، عوامل انسانی مانند تخلیه پساب کشاورزی، خانگی و صنعتی، دفع نادرست زباله ها نیز با وارد کردن آلاینده هایی مانند فلزات سنگین، نیتратها و آلاینده های آلی به آبهای زیرزمینی کاهش قابل توجهی در کیفیت آب را موجب می شوند (ما و همکاران<sup>۷</sup>، ۲۰۲۳، لاپورث و همکاران<sup>۸</sup>، ۲۰۲۳). علاوه بر این، تغییرات اقلیمی به عنوان عاملی طبیعی ولی متأثر از محرکهای انسانی چالشهای حفظ کیفیت و دسترسی به آب زیرزمینی را تشدید می کند. رویدادهای شدید آب و هوایی مانند سیل و خشکسالی می توانند با انتقال آلاینده ها، کاهش بیشتر منابع آب سطحی و زیرزمینی را به دنبال داشته باشند (هونگ و همکاران<sup>۹</sup>، ۲۰۱۶). افزایش دما و تغییر الگوهای بارش در اغلب مواقع موجب کاهش نرخ تغذیه آب زیرزمینی و افزایش تبخیر می شود که این خود منجر به کاهش ذخایر آب زیرزمینی، افزایش غلظت نمکها و افزایش عمق دسترسی به آب زیرزمینی به ویژه در مناطق خشک و نیمه خشک می شود (کتاتا و همکاران<sup>۱۰</sup>، ۲۰۱۱، گرسی و همکاران<sup>۱۱</sup>، ۲۰۰۷، یورگنسن و همکاران<sup>۱۲</sup>، ۲۰۰۸، سانچزویلا و همکاران<sup>۱۳</sup>، ۲۰۱۵، ژائو و همکاران<sup>۱۴</sup>، ۲۰۲۰). با حفظ نیاز آبی و حتی افزایش مستمر آن در گذر زمان، این به معنای برداشت آب از لایه های عمیق تر و عموماً شورتر آبخوان می شود. در نهایت علاوه بر از دست رفتن ذخایر استراتژیک و استاتیک آبخوانها می توان شاهد افزایش فرونشست و آسیب به سازه ها، شور شدن زمین، کاهش حاصلخیزی خاک و در نهایت آغاز مهاجرت ساکنین منطقه و مشاغل آب محور بود (میسستر و همکاران<sup>۱۵</sup>، ۲۰۲۳).

<sup>1</sup> Patel et al<sup>2</sup> World Water Quality Alliance<sup>3</sup> Amiri et al<sup>4</sup> Gai et al<sup>5</sup> Ren et al<sup>6</sup> Gómez-Hernández and Xu<sup>7</sup> Ma et al<sup>8</sup> Lapworth et al<sup>9</sup> Hong et al<sup>10</sup> Ketata et al<sup>11</sup> Grassi et al<sup>12</sup> Jorgensen et al<sup>13</sup> Sanchez-Vila et al<sup>14</sup> Gao et al<sup>15</sup> Missstear et al

شناسایی منابع آلاینده و ارزیابی نقش آنها در آلودگی آب‌های زیرزمینی توسط روش‌های مختلفی دنبال می‌شود. روش‌های تجزیه و تحلیل آماری و چندمتغیره مانند تجزیه و تحلیل مؤلفه‌های اصلی<sup>۱۶</sup> (PCA) و تجزیه و تحلیل خوشه‌ای<sup>۱۷</sup> (CA) می‌توانند با تجزیه و تحلیل داده‌های شیمیایی از چندین نقطه نمونه‌برداری به شناسایی الگوها و منابع آلودگی آب‌های زیرزمینی کمک کنند (رن و همکاران، ۲۰۲۱). ایزوتوپ‌های پایدار هیدروژن و اکسیژن، و همچنین ایزوتوپ‌های رادیواکتیو مانند تریتوم، می‌توانند برای ردیابی منشأ و سن آب‌های زیرزمینی استفاده شوند و به شناسایی منابع آلودگی کمک کنند (سانچزویلا و همکاران، ۲۰۱۵). روش‌های ژئوفیزیکی مانند توموگرافی مقاومتی الکتریکی<sup>۱۸</sup> (ERT) و رادار نفوذی زمین<sup>۱۹</sup> (GPR) می‌توانند برای نقشه‌برداری از ویژگی‌های زیرسطحی و شناسایی توده‌های آلودگی استفاده شوند (ما و همکاران، ۲۰۲۳). علاوه بر این، امروزه الگوریتم‌های پیشرفته یادگیری ماشین می‌توانند مجموعه داده‌های بزرگ را برای شناسایی منابع آلودگی ناشناخته و تخمین پارامترهای آبخوان، حتی با داده‌های ناقص، تجزیه و تحلیل کنند (کونتس و همکاران، ۲۰۲۲، ژبونگ و همکاران، ۲۰۲۲).

ارزیابی کیفیت آب زیرزمینی برای حفظ سلامت عمومی و اطمینان از منابع آب پایدار حیاتی است. با درک عوامل طبیعی و انسانی که بر کیفیت آب زیرزمینی تأثیر می‌گذارند و فشارهای اضافی ناشی از تغییرات اقلیمی و بهره‌برداری بیش از حد، می‌توان استراتژی‌های مؤثری برای حفاظت از این منبع حیاتی را توسعه داد. در این مطالعه سعی شده است با ارزیابی هیدروژئوشیمیایی منابع آب زیرزمینی در آبخوان قزوین، عوامل مؤثر بر تغییرات فیزیکوشیمیایی این منابع آبی استراتژیک کشور که نقش قابل توجهی در زنجیره تأمین مواد غذایی دارد؛ شناسایی شود. نتایج این مطالعه می‌تواند به درک دقیق‌تری از وضعیت کیفیت آب زیرزمینی منجر شود و به اتخاذ سیاست‌های مناسب و اعمال شیوه‌های مدیریتی بهینه کمک کند.

## مواد و روش‌ها

### معرفی منطقه مورد مطالعه

آبخوان قزوین با مساحتی در حدود ۳۹۸۰ کیلومتر مربع در دشتی به وسعت تقریبی ۵۰۵۹ کیلومتر مربع واقع شده است شکل (۱). منطقه مطالعاتی بخش بسیار مهمی از حوضه آبریز قزوین بوده که از نظر بهره‌برداری منابع آب زیرزمینی به عنوان ممنوعه طبقه‌بندی شده است. این حوضه دارای ارتفاعاتی در بخش‌های شمالی، جنوبی و غربی بوده و شبکه‌ای از جریان‌ات سطحی متراکم، آب حاصل از بارندگی‌ها به عنوان مهمترین منبع تغذیه‌کننده منابع آب زیرزمینی را به محدوده دشت و آبخوان قزوین منتقل می‌کنند. علاوه بر این، محدوده آبخوان قزوین در غرب با آبخوان ابهر، در شرق با آبخوان هشتگرد و در جنوب نیز با آبخوان اشتهارد در ارتباط است. جریان عمومی آب زیرزمینی تمایل دارد به سمت بخش‌های جنوب و جنوب شرقی حرکت کند. این محدوده، خود بخشی از حوضه زهکشی درجه ۳ با نام رودخانه شور بوده که در نهایت به حوضه زهکشی درجه ۲ دریاچه نمک تخلیه می‌شود.

به‌عنوان یکی از مهم‌ترین آبخوان‌های ایران از نظر وسعت و توان تأمین آب، آبخوان قزوین بین ۴۹ درجه ۱۰ دقیقه تا ۵۰ درجه و ۴۰ دقیقه طول شرقی و ۳۵ درجه ۲۰ دقیقه تا ۳۶ درجه و ۲۰ دقیقه عرض جغرافیایی شمالی قرار دارد. با توجه به تراز آب زیرزمینی و صرف‌نظر از ترکیب فیزیکوشیمیایی آب زیرزمینی، ضخامت اشباع آبخوان متغیر بوده و بین ۳ تا بیش از ۲۷۰ متر تغییر می‌کند. آب‌های زیرزمینی از شمال و شمال غرب به سمت جنوب جریان دارد. به دلیل بهره‌برداری بیش از حد آب زیرزمینی، این آبخوان با چالش‌های مهمی مواجه است. سطح ایستابی در ۲۵ سال اخیر با کاهش قابل توجهی مواجه بوده است به گونه‌ای که متوسط کسری سالانه و کسری تجمعی حجم مخزن به ترتیب در حدود ۳۰۲/۷۵ و ۷۵۶۸/۷۱

<sup>16</sup> Principal Component Analysis

<sup>17</sup> Cluster Analysis

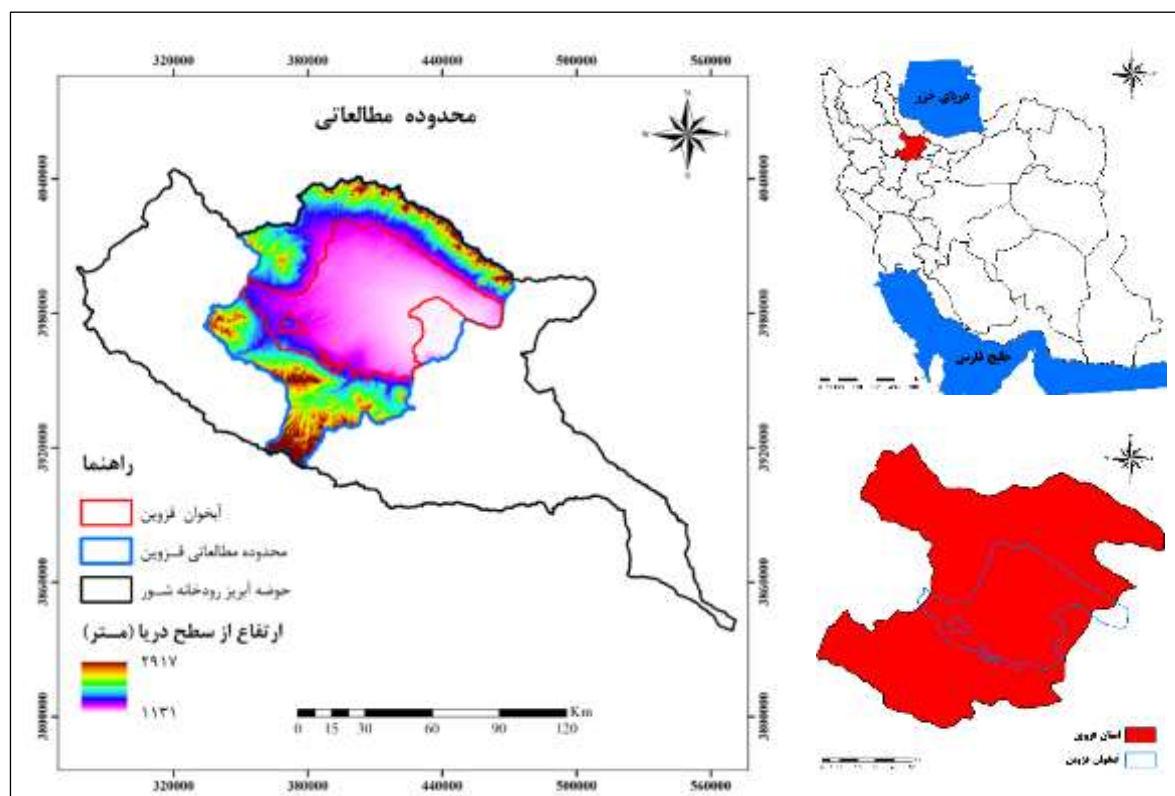
<sup>18</sup> Electrical resistivity tomography

<sup>19</sup> Ground-penetrating radar

<sup>20</sup> Kontos et al

<sup>21</sup> Xiong et al

میلیون مترمکعب است. در همین بازه زمانی، میانگین افت سالانه و افت تجمعی تراز آب زیرزمینی به ترتیب نزدیک به ۱/۲۸ و ۳۱/۹۲ متر است (شرکت سهامی آب منطقه‌ای قزوین، ۱۴۰۳).



شکل (۱). موقعیت جغرافیایی محدوده آبخوان قزوین

#### وضعیت زمین‌شناسی

حوضه آبریز دشت قزوین از نظر تقسیمات زمین‌شناسی ایران بین دو زیربخش البرز مرکزی در شمال و کمربند ارومیه‌دختر در جنوب قرار می‌گیرد. قزوین، در دامنه رشته‌کوه البرز قرار گرفته است و دارای تاریخچه زمین‌شناسی پیچیده‌ای است که طی میلیون‌ها سال توسط فرآیندهای مختلف تکتونیکی شکل گرفته است (علوی<sup>22</sup> ۱۹۹۶). در محدوده قزوین ساختارهای زمین‌شناسی متنوعی مربوط به دوره‌های مختلف زمانی وجود دارد. سنگ‌های پرکامبرین از قدیمی‌ترین سنگ‌های این منطقه هستند که از سنگ‌های دگرگونی مانند گنیس و شیست تشکیل شده‌اند. علاوه بر این، از نظر چینه‌شناسی نیز سازندهای پرکامبرین شامل دولومیت زیرین، شیل‌های چپقلو و همین‌طور دولومیت فوقانی است که در شرق (اطراف آبیک) و غرب حوضه رخنمون دارند. سنگ‌های رسوبی پالئوزوئیک شامل آهک‌ها، ماسه‌سنگ‌ها و شیل‌ها هستند. سازندهای این دوران شامل تشکیلات مختلفی مانند ماسه‌سنگی لالون، دولومیت و شیل‌های میلا در غرب، گدازه‌ها، ماسه‌سنگ‌ها و کوارتزیت و شیل در شرق، کنگلومرا و کوارتزیت در شمال و آهک‌های مارنی روته است که عموماً از نظر هیدروژئولوژیکی اهمیت چندانی ندارند. سنگ‌های رسوبی مزوزوئیک شامل آهک شیلی، دولومیت و آهک دولومیتی در جنوب شرق، ماسه‌سنگ، شیل و سازند رسی شمشک، آهک‌های چرت و سیلیس‌دار لار، آهک‌های مارنی و ماسه‌ای مارن‌دار دلیچای و آهک‌های تیزکوه در شرق منطقه است. سنگ‌های رسوبی و آتشفشانی سنوزوئیک شامل عمدتاً شامل رسوبات آتشفشانی و آذرآواری سازند کرج است. آهک با میان لایه‌های مارنی سازند قم در حاشیه غربی منطقه، لایه‌های ضخیم ژپس و نمک سازند قرمز بالایی و کنگلومراهای

<sup>22</sup> Alavi

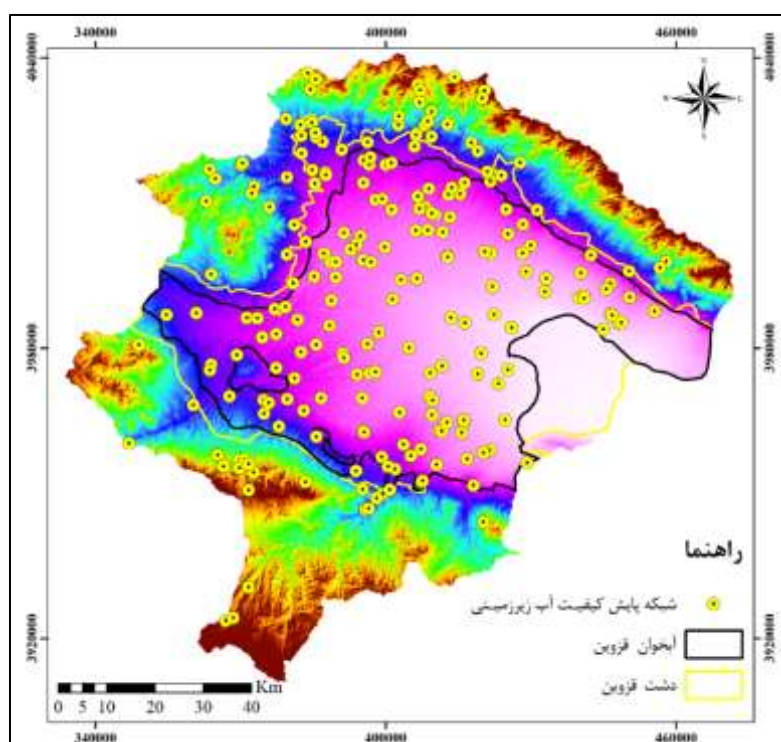
حاوی مارن و ماسه سنگ هزاردره در شمال و جنوب غرب منطقه دیده می‌شوند (سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور، ۱۳۸۱) (شکل ۵۱).

رسوبات عهدحاضر (کواترنری) بخش گسترده‌ای از دشت قزوین را پوشانده و شامل کنگلومرای سخت نشده، پادگانه‌ها و مخروط‌افکنه‌های قدیمی در دامنه ارتفاعات با دانه‌بندی متنوع و جورشدگی ضعیف و پادگانه‌ها و مخروط‌افکنه‌های جوان در مناطق کم‌ارتفاع‌تر هستند. رسوبات کواترنری جوان شامل رسوبات سخت نشده قلوه‌سنگ‌دار با دانه‌بندی بسیار متنوع و جورشدگی بسیار ضعیف هستند. علاوه بر این، کفه‌های سیلتی و رسی در جنوب شرقی دشت در مجاورت کویر و کفه‌های نمکی کویری در شرق نیز گسترده شده‌اند. نفوذپذیری رسوبات کواترنری در محل ورود رودخانه‌ها به دشت و جریان آن در بخش‌های مختلف منطقه بیش‌تر بوده و این به دلیل جورشدگی بیش‌تر و خروج ذرات ریز از منطقه است؛ بنابراین، انتظار می‌رود رسوبات مخروط‌افکنه‌ای واقع در ارتفاعات شمالی از آبیگ تا کوهین و مخروط‌افکنه‌های ابهرود، خررود و عرب‌رود نفوذپذیری بالایی داشته باشند. بدیهی است که کفه‌های سیلتی و رسی در بخش‌های جنوبی دشت دارای کم‌ترین نفوذپذیری هستند (طوس‌آب، ۱۳۸۹).

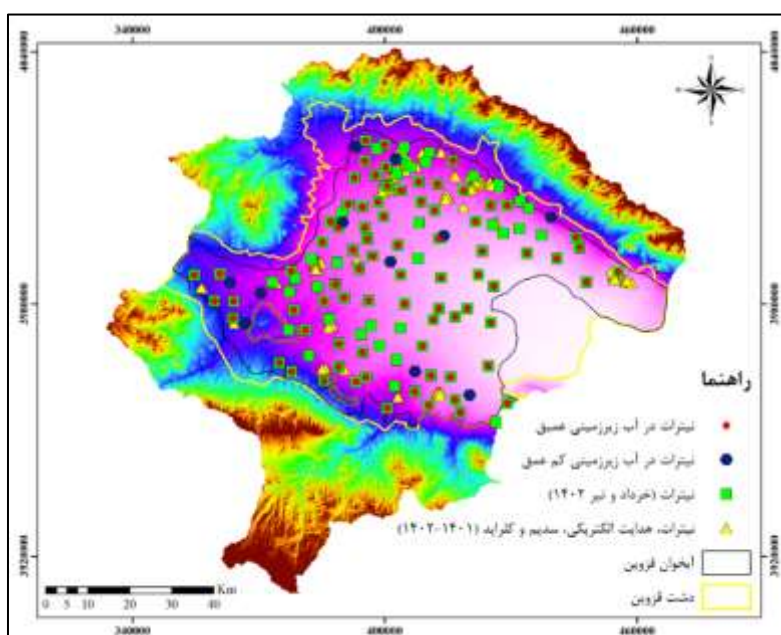
#### شبکه پایش پارامترهای فیزیکوشیمیایی آب زیرزمینی

در این مطالعه، نمونه‌های آب زیرزمینی در بازه زمانی سال‌های آبی ۹۰-۹۱ تا ۱۴۰۱-۱۴۰۲ از شبکه پایش تغییرات ترکیبات فیزیکوشیمیایی آب زیرزمینی گردآوری شده است. شبکه پایش در کامل‌ترین و محدودترین توزیع خود به ترتیب دارای ۱۶۹ و ۱۱۳ نقطه نمونه‌برداری است. تعداد ۱۱۷ نقطه پایشی با پارامترهای فیزیکوشیمیایی اصلی شامل EC، TDS، pH، Na، Ca، K، Mg، SO<sub>4</sub>، HCO<sub>3</sub> و Cl برای تفسیر انتخاب شده است. موقعیت‌های نمونه‌برداری با هدف بررسی تغییرات متغیرهای فیزیکوشیمیایی آب زیرزمینی در شکل (۲) نمایش داده شده است. لازم به ذکر است که نمونه‌برداری از برخی از نقاط به صورت ماهانه و در کل دوره آماری انجام شده است. با این‌وجود، جهت بررسی داده‌هایی از یک فصل معین در کل محدوده مطالعاتی در بازه زمانی ۱۳ ساله، در هر موقعیت یک نمونه در انتهای فصل تر مد نظر قرار گرفته است. علاوه بر متغیرهای فیزیکوشیمیایی، غلظت نیترات آب زیرزمینی برای سال آبی ۱۴۰۱ - ۱۴۰۲ نیز در اختیار قرار دارد (شکل ۳). همچنین، اطلاعات غلظت نیترات و pH در ۷۸ چاه عمیق و ۱۱ چاه کم‌عمق و غلظت نیترات به همراه pH، EC، BOD، COD، Ca، Na و P در ۱۱۲ نمونه که در خرداد و تیر ماه ۱۴۰۲ و عمدتاً از بخش‌های عمیق آبخوان تهیه شده است؛ در اختیار قرار دارد. علاوه بر دسته داده‌های ذکر شده که توسط شرکت آب منطقه‌ای قزوین تهیه شده است، دسته داده متشکل از ۱۳۱ نمونه نیز از شبکه تأمین آب شرب این محدوده و توسط شرکت آب و فاضلاب قزوین گردآوری شده که غلظت NO<sub>3</sub>، EC، Na و Cl در بازه زمانی ۱۴۰۰-۱۴۰۱ در اختیار قرار دارد.

با توجه به تغییر شاخص ترکیب شیمیایی آب در اعماق مختلف آبخوان قزوین در برخی محدوده‌ها، بررسی هیدروژئوشیمیایی با استفاده از داده‌های کافی می‌تواند به درک بهتر شرایط حاکم بر این‌گونه نقاط کمک کند. نسبت‌های یونی نیترات و کلراید نقش مؤثری در بحث هیدروژئوشیمیایی دارند که در دسته داده تهیه شده توسط آبفای استان (متشکل از ۱۳۱ نمونه) می‌توان تحلیل ابتدایی از نقش عوامل آلاینده آبخوان با تأکید بر شوری و نیترات را ارائه کرد.



شکل (۲). شبکه پایش ترکیب فیزیکوشیمیایی آب زیرزمینی



شکل (۳). شبکه‌های اندازه‌گیری نیترات در آب زیرزمینی

### گردآوری و آنالیز نمونه‌ها

نمونه‌برداری آب زیرزمینی و آنالیز نمونه‌ها بر اساس پروتکل‌های استاندارد همچون [ISO](#)<sup>23</sup> (۱۹۹۳) و [APHA](#)<sup>24</sup> (۱۹۸۵) انجام شده است. نمونه‌های آب زیرزمینی پس از چندین دقیقه (با توجه به عمق آب، توان پمپ و ذخیره چاه)، برداشت شده

<sup>23</sup> International Organization for Standardization

<sup>24</sup> American Public Health Association

است تا از نمونه برداری از آب های راکد جلوگیری شود. در هر محل، دو نمونه تهیه شده است. یکی از نمونه ها برای آنالیز کاتیون ها استفاده شده است که در آن، نمونه با استفاده از اسید نیتریک خالص اسیدی شده و به pH کمتر یا مساوی ۲ رسیده است. یک نمونه غیراسیدی نیز برای آنالیز آنیون ها مورد استفاده قرار گرفته است. برای پارامترهای EC، TDS و pH با مولتی متر قابل حمل، Na، K و Mg با جذب اتمی و اسپکترومتری، Ca،  $\text{HCO}_3$  و Cl با تیتراسیون،  $\text{SO}_4$  و  $\text{NO}_3$  با اسپکتروفتومتر اندازه گیری شده است. توضیحات تکمیلی در مورد این روش ها در [روی](#)<sup>۲۵</sup> (۲۰۱۱)، [چیرلا و همکاران](#)<sup>۲۶</sup> (۲۰۱۱)، [حاجیانو و پاپاستوپولوس](#)<sup>۲۷</sup> (۱۹۷۰) و [یاداتا](#)<sup>۲۸</sup> (۲۰۱۴) ارائه شده است.

### روش های تحلیل داده ها

غلظت یون های محلول در آب زیرزمینی عمدتاً توسط سنگ شناسی (جنس و ترکیب شیمیایی)، واکنش های ژئوشیمیایی و قابلیت انحلال تشکیلات زمین شناسی کنترل می شود. منابع این یون های محلول را می توان به روش های مختلف بررسی کرد که یکی از کارآمدترین آنها، نمایش موقعیت نمونه ها بر اساس تغییرات مقدار  $\text{Na}/(\text{Na}+\text{Ca})$  نسبت به TDS آن است که تحت عنوان نمودار گیبس<sup>۲۹</sup> شناخته می شود ([گیبس](#)، ۱۹۷۰). علیرغم اینکه این نمودار می تواند موقعیت نمونه ها نسبت به سه عامل اصلی اثرگذار بر ترکیب شیمیایی آب زیرزمینی شامل، برهمکنش آب با سنگ<sup>۳۰</sup>، بارش<sup>۳۱</sup> و تبخیر و تبلور<sup>۳۲</sup> را نمایش دهد، تعیین دقیقتر مکانیسم های ژئوشیمیایی امکان پذیر نیست. [ماراندی و شاند](#)<sup>۳۳</sup> (۲۰۱۸) با ارائه دقیق تر مکانیسم های دخیل در سه عضو انتهایی<sup>۳۴</sup> دیاگرام گیبس، راه را برای تحلیل وضعیت هیدروژئوشیمیایی منابع آب زیرزمینی هموار کردند. بنابراین در این مطالعه سعی شده است ابتدا نقش عوامل ذکر شده در تغییر ترکیب فیزیکی شیمیایی آب زیرزمینی با استفاده از نمودارهای گیبس کلاسیک و بهینه شده مورد ارزیابی قرار گیرد.

علاوه بر این، تبادل یونی<sup>۳۵</sup> نیز یک از فرایندهای تغییر دهنده ترکیب شیمیایی آب زیرزمینی در این محدوده است. تبادل یونی یکی از مهمترین مکانیسم های کنترل کننده ترکیب شیمیایی در بسیاری از منابع آب زیرزمینی است و به جایگزینی یون های جذب شده بر روی سطح ذرات جامد خاک توسط یون های موجود در آب زیرزمینی گفته می شود ([تاد](#)<sup>۳۶</sup>، ۱۹۸۰). یکی از ترکیبات و نسبت های یونی که می تواند ابزار قابل اعتمادی در تعیین نقش تبادل یونی در کنترل ترکیب شیمیایی آب زیرزمینی باشد، بررسی غلظت  $\text{Ca}+\text{Mg}$  نسبت به  $\text{SO}_4+\text{HCO}_3$  است ([ژانگ و همکاران](#)<sup>۳۷</sup>، ۲۰۲۱). بر این اساس، چنانچه افزایش مقدار  $\text{Ca}+\text{Mg}$  نسبت به  $\text{SO}_4+\text{HCO}_3$  می تواند بیشتر بودن سهم تبادل یونی معکوس<sup>۳۸</sup> نسبت به تبادل یونی مستقیم<sup>۳۹</sup> را نشان دهد. در مقابل، در صورتیکه مقدار  $\text{SO}_4+\text{HCO}_3$  نسبت به مقدار  $\text{Ca}+\text{Mg}$  افزایش یابد، تبادل یونی مستقیم دارای نقش پررنگ تری است.

شاخص های کلروآلکالین<sup>۴۰</sup>  $\text{CAI-1}=(\text{Cl}-(\text{Na}+\text{K}))/\text{Cl}$  و  $\text{CAI-II}=(\text{Cl}-(\text{Na}+\text{K}))/(\text{HCO}_3+\text{SO}_4+\text{NO}_3)$  ارائه شده توسط [شولر](#)<sup>۴۱</sup> (۱۹۶۵) برای تأیید نوع فرایند تبادل کاتیونی مورد استفاده قرار می گیرد ([سوبرامانی و همکاران](#)<sup>۴۲</sup>، ۲۰۰۹). بر

<sup>25</sup> Roy

<sup>26</sup> Chirila et al

<sup>27</sup> Hadjiioannou and Papastathopoulos

<sup>28</sup> Yadata et al

<sup>29</sup> Gibbs

<sup>30</sup> Rock dominance

<sup>31</sup> Precipitation

<sup>32</sup> Evaporation-Crystallization

<sup>33</sup> Marandi and Shand

<sup>34</sup> End-member

<sup>35</sup> Ion exchange

<sup>36</sup> Todd

<sup>37</sup> Zhang et al

<sup>38</sup> Reverse ion exchange

<sup>39</sup> Direct ion exchange

<sup>40</sup> Chloro alkaline index

<sup>41</sup> Schoeller

<sup>42</sup> Subramani et al

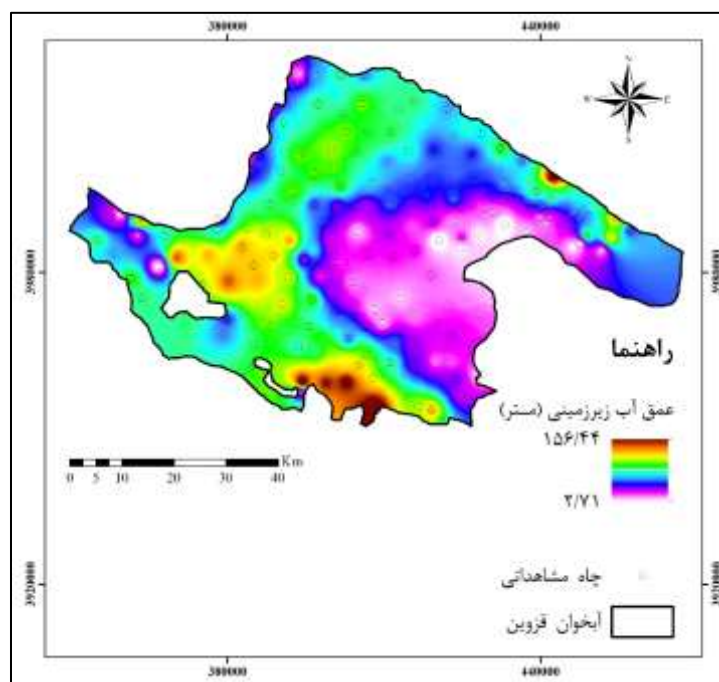
این اساس، چنانچه مقدار این دو اندیس کمتر از صفر باشد بیانگر عملکرد تبادل کاتیونی مستقیم است. در مقابل، مقادیر مثبت این اندیس‌ها بر حاکم بودن تبادل یونی معکوس دلالت دارد (لیو و همکاران<sup>۴۳</sup>، ۲۰۲۱).

در بخشی از مطالعه سعی شده است از نسبت‌های یونی مختلفی مانند نسبت‌های  $\text{NO}_3/\text{Na}$  در برابر  $\text{Cl}/\text{Na}$  و  $\text{NO}_3/\text{Cl}$  در برابر  $\text{Cl}$  برای ارزیابی پتانسیل آلودگی آب زیرزمینی توسط برخی از مهمترین آلاینده‌های انسانی مانند فعالیت‌های کشاورزی و فاضلاب استفاده شود. علاوه بر این، شناسایی منابع احتمالی نیترات بر اساس نسبت‌های متفاوت  $\text{NO}_3/\text{Cl}$  در برابر  $\text{Cl}$  مورد توجه قرار گرفته است. پساب تصفیه نشده یا کود دامی می‌تواند دارای نسبت کم  $\text{NO}_3/\text{Cl}$  و مقادیر  $\text{Cl}$  زیاد باشد. در مقابل، کودهای شیمیایی دارای  $\text{NO}_3/\text{Cl}$  بیشتر و  $\text{Cl}$  کم هستند (ژیا و همکاران<sup>۴۴</sup>، ۲۰۱۷). بررسی‌ها نشان می‌دهد که مقادیر کم  $\text{NO}_3/\text{Cl}$  نشان‌دهنده شوری زیاد نمونه‌ها و مقادیر زیاد این نسبت بیانگر نقش آلاینده‌های انسانی است (اگبی و همکاران<sup>۴۵</sup>، ۲۰۲۰).  $\text{NO}_3/\text{Cl}$  بیش‌تر و کم‌تر از ۱ به ترتیب برای تأثیرگذاری فعالیت‌های کشاورزی و پساب و کودها در نظر گرفته می‌شود (لی و همکاران<sup>۴۶</sup>، ۲۰۲۲). شکل (۱۲). با این حال، چنانچه مقدار  $\text{NO}_3$  زیاد باشد ولی نسبت  $\text{NO}_3/\text{Cl}$  چندان زیاد نباشد (نزدیک به ۱) نمی‌توان منشأ نیترات را به درستی تفکیک کرد (لینهوف<sup>۴۷</sup>، ۲۰۲۲). بنابراین، در اطراف خط  $\text{NO}_3/\text{Cl}$  برابر ۱ باید محدوده‌های اختلاطی را در نظر گرفت.

## نتایج و بحث

### عمق آب زیرزمینی

آخرین تغییرات عمق آب زیرزمینی در آبخوان قزوین بر اساس اطلاعات ثبت شده در خرداد ۱۴۰۲ (انتهای فصل تر ۱۴۰۱-۱۴۰۲) بررسی شده است شکل (۴). نتایج نشان می‌دهد که کمینه و بیشینه عمق آب زیرزمینی بین ۲/۷ و ۱۵۶/۴ متر تغییر می‌کند. کم‌ترین عمق را می‌توان در بخش‌های انتهایی (پایین دست جریان) و در نزدیکی مرز استان البرز مشاهده کرد.



شکل (۴). عمق آب زیرزمینی در پایان فصل تر سال آبی ۱۴۰۱-۱۴۰۲ (اردیبهشت ۱۴۰۲)

<sup>43</sup> Liu et al

<sup>44</sup> Xia et al

<sup>45</sup> Egbi et al

<sup>46</sup> Li et al

<sup>47</sup> Linhoff

در این منطقه عموماً واحدهای زمین‌شناسی کم‌تراوا گسترده شده‌اند که ضمن جریان کمتر آب، کیفیت پایین‌تری دارد (طوس‌آب، ۱۳۸۹، شرکت سهامی آب منطقه‌ای قزوین، ۱۴۰۳). این کاهش کیفیت می‌تواند به دلیل ماهیت سازندهای حاوی آب و همین‌طور واقع شدن در انتهای مسیر تکامل هیدروژئوشیمیایی باشد. در مقابل، در مناطق غربی، جنوب غربی و شمالی آب زیرزمینی در اعماق بیشتری قرار دارد. این می‌تواند ناشی از تراکم بالای زمین‌های کشاورزی و پمپاژ بالای آب از آبخوان به واسطه توان بالای آبخوان در تأمین آب (افزایش ضخامت و تراوایی) باشد. اینگونه مناطق از این جهت حائز اهمیت هستند که بطور کلی، آبیاری با استفاده از آب‌های زیرزمینی سطح ایستابی و به تبع آن، تغذیه عمودی را کاهش می‌دهد (اسکانلون و همکاران<sup>۴۸</sup>، ۲۰۰۶).

#### مکانیسم‌های کنترل‌کننده ترکیب فیزیکوشیمیایی آب زیرزمینی

بررسی تغییرات مکانی- زمانی ترکیب شیمیایی آب زیرزمینی در اعماق مختلف می‌تواند درک مناسبی از کیفیت آب زیرزمینی ارائه دهد. ترکیب شیمیایی آب زیرزمینی متأثر از عوامل مختلف زمین‌زاد و انسان‌زاد<sup>۴۹</sup> است. شناسایی مکانیسم‌های حرکت، تغییر غلظت، تبدیلات و ماندگاری این متغیرهای شیمیایی در محیط آبخوان می‌تواند به درک شرایط حاکم بر سیستم آبی کمک کند. در این مطالعه سعی شده است ابتدا مکانیسم‌های کلی کنترل‌کننده ترکیب فیزیکوشیمیایی آب زیرزمینی بر اساس اطلاعات گردآوری شده از شبکه پایش متغیرهای اصلی شامل EC، TDS، pH، Na، K، Ca، Mg، SO<sub>4</sub>، HCO<sub>3</sub> و Cl در بازه زمانی سال‌های آبی ۱۳۹۱-۱۳۹۰ تا ۱۴۰۲-۱۴۰۱ مورد ارزیابی قرار گرفت جدول (۱). موقعیت این نقاط در شکل (۲) نمایش داده شده است. علاوه بر این، غلظت نیترات به همراه برخی از متغیرهای ذکر شده در چند شبکه پایش و بازه زمانی متفاوت شکل (۳) نیز در اختیار قرار دارد که بر این اساس نیز تلاش شده است وضعیت آبخوان از نظر هیدروژئوشیمیایی مورد ارزیابی قرار گیرد؛ بنابراین، مکانیسم‌های کنترل‌کننده ترکیب شیمیایی آب زیرزمینی در این آبخوان از دو دیدگاه عوامل طبیعی و انسانی مورد ارزیابی قرار گرفته است.

جدول (۱). خلاصه آماری متغیرهای فیزیکوشیمیایی اصلی

| متغیر            | واحد  | کمینه | بیشینه | متوسط  | انحراف معیار |
|------------------|-------|-------|--------|--------|--------------|
| EC               | μS/cm | 232.0 | 9837.0 | 1545.9 | 1227.7       |
| TDS              | mg/L  | 144.0 | 6296.0 | 977.4  | 779.0        |
| pH               | -     | 5.6   | 8.8    | 7.7    | 0.3          |
| SO <sub>4</sub>  | mg/L  | 48.2  | 77.6   | 53.0   | 4.2          |
| Cl               | mg/L  | 3.9   | 2552.4 | 230.9  | 307.7        |
| HCO <sub>3</sub> | mg/L  | 17.7  | 613.2  | 245.4  | 79.7         |
| CO <sub>3</sub>  | mg/L  | 0.0   | 22.5   | 0.1    | 1.3          |
| K                | mg/L  | 0.4   | 35.2   | 2.7    | 2.4          |
| Na               | mg/L  | 0.9   | 1453.0 | 161.6  | 160.7        |
| Mg               | mg/L  | 3.0   | 465.8  | 43.9   | 34.4         |
| Ca               | mg/L  | 8.4   | 830.9  | 93.4   | 75.5         |

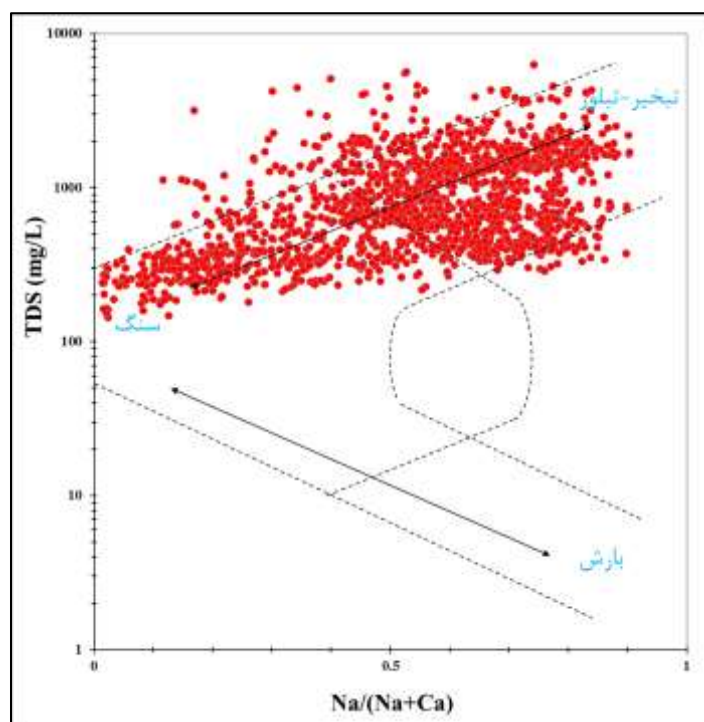
#### دیگرام گیبس کلاسیک و بهینه شده

در شکل (۵)، موقعیت نمونه‌های آب زیرزمینی با توجه به مکانیسم تعریف شده توسط گیبس (۱۹۷۰) ارائه شده است. نمونه‌ها بین دو عضو انتهایی برهمکنش با سنگ و تبخیر و تبلور قرار دارد. بنابراین می‌توان مشاهده کرد که واکنش آب با ساختارهای سنگی و آبرفت‌ها و همین‌طور تبخیر یا انحلال سازندهای حاوی عناصر قابل انحلال با تأکید بر سدیم می‌تواند

<sup>48</sup> Scanlon et al

<sup>49</sup> Anthropogenic

مهمترین عوامل موثر در ورود ترکیبات شیمیایی به آب زیرزمینی باشند. در این مورد می‌توان به تمرکز نمونه‌ها در محل عضو انتهایی تبخیر و تبلور توجه کرد. علاوه بر این، باید توجه داشت که تعیین این عوامل کنترل کننده ترکیب شیمیایی آب صرفاً بر اساس TDS و دو یون سدیم و کلسیم بوده و شناسایی مکانیسم‌های موثر در تغییر شیمی آب به ویژه عناصر سنگین و سایر آلاینده‌های انسانی نیازمند دسترسی و بررسی اطلاعات مربوط به خود است. نکته قابل تأمل در این نمودار، عدم وجود نمونه‌های آب زیرزمینی یا تمایل آنها به سمت عضو انتهایی بارش است. این بدان معناست که ساختار و هندسه آبخوان به گونه‌ای است که امکان نفوذ مستقیم آب بارندگی به توده آب زیرزمینی و عدم واکنش آن با محیط اطراف تقریباً غیرممکن است. این مورد می‌تواند وجود لایه‌های مختلف از نظر تراوایی، جنس، میزان انحلال‌پذیری، توالی‌های مختلف رسوب‌شناسی و عمق آب زیرزمینی است.



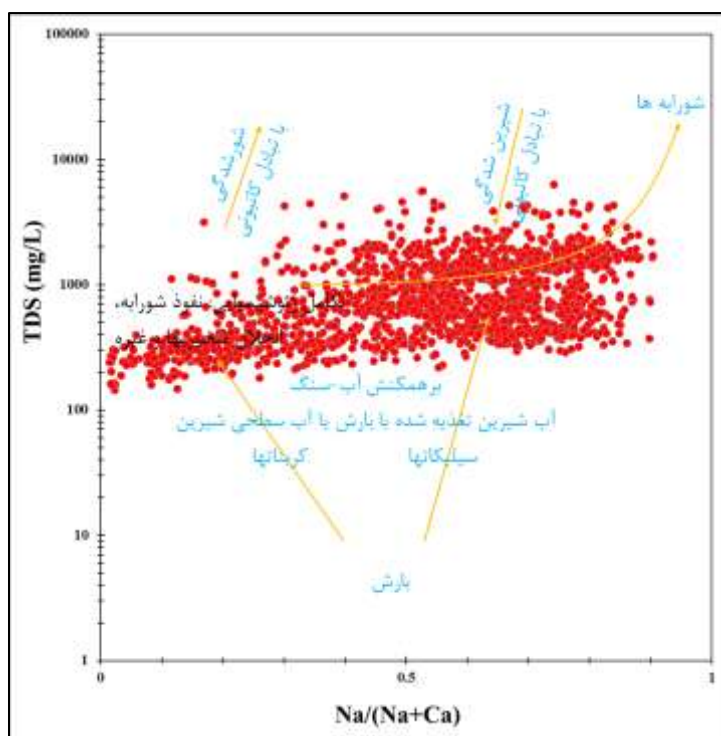
شکل (۵). مکانیسم‌های غالب کنترل کننده ترکیب شیمیایی آب بر اساس دیاگرام گیبس کلاسیک

همان‌طوری که ذکر شد، دیاگرام گیبس بهینه شده می‌تواند به درک مکانیسم‌های ژئوشیمیایی کنترل کننده ترکیب شیمیایی آب زیرزمینی کمک کند. بر این اساس، تمرکز نمونه‌ها در انتهای مسیر بر همکنش آب شیرین با واحدهای سیلیکاته تکامل ژئوشیمیایی ناشی از انحلال این واحدهای زمین‌شناسی و افزایش نسبت  $Na/(Na+Ca)$  است شکل (۶). این شرایط با توجه به غلظت بالای سدیم در نمونه‌های مورد مطالعه قابل انتظار است. عدم تمایل مجموعه نمونه‌ها به سمت شورابه‌ها نشان می‌دهد که تبخیر مستقیم آب تغذیه کننده آبخوان و یا تراز بالای آب زیرزمینی، انحلال سازندهای تبخیری و یا نفوذ شورابه‌ها نقش قابل ملاحظه‌ای در بسیاری از نمونه‌ها ندارد.

### تبادل یونی

موقعیت نمونه‌های مورد مطالعه در نمودار دو متغیره  $Ca+Mg$  نسبت به  $SO_4+HCO_3$  نشان می‌دهد که سهم عمده‌ای از نمونه‌ها بالاتر از خط ۱:۱ واقع شده است. این بدان معناست که آب زیرزمینی در بسیاری از نقاط نمونه‌برداری دارای منابع مازادی از سولفات و بیکربنات است و این به روشنی بر نقش قابل توجه تبادل یونی مستقیم و هوازدگی سیلیکات‌ها در افزایش غلظت این آنیون‌ها در ترکیب آب زیرزمینی دارد شکل (۷). علاوه بر این، بسیاری از نمونه‌ها در پایین‌تر از خط ۱:۱

متمرکز شده‌اند. مقدار مازاد کلسیم و منیزیم موجود در آب زیرزمینی می‌تواند به دلیل تبادل آنها با سدیم موجود در بخش جامد آبخوان و حاکم بودن تبادل یونی معکوس باشد (ژانگ و همکاران، ۲۰۲۱، زیدی و همکاران<sup>۵۰</sup>، ۲۰۱۵). نتایج مشابهی که بیانگر اثرگذاری هر دو فرایند تبادل یونی مستقیم و معکوس در تغییر ترکیب شیمیایی آب زیرزمینی است؛ در نمودار گیبس هم مشاهده شد. غالب بودن هر یک از این فرایندها علاوه بر ترکیب اولیه آب تغذیه کننده، وابستگی زیادی به مسیر حرکت آب زیرزمینی تا الحاق به بدنه اصلی آبخوان، زمان ماندگاری آب در محیط و جنس، سرعت طبیعی آب زیرزمینی، نرخ پمپاژ (به دلیل تغییر در سرعت جریان آب در محیط به ویژه در محدوده شعاع تأثیر<sup>۵۱</sup> چاه) اندازه رسوبات واقع در مسیر جریان آب دارد.

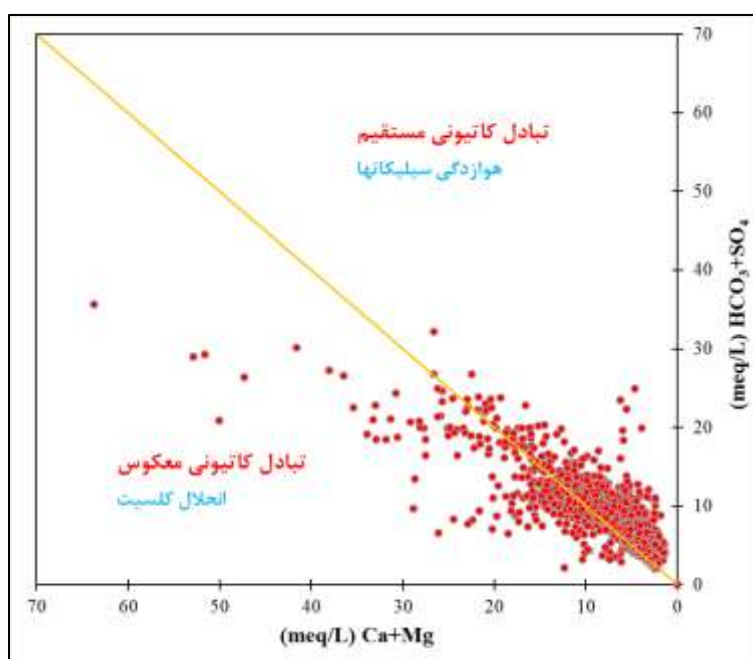


شکل (۶). موقعیت نمونه‌های مورد مطالعه بر روی دیاگرام گیبس بهینه شده

نتایج محاسبه CAI-I و CAI-II نشان می‌دهد از مجموع ۱۵۵۲ نمونه گردآوری شده در بازه زمانی ۱۳۹۰-۱۳۹۱ تا ۱۴۰۱-۱۴۰۲، دو شاخص مورد نظر به ترتیب در ۱۰۵۰ نمونه (۶۸ درصد) و ۹۱۱ نمونه (۵۹ درصد) دارای مقادیر منفی هستند. لازم به ذکر است که کمتر بودن تعداد نمونه‌های با CAI-II به دلیل در اختیار نداشت غلظت نیترات در این نمونه‌ها است. بنابراین، نتایج بدست آمده از CAI-I قابل اعتمادتر بوده و بر این اساس، در ۶۸ درصد نمونه‌ها تبادل یونی مستقیم و در ۳۲ درصد نیز تبادل یونی معکوس ترکیب شیمیایی آب زیرزمینی را کنترل می‌کنند.

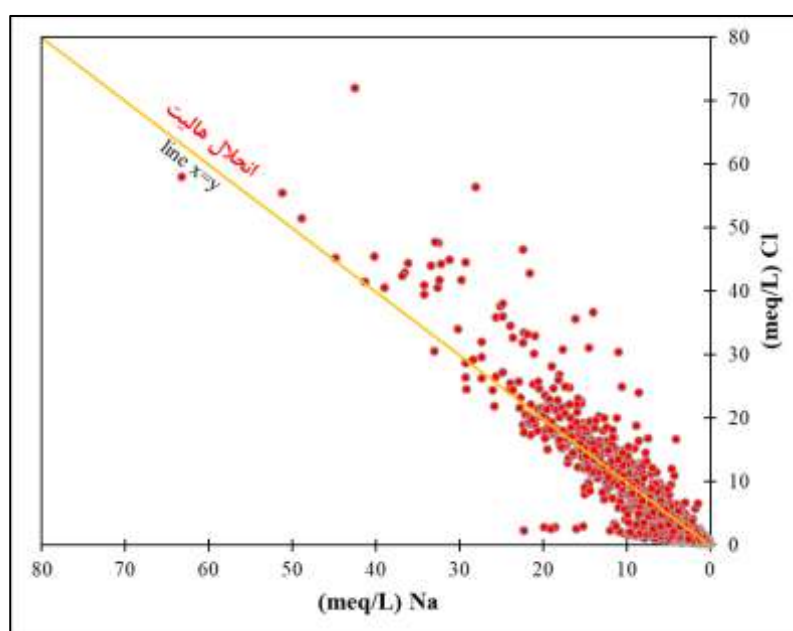
<sup>50</sup> Zaidi et al

<sup>51</sup> Radius of influence



شکل (۷). موقعیت نمونه‌های مورد مطالعه در نمودار دو متغیره  $\text{Ca}+\text{Mg}$  نسبت به  $\text{SO}_4+\text{HCO}_3$

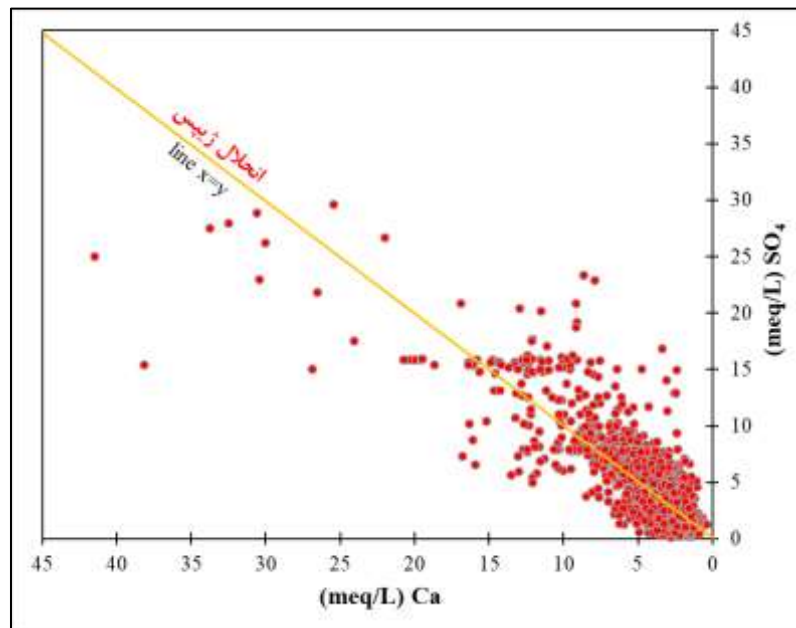
رابطه بین  $\text{Na}$  و  $\text{Cl}$  را برای تعیین نقش انحلال هالیت در تأمین سدیم و کلراید در شکل (۸) نمایش داده شده است. علیرغم همبستگی قوی (۰/۹۲) بین این دو یون، پراکندگی نقاط در اطراف خط ۱:۱ نشان می‌دهد که هیچگونه فرایندی از جمله انحلال هالیت را نباید تنها مکانیسم رهاسازی سدیم به ترکیب شیمیایی آب دانست (ژانگ و همکاران، ۲۰۲۱). بنابراین، هرگونه ترکیب حاوی سدیم که میل به واکنش زیادی با آب زیرزمینی داشته باشد و یا آلاینده‌های انسانی می‌تواند در تغییر ترکیب آب زیرزمینی موثر باشد. باید توجه شود که کلراید بطور کلی به عنوان ترکیبی پایدار<sup>۵۲</sup> شناخته می‌شود و اثرپذیری آن از عوامل تغییر دهنده غلظت سدیم و سایر کاتیون‌ها همچون کلسیم و منیزیم، کمتر است.



شکل (۸). تغییرات سدیم در برابر کلراید

<sup>52</sup> Conservative

تغییرات Ca در مقابل  $SO_4$  شکل (۹) نشان می‌دهد که بخش عمده‌ای از نمونه‌ها در بالای خط ۱:۱ قرار گرفته‌اند و این به معنی عدم تأثیرگذاری صرف انحلال ژپس به عنوان منشأ یون‌های کلسیم و سولفات است (روپاس و همکاران<sup>۵۳</sup>، ۲۰۲۱). این تغییرات می‌تواند به دلیل تحرک و انتقال یون در خلال فرایندهای پدوژنیک<sup>۵۴</sup> (چرخه بیوژئوشیمیایی سولفور) (ماتوس و همکاران<sup>۵۵</sup>، ۲۰۱۸) و فعالیت‌های انسانی (انصاری و عمر<sup>۵۶</sup>، ۲۰۱۹) باشد. با توجه به توسعه کشاورزی در این آبخوان و همینطور تراکم بالای واحدهای صنعتی، واحدهای تبدیلی کشاورزی و مراکز جمعیتی شهری و روستایی می‌توان انتظار داشت که ترکیب فیزیکوشیمیایی آب زیرزمینی تحت تأثیر اینگونه عوامل قرار گیرد.



شکل (۹). تغییرات سولفات در برابر کلسیم

#### منابع انسانی آلودگی آب زیرزمینی

علاوه بر یون‌های اصلی و مکانیسم‌های کلی تغییر ترکیب شیمیایی آب زیرزمینی، شناسایی منبع برخی آلاینده‌ها همچون نیترات می‌تواند ضمن کمک به درک بهتر مدیران و برنامه‌ریزان از وضعیت کیفیت منابع آب زیرزمینی، در تدوین برنامه‌های کنترلی جهت حفظ یا بهبود کیفیت آب زیرزمینی نیز مؤثر باشد. به عنوان مثال، کاهش استفاده از کودهای کشاورزی، بهبود کیفیت پساب تصفیه‌ای، تلاش برای پاک‌سازی<sup>۵۷</sup> آب زیرزمینی آلوده و بهره‌برداری از منابع آب سالم می‌تواند از جمله این اقدامات باشد. با این وجود، تعیین منشأ نیترات در آب زیرزمینی به‌ویژه زمانی که چندین منشأ انسانی و طبیعی برای نیترات وجود داشته باشد، اغلب دشوار است (لینهوف، ۲۰۲۲).

به همین منظور، از ۱۳۸ نمونه گردآوری شده در محدوده آبخوان قزوین که دارای برخی پارامترهای ضروری (مانند EC،  $Cl$ ،  $Na$  و  $NO_3$ ) برای ارائه تحلیل‌های ابتدایی هستند؛ استفاده شده است. خلاصه آماری این دسته داده در جدول ۲ ارائه شده است. بررسی ضریب همبستگی بین نیترات و پارامترهای فیزیکوشیمیایی نشان می‌دهد که رابطه قوی و شاخصی بین این مولفه‌ها وجود ندارد. بر این اساس، ضریب همبستگی بین  $NO_3$  و  $Cl$ ،  $NO_3$  و  $Na$ ،  $NO_3$  و EC به ترتیب برابر ۰/۱۸، ۰/۰۵ و ۰/۲ است. همبستگی ضعیف این متغیرها می‌تواند بیانگر منشأ غیرنقطه‌ای<sup>۵۸</sup> (مانند نشت کودهای شیمیایی و دامی

<sup>53</sup> Rupias et al

<sup>54</sup> Pedogenic

<sup>55</sup> Mattos et al

<sup>56</sup> Ansari and Umar

<sup>57</sup> Remediation

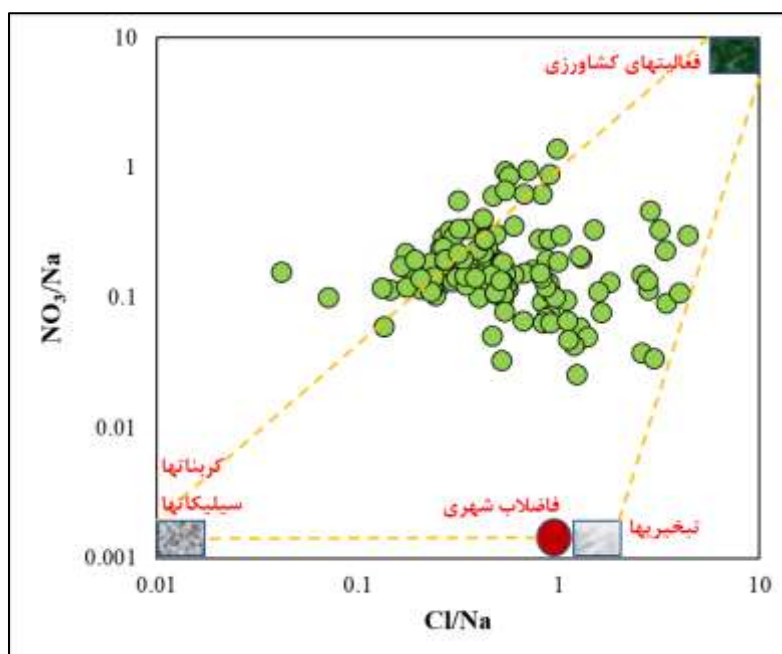
<sup>58</sup> Non-point source

از زمین‌های کشاورزی و نفوذ غیرمتمرکز پساب صنعتی و خانگی) نیترات باشد (لیو و همکاران، ۲۰۲۱، ژانگ و همکاران، ۲۰۱۳). برای بررسی این استنباط اولیه می‌توان از نسبت‌های  $\text{Cl/Na}$ ،  $\text{NO}_3/\text{Na}$  استفاده کرد (وانگ و همکاران<sup>۵۹</sup>، ۲۰۲۱، فان و همکاران<sup>۶۰</sup>، ۲۰۱۴).

جدول (۲). خلاصه آماری متغیرهای آنالیز شده در دسته داده منتخب

| متغیر         | واحد             | کمینه | بیشینه | متوسط  | انحراف معیار |
|---------------|------------------|-------|--------|--------|--------------|
| EC            | $\mu\text{S/cm}$ | 245   | 4672   | 993.54 | 679.40       |
| Na            | mg/L             | 1.3   | 598.8  | 134.82 | 80.53        |
| Cl            | mg/L             | 5     | 1560   | 136.13 | 234.20       |
| $\text{NO}_3$ | mg/L             | 5     | 82     | 22.75  | 14.68        |

موقعیت نمونه‌های مورد مطالعه بر روی این نمودار که چهار منشأ اصلی شامل فعالیت‌های کشاورزی، انحلال سیلیکات‌ها و کربنات‌ها، پساب خانگی و رسوبات تبخیری را برای متغیرهای مورد بحث در نمودار ارائه می‌کند شکل (۱۰)؛ نشان می‌دهد که هیچ کدام از این منابع نمی‌توانند به تنهایی موجب ورود افزایش غلظت پارامترهای مورد بحث در ترکیب آب زیرزمینی با تأکید بر نیترات شوند (لیو و همکاران، ۲۰۲۱). به عبارتی دیگر، عملکرد منابع سدیم مانند برهمکنش آب با واحدهای سیلیکاته موجود در اطراف آبخوان که ترکیب اصلی آبخوان آبرفتی را نیز کنترل می‌کنند، موجب شده است که نسبت  $\text{NO}_3/\text{Na}$  کاهش پیدا کند و به سمت عضو انتهایی سیلیکات‌ها و کربنات‌ها حرکت کند. این مورد می‌تواند همراه با غلظت نیترات نیز باشد ولی تأمین بسیار بیشتر سدیم نسبت به نیترات در برخی نقاط منجر به کاهش نسبت  $\text{NO}_3/\text{Na}$  از بیشینه ۱۰ که بیانگر اثرگذاری قطعی فعالیت‌های کشاورزی است به کمتر از ۰/۱ شود. این شرایط با توجه به قرارگیری برخی از نمونه‌ها بین دو عضو انتهایی فعالیت‌های کشاورزی و پساب نیز صادق است. در این مورد، کاهش نسبت  $\text{NO}_3/\text{Na}$  همراه با افزایش نسبت  $\text{Cl/Na}$  می‌شود. با این وجود، با توجه به تمرکز اغلب نقاط نمونه‌برداری در اطراف ضلع متصل کننده دو عضو انتهایی فعالیت‌های کشاورزی و انحلال سیلیکات‌ها و کربنات‌ها، به نظر می‌رسد نقش این دو عامل بیشتر از هر یک از عوامل دیگر یا اختلاط آنها است (ژانگ و همکاران، ۲۰۲۱).

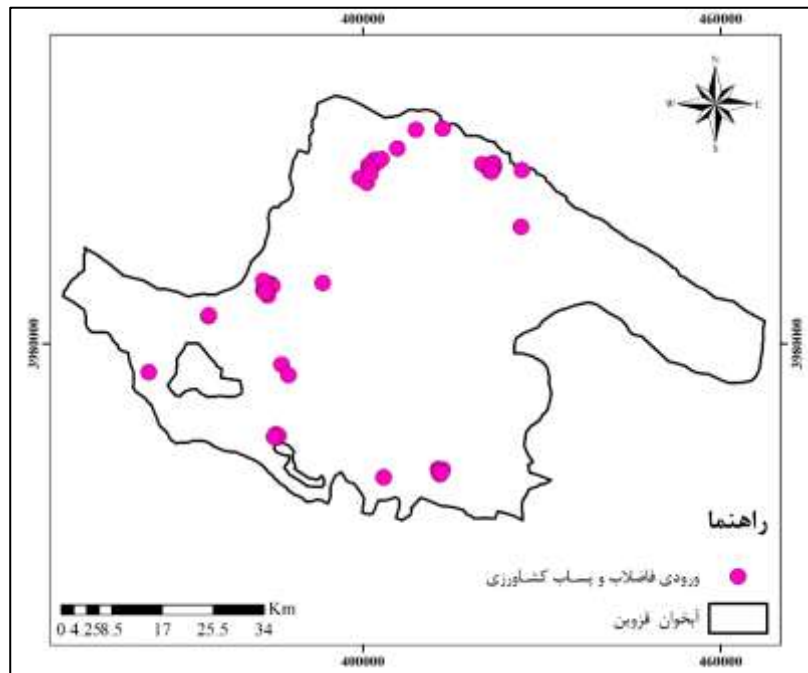


شکل (۱۰). موقعیت نمونه‌های آب زیرزمینی بر روی نمودار  $\text{NO}_3/\text{Na}$  در مقابل  $\text{Cl/Na}$

<sup>59</sup> Wang et al

<sup>60</sup> Fan et al

در جدول S۱ چاه‌های واقع بین دو عضو انتهایی اثر کشاورزی و فاضلاب که مستعد آلودگی توسط این دو عامل هستند؛ ارائه شده است. سایر نمونه‌های موجود در دسته داده مورد بررسی نیز بین دو عضو انتهایی اثر کشاورزی و انحلال سیلیکات‌ها و کربنات‌ها قرار دارند. در شکل (۱۱) نیز موقعیت نقاط مستعد اثرپذیری از فاضلاب و فعالیت‌های کشاورزی (بر اساس نتایج شکل ۱۰) نمایش داده شده است.



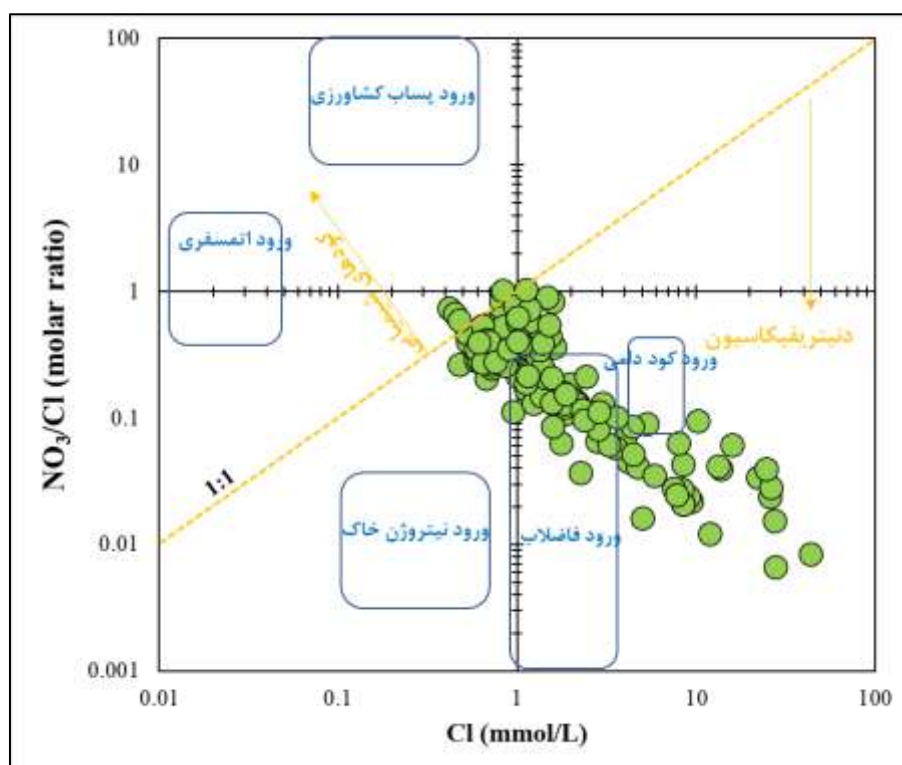
شکل (۱۱). موقعیت نقاط مستعد اثرپذیری از فاضلاب و فعالیت‌های کشاورزی

رابطه بین شناسایی منابع و فرایندهای احتمالی نترات در آب زیرزمینی بر اساس تغییر نسبت‌های یونی  $\text{NO}_3/\text{Cl}$  در برابر  $\text{Cl}$  دنبال شده است شکل (۱۲). درک این مکانیسم‌ها برای مدیریت کیفیت آب‌های زیرزمینی و کاهش آلودگی نترات بسیار مهم است. بارش می‌تواند  $\text{NO}_3$  و  $\text{Cl}$  محلول را وارد آب‌های زیرزمینی کند ولی به طور کلی به دلیل رقیق بودن ورودی‌های جوی، نسبت  $\text{NO}_3/\text{Cl}$  پایین است (کانتر<sup>۶۱</sup>، ۱۹۹۶). نتایج نشان می‌دهد که هیچکدام از نمونه‌های مورد بررسی تحت تأثیر این ورودی قرار نگرفته‌اند و یکی از مهم‌ترین دلایل آن، وضعیت ساختاری آبخوان که حتی در صورت تأمین بخشی از نترات و کلراید توسط بارش، در مسیر حرکت به سمت آب زیرزمینی دستخوش تغییرات عمده‌ای می‌شود. کودهای شیمیایی به ویژه کودهای مبتنی بر نترات، به میزان قابل توجهی در غلظت  $\text{NO}_3$  در آب‌های زیرزمینی کمک می‌کنند. علاوه بر این، کلراید ممکن است در برخی از کودها نیز وجود داشته باشد. مقادیر بالای  $\text{NO}_3/\text{Cl}$  نشان‌دهنده فعالیت‌های کشاورزی است (ریوت و همکاران<sup>۶۲</sup>، ۲۰۰۸). با توجه به حاصلخیزی این دشت، بخش عمده‌ای از آن توسط زمین‌های کشاورزی و باغات پوشیده شده است. همچون بسیاری از نقاط دنیا، در این دشت نیز برای افزایش محصولات و باروری زمین‌های کشاورزی، از انواع کودها بویژه کودهای نیتروژنه، پتاسیک و فسفات استفاده می‌شود. همانطوریکه موقعیت نمونه‌ها نشان می‌دهد شکل (۱۲)، اثر مستقیم این عامل بر آلودگی منابع آب زیرزمینی مورد بحث اثبات نشده است. با این حال، تمرکز نمونه‌ها بین این عامل و عامل فاضلاب نیازمند تدقیق تحلیل‌ها توسط ابزارهای ایزوتوپی به منظور تفکیک نقش هر یک از آنها است. علاوه بر این، مطالعات نشان داده است که کمتر از ۵۰ درصد کودهای نیتروژنه مستقیماً توسط گونه گیاهی جذب می‌شود. این نترات لزوماً همان سال و در یک نوبت کشت مصرف نمی‌شود. بخش کوچکی از کود مصرفی به

<sup>61</sup> Canter et al

<sup>62</sup> Rivett et al

لایه‌های زیرین نفوذ کرده و به منابع آب می‌رسد و بخش قابل توجهی نیز به عنوان نیتروژن ارگانیک در خاک ذخیره می‌شود و می‌تواند طی چندین فصل آینده توسط گیاه جذب شود و یا به لایه‌های عمیق خاک نفوذ کند (سینگ و کراسول<sup>۶۳</sup>، ۲۰۲۱). این شرایط با توجه به عمق بالای آب زیرزمینی و وجود استراتیگرافی متنوع در این منطقه می‌تواند موجب شود در صورت ورود آلودگی نترات از کودهای شیمیایی، محیط آبخوان ضمن تغییر و تبدیلات گسترده آن، پاسخ دیرتری به بار آلودگی ایجاد شده داشته باشد. طبیعتاً بارش‌های سنگین می‌تواند سرعت انتقال این نترات از لایه‌های سطحی به اعماق خاک و آب زیرزمینی را افزایش دهد (جو و همکاران<sup>۶۴</sup>، ۲۰۰۹، یانگ و همکاران<sup>۶۵</sup>، ۲۰۱۵). با این وجود، دسترسی به اطلاعات کلیدی همچون غلظت نترات در زمان‌های مختلف، نرخ و نوع کود شیمیایی استفاده شده در سطح دشت و نوع کشت می‌تواند در ارائه تفسیر منطقی از نقش محیط رسوبی آبخوان موثر باشد.



شکل (۱۲). شناسایی منابع احتمالی نترات در آب زیرزمینی بر اساس نسبت  $\text{NO}_3/\text{Cl}$  در مقابل  $\text{Cl}$

نیتریفیکاسیون نیتروژن آلی خاک باعث افزایش غلظت  $\text{NO}_3$  می‌شود.  $\text{Cl}$  در خاک معمولاً کم است ولی تأمین مقادیر بالای کلراید توسط محیط (طبیعی یا انسانی) می‌تواند موجب کاهش نسبت  $\text{NO}_3/\text{Cl}$  شود (کروم و همکاران<sup>۶۶</sup>، ۱۹۹۲). با توجه به توزیع نمونه‌ها در شکل (۱۲)، به نظر می‌رسد این فرایند امکان اثرگذاری قابل توجهی بر نسبت نترات و کلراید آب زیرزمینی (بر اساس دسته داده موجود) ندارد.

فاضلاب می‌تواند  $\text{NO}_3$  و  $\text{Cl}$  را به آب‌های زیرزمینی وارد کند و این تابعی از ترکیب شیمیایی فاضلاب صنایع مختلف و یا مراکز جمعیتی روستایی یا شهری و همین‌طور نرخ تأمین و نشت آن است. به دلیل غلظت نسبتاً بالای  $\text{Cl}$  در فاضلاب، نسبت  $\text{NO}_3/\text{Cl}$  متفاوت بوده و دامنه تغییر گسترده‌ای دارد (ریوت و همکاران<sup>۶۷</sup>، ۲۰۰۸). در بسیاری از نمونه‌ها جدول (S۲) می‌توان اثر این عامل آلودگی را در آب زیرزمینی مشاهده کرد. تأمین و نشت مداوم فاضلاب، تراوایی بالای رسوبات سطحی،

<sup>63</sup> Singh and Craswell

<sup>64</sup> Ju et al

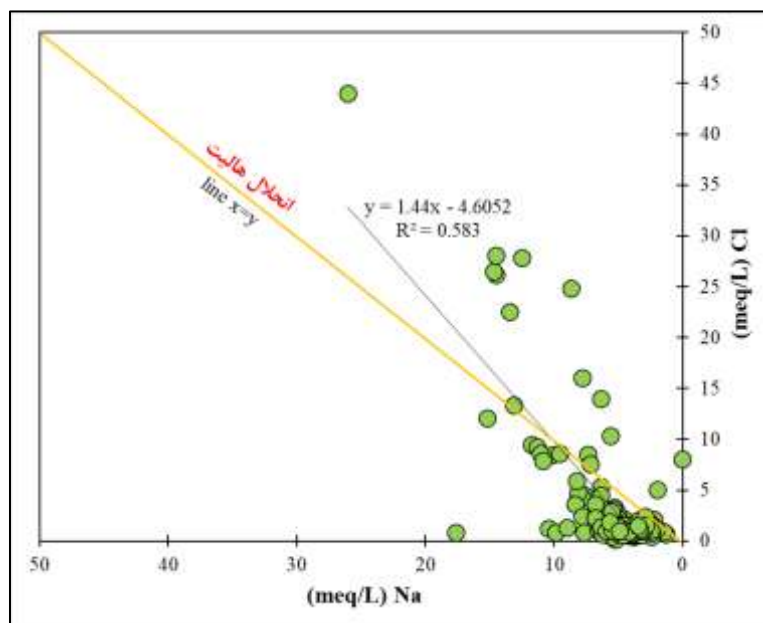
<sup>65</sup> Yang et al

<sup>66</sup> Korom et al

تراز بالای سطح آب زیرزمینی، عدم وجود لایه‌های ناتراوا در مسیر حرکت آب تغذیه کننده و فعالیت‌های گسترده کشاورزی می‌تواند منجر به تشدید آلودگی منابع آب زیرزمینی در این منطقه شود. موقعیت نمونه‌ها بین دو عضو انتهایی فعالیت‌های کشاورزی و ورود فاضلاب نشان می‌دهد که هر دو عامل ذکر شده دارای بیش‌ترین نقش در تغییر نسبت یونی  $\text{NO}_3/\text{Cl}$  در این نمونه‌ها است. وضعیت رسوب‌شناسی که منجر به انتقال سریع غلظت‌های مختلف نیترات و کلراید به منابع آب زیرزمینی می‌شود، متفاوت بوده و بررسی ستون چینه‌نگاری در محل این نمونه‌ها به درک بهتر شرایط حاکم بر این منطقه کمک می‌کند.

کودهای دامی حاوی نیترات و کلرید است که منجر به تغییر نسبت  $\text{NO}_3/\text{Cl}$  و غلظت کلر بالاتر در مقایسه با سایر منابع می‌شود (کانتز، ۱۹۹۶). بررسی‌ها نشان می‌دهد که در برخی نمونه‌ها کلراید بالا منجر به کاهش نسبت  $\text{NO}_3/\text{Cl}$  شده و از محدوده‌ای که بیانگر اثرگذاری کود دامی است، عبور کرده است. حرکت این نمونه‌ها به سمت محدوده اثر دنیتریفیکاسیون<sup>۶۷</sup> (نیترات‌زدایی) در ادامه مورد بحث قرار گرفته است.

با توجه به شکل (۱۲)، کمینه و بیشینه نسبت  $\text{NO}_3/\text{Cl}$  به ترتیب نزدیک به ۰/۰۷ تا ۱/۰۲ (با متوسط ۰/۲۷) بوده و این نقش بیانگر عملکرد هم‌زمان و اختلاطی عوامل و مکانیسم‌های مختلف کنترل‌کننده ترکیب شیمیایی آب زیرزمینی با تمرکز بر این متغیرها در بسیاری از نقاط نمونه‌برداری است. با این وجود، با توجه به تأمین بخشی از کلراید از انحلال هالیت، به منظور تفسیر این نسبت‌های یونی باید از وجود هالیت در منطقه نیز مطمئن شد. همبستگی متوسط بین  $\text{Cl}$  و  $\text{Na}$  ( $r^2=0.76$ ) در نمونه‌های مورد مطالعه شکل (۱۳) نشان می‌دهد که هیچ‌گونه فرایندی از جمله انحلال هالیت را نباید تنها مکانیسم رهاسازی سدیم به ترکیب شیمیایی آب دانست (ژانگ و همکاران، ۲۰۲۱). نتیجه مشابهی پیش از این با تحلیل دسته داده بزرگ‌تر تهیه شده در بازه زمانی ۹۰ تا ۱۴۰۲ نیز ارائه شده است شکل (۸).



شکل (۱۳). تعیین نقش هالیت در تأمین کلراید نمونه‌های آب زیرزمینی

اغلب نمونه‌ها در فضای بین ۵ عضو انتهایی تعریف شده واقع شده است شکل (۱۲). با این حال، تمرکز نمونه‌ها بین دو عامل کشاورزی و پساب بیانگر نقش پررنگ‌تر این عوامل در تغییر محتوای نیترات و کلراید نمونه‌های آب زیرزمینی در بازه زمانی مورد بررسی است. به عبارتی دیگر، افزایش نیترات می‌تواند همراه با افزایش کلراید بوده و به این ترتیب، روندی با

<sup>67</sup> Denitrification

شیب منفی در این شکل مشاهده کرد. این روند نشان می‌دهد که دنیتریفیکاسیون می‌تواند مکانیسمی در تغییر و تحول ترکیب شیمیایی این دسته داده در موقعیت‌های نمونه‌برداری باشد.

دنیتریفیکاسیون به‌عنوان یک بخش کلیدی از چرخه نیتروژن در خاک و آب‌های زیرزمینی شامل آزادسازی نیتروژن فعال به درون جو می‌شود (لاساگنا و همکاران<sup>۶۸</sup>، ۲۰۱۶). این فرایند در شرایط بی‌هوازی رخ می‌دهد و معمولاً غلظت  $\text{NO}_3$  را بدون تأثیر قابل توجهی بر Cl کاهش می‌دهد. این فرآیند نسبت  $\text{NO}_3/\text{Cl}$  را کاهش می‌دهد که بیانگر وقوع دنیتریفیکاسیون است (زومف<sup>۶۹</sup>، ۱۹۹۷). در شکل (۱۲) حرکت برخی از نمونه‌ها به سمت محدوده اثر این فرایند بیانگر لزوم توجه به آن در تغییر غلظت نیترات در محیط است. فرآیند دنیتریفیکاسیون با حذف نیترات اضافی به عنوان یک آلاینده بالقوه نقش مهمی در خاک و آب‌های زیرزمینی دارد. بنابراین، این فرایند عملاً می‌تواند نقش موثری در کاهش آلودگی آب زیرزمینی در برخی نقاط تأمین آب شرب داشته باشد. در جدول S۳ اطلاعات نمونه‌های آب زیرزمینی که احتمالاً متأثر از این فرایند هستند؛ ارائه شده است.

باکتری‌های خاصی که به عنوان دنیتریفایر یا نیترات‌زدا<sup>۷۰</sup> شناخته می‌شوند، دنیتریفیکاسیون را در محیطی با اکسیژن محدود مانند آبخوان‌ها عمیق انجام می‌دهند. این باکتری‌ها از نیترات به عنوان یک گیرنده الکترون جایگزین در طول تنفس در زمانی که اکسیژن کمیاب است، استفاده می‌کنند (لوک و همکاران<sup>۷۱</sup>، ۲۰۱۰). بنابراین، تحلیل دقیق این فرایند نیازمند دسترسی همزمان به متغیرهای متعدد آب زیرزمینی از جمله میزان اکسیژن محلول است. با این وجود، اشباع‌شدگی خاک‌های سطحی یا عموماً بخش اشباع خاک می‌تواند با محدود کردن دسترسی به اکسیژن شرایط مساعدی را برای دنیتریفیکاسیون ایجاد کند (گروفمن و همکاران<sup>۷۲</sup>، ۱۹۹۶). این شرایط به ویژه در محیط‌های عمیق که زمان سیر آب زیرزمینی و ماندگاری آن در محیط زیاد است، می‌تواند موثر واقع شود (بهرنز و همکاران<sup>۷۳</sup>، ۲۰۱۸، اشمیت و همکاران<sup>۷۴</sup>، ۲۰۱۶). در چنین شرایطی عموماً باید غلظت نیترات کمتری در مقایسه با آب‌های زیرزمینی کم عمق مشاهده کرد. البته غلظت‌های بالاتر نیترات به طور کلی منجر به افزایش سرعت دنیتریفیکاسیون می‌شود. بنابراین، کاهش نیترات به معنای کاهش نشت آلاینده‌های نیترا ته به محیط نیست و این می‌تواند به دلیل افزایش اثرگذاری فرایند دنیتریفیکاسیون در کاهش غلظت آن در برخی از نقاط باشد (پوتچر و همکاران<sup>۷۵</sup>، ۱۹۹۰). بررسی دسته داده مورد بررسی (۱۳۸ نمونه) نشان می‌دهد که غلظت نیترات بین ۵ تا ۸۲ میلی‌گرم بر لیتر (با متوسط ۲۳/۰۵ میلی‌گرم بر لیتر) است. بر اساس استاندارد سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا (USEPA) و سازمان بهداشت جهانی (WHO)، حداکثر غلظت قابل قبول<sup>۷۶</sup> (MAC) برای نیترات به ترتیب معادل ۴۵ و ۵۰ میلی‌گرم در لیتر تعیین شده است (وارد و همکاران<sup>۷۷</sup>، ۲۰۱۸). نتایج نشان می‌دهد که غلظت نیترات در ۱۳ نمونه (واقع در آبیک، البرز (محمدیه) و قزوین) بیشتر از ۴۵ میلی‌گرم بر لیتر و در ۱۰ نمونه نیز بیشتر از ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر است.

با این وجود، دنیتریفیکاسیون به عنوان یک فرآیند هتروتروف<sup>۷۸</sup> می‌تواند در حضور مواد آلی عملکرد بالاتری داشته باشد. وجود لایه‌های ضخیم رسی یا میان لایه‌ها و اختلاط رسوبات تراوا با رس‌ها که قابلیت بالایی در جذب و نگه داشتن مواد آلی دارند می‌تواند به طور قابل توجهی بر نرخ دنیتریفیکاسیون تأثیرگذار باشد (ساراک و همکاران<sup>۷۹</sup>، ۲۰۱۷). بنابراین، تعیین عمق برداشت آب زیرزمینی و محتویات مواد آلی در محیط آب و خاک می‌تواند در شناسایی دقیق نقش این فرایند موثر باشد. با این حال، وجود تناوب‌های مختلف از رسوبات تراوا و ناتراوا همچون رس در آبخوان قزوین می‌تواند پتانسیل تقویت

<sup>68</sup> Lasagna et al

<sup>69</sup> Zumft

<sup>70</sup> Denitrifier

<sup>71</sup> Lüke et al

<sup>72</sup> Groffman et al

<sup>73</sup> Behrens et al

<sup>74</sup> Schmidt et al

<sup>75</sup> Böttcher et al

<sup>76</sup> Maximum acceptable concentration

<sup>77</sup> Ward et al

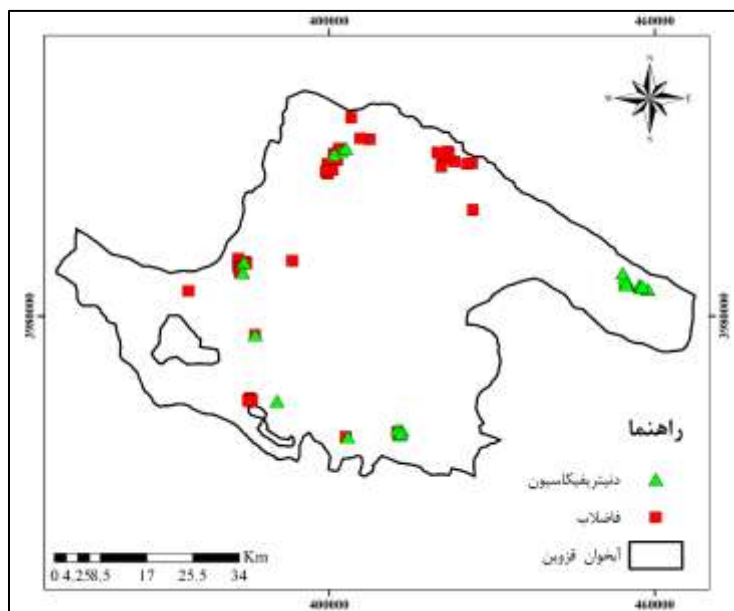
<sup>78</sup> Heterotrophic

<sup>79</sup> Šarac et al

این فرایند را داشته (ریوت و همکاران، ۲۰۰۸)، همانگونه که در برخی از نمونه‌ها هم مشاهده شده است. موقعیت لاگ‌های حفاری که وجود تناوب‌هایی از لایه‌های رسی در این آبخوان به ثبت رسیده است؛ در اشکال (۱۱ و ۱۴) نمایش داده شده است.

موقعیت نقاط مستعد اثرپذیری از فاضلاب یا دنیتریفیکاسیون در شکل (۱۴) نمایش داده شده است. لازم به ذکر است در برخی موقعیت‌ها، به نظر می‌رسد هر دو فرایند بر شیمی آب زیرزمینی اثرگذارند. بررسی دقیق این نقاط نشان می‌دهد که در یک محدوده بسیار کوچک، چندین چاه تأمین آب شرب در حال پمپاژ آب هستند و شرایط هر یک از آنها و آنالیز شیمیایی آب در آنها، منجر به ارائه این نتایج شده است. در اینجا اهمیت دسترسی به اطلاعات مهمی مانند عمق نمونه‌برداری (عمق پمپ و ضخامت لایه‌های آبدار) و وضعیت تجهیز چاه که عملاً واحد هیدرواستراتیگرافی مختلفی را درگیر می‌کند؛ قابل مشاهده است.

آلودگی ناشی از غلظت زیاد نیترات می‌تواند همراه با دیگر مواد مغذی<sup>۸۰</sup> مانند سولفات باشد. به همین دلیل، نسبت مولی بین سولفات و کلراید یا نمودار  $SO_4/Cl$  در مقابل  $Cl$  برای تعیین منشأ انسانی احتمالی سولفات استفاده می‌شود. بر این اساس،  $SO_4/Cl$  کمتر از ۰/۱۵ بیانگر اثر شوری و عوامل طبیعی بر این منابع آب است. این در حالی است که مقدار  $SO_4/Cl$  بیشتر از ۰/۱۵ می‌تواند نشان‌دهنده ورود آلاینده‌های دیگری مانند کودها و همین‌طور پساب خانگی یا کشاورزی باشد (لی و سونگ<sup>۸۱</sup>، ۲۰۰۷). نتایج نشان می‌دهد که از مجموع ۱۱۳ نمونه در دسته داده حاوی متغیرهای فیزیکوشیمیایی اصلی اندازه‌گیری شده در سال آبی ۱۴۰۲-۱۴۰۱، ۴۲ نمونه (در حدود ۶ درصد) از نمونه‌ها دارای  $SO_4/Cl$  بیشتر از ۰/۱۵ بوده و این نسبت برای سایر ۵۸ نمونه (۹۴ درصد) کمتر از ۰/۱۵ است. با این وجود، آنالیز شیمیایی رسوبات در اعماق مختلف می‌تواند در شناسایی رفتار بخش جامد آبخوان در نگهداشت یا تأمین هر یک از این یون‌ها مؤثر بوده و بررسی نسبت  $SO_4/Cl$  در آب زیرزمینی و در هر واحد هیدرواستراتیگرافی نیازمند دسترسی به اطلاعات جامعی از محیط آبخوان است.



شکل (۱۴). موقعیت نقاط مستعد اثرپذیری از فاضلاب یا دنیتریفیکاسیون

### نتیجه‌گیری

در این مطالعه مکانیسم‌هایی مانند تبادل یونی، واکنش‌های ژئوشیمیایی و منابع آلاینده مختلف در تغییر ترکیب فیزیکوشیمیایی آب زیرزمینی آبخوان قزوین مورد بررسی قرار گرفته است. درک این مکانیسم‌ها برای مدیریت مؤثر آب‌های

<sup>80</sup> Nutrient

<sup>81</sup> Lee and Song

زیرزمینی و ارائه راهکارهای مقابله با آلودگی منابع آب با استفاده از شناسایی آلاینده‌های محتمل بسیار حائز اهمیت است. بررسی مکانیسم‌های کنترل‌کننده ترکیب فیزیکوشیمیایی آب زیرزمینی نشان می‌دهد که ترکیب شیمیایی آب زیرزمینی تحت تأثیر عوامل زمین‌زاد و انسان‌زاد قرار دارد. نتایج نشان می‌دهد که در ۶۸ درصد از نمونه‌ها تبادل یونی مستقیم و در ۳۲ درصد نیز تبادل یونی معکوس ترکیب شیمیایی آب زیرزمینی را کنترل می‌کنند. بررسی نقش عواملی همچون ورودی کشاورزی، ورودی اتمسفری، نیتروژن خاک، فاضلاب، کود دامی، کود شیمیایی و فرایند دنیتریفیکاسیون در آلودگی آب زیرزمینی با بهره‌گیری از نمودار  $\text{NO}_3/\text{Na}$  در مقابل  $\text{Cl}/\text{Na}$  و نسبت  $\text{NO}_3/\text{Cl}$  در مقابل  $\text{Cl}$  دنبال شد. نتایج نشان می‌دهد که ورودی‌های پساب کشاورزی و فاضلاب دارای نقش مؤثرتری در تغییر غلظت  $\text{NO}_3$  و  $\text{Cl}$  نمونه‌های آب زیرزمینی هستند. نتایج نشان می‌دهد که از مجموع ۱۱۳ نمونه در دسته داده حاوی متغیرهای فیزیکوشیمیایی اصلی اندازه‌گیری شده در سال آبی ۱۴۰۲-۱۴۰۱، ۴۲ نمونه (در حدود ۶ درصد) متأثر از ورود آلاینده‌هایی مانند کودها و پساب خانگی یا کشاورزی به منابع آب زیرزمینی هستند. از طرفی دیگر، در ۵۸ نمونه (۹۴ درصد) نیز اثرگذاری شوری و عوامل طبیعی بر تخریب کیفیت آب زیرزمینی مشهود است. علاوه بر این، در برخی موقعیت‌ها به‌ویژه مناطق واقع در جنوب شرقی آبخوان، فرآیند دنیتریفیکاسیون موجب کاهش غلظت  $\text{NO}_3$  می‌شود. در صورت دسترسی به اطلاعات دقیقی از کاربری اراضی در این منطقه و همین‌طور اطلاعاتی از قبیل نوع، حجم، ترکیب شیمیایی آلاینده و زمان فعالیت واحد تولید کننده پساب در کنار عمق نمونه‌برداری و ترکیب کامل فیزیکوشیمیایی منابع آب زیرزمینی می‌تواند ارزیابی جامع و دقیق‌تر هیدروژئوشیمیایی را ممکن سازد.

### پیروی از اصول اخلاق پژوهش

نویسندگان اصول اخلاقی را در انجام و انتشار این پژوهش علمی رعایت نموده‌اند و این موضوع مورد تأیید همه آنهاست.

### مشارکت نویسندگان

جمع‌آوری داده‌ها: .....؛ تهیه گزارش پژوهش: .....؛ تحلیل داده‌ها: .....

### تعارض منافع

بنا بر اظهار نویسندگان این مقاله تعارض منافع ندارد.

### حامی مالی

مقاله حاضر با حمایت مالی شرکت آب منطقه‌ای قزوین انجام شد.

### سپاسگزاری

این مطالعه بخشی از نتایج طرح پژوهشی منعقد شده بین گروه زمین‌شناسی دانشگاه یزد و شرکت آب منطقه‌ای قزوین با کد ۳۲۳/۸۳ است. به موجب همکاری شرکت مزبور در تهیه داده‌های استفاده شده در این پژوهش، نویسندگان قدردانی خود را از مجموعه کارشناسی و مدیریتی آن شرکت ابراز می‌دارد.

### منابع

- سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور، (۱۳۸۱). نقشه زمین‌شناسی ۱:۱۰۰۰۰۰ قزوین. برگه شماره ۶۰۶۲.
- شرکت سهامی آب منطقه‌ای قزوین، (۱۴۰۳). گزارش "تعیین هندسه آبخوان دشت قزوین و ارائه مدلی مفهومی برای آن".
- طوس آب، (۱۳۸۹). مطالعات به تعادل رساندن بیلان و تعیین عمق سقف کف‌شکنی چاه‌های دشت قزوین، جلد سوم: هیدروژئولوژی و بیلان. گزارش شماره ۴۳۰۵۸۲-۱۳۹۶/۱. شرکت آب منطقه‌ای قزوین
- Alavi, M. (1996). The Alborz Mountains: Geological evolution and structural setting. *Journal of the Geological Society*, 153(1), 21-36.

- Amiri, V., Ali, S., & Sohrabi, N. (2023). Estimating the spatio-temporal assessment of GRACE/GRACE-FO derived groundwater storage depletion and validation with in-situ water quality data (Yazd province, central Iran). *Journal of Hydrology*, 620, 129416. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2023.129416>
- Ansari, J.A., & Umar, R. (2019). Evaluation of hydrogeochemical characteristics and groundwater quality in the quaternary aquifers of Unnao District, Uttar Pradesh, India. *HydroResearch*, 1, 36-47. <https://doi.org/10.1016/j.hydres.2019.01.001>
- APHA (American Public Health Association). (1985). Standard methods of the examination of water/waste-water (16th ed.). New York: APHA, AWWA, and WPCF.
- Behrens, S., Spohn, M., Wang, Y., Huang, W., Li, Z., Song, B., Feng, W., & Li, L. (2018). Impact of long-term fertilization on the spatial distribution of denitrification potential in a paddy soil profile. *Geoderma*, 326, 130-139.
- Böttcher, J., Strehlow, K., Levin, G., Richter, A., Schröder, P., Knöller, K., Lintz, D., & Conrad, R. (1990). Microbial biomass turnover in a paddy soil and its importance for the maintenance of organic matter stocks. *FEMS Microbiology Ecology*, 74(4), 299-308.
- Canter, L.W. (1996). Nitrates in Groundwater. CRC Press.
- Chirila, E., Carazeanu, I., Dobrin, S. (2000). Spectrometric studies about some dyes - anionic surfactant interactions in aqueous solutions. *Talanta*, 53(1), 271-275. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(00\)00463-X](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(00)00463-X)
- Egbi, C.D., Anornu, G.K., Ganyaglo, S.Y., Appiah-Adjei, E.K., Li, S.L., & Dampare, S.B., (2020). Nitrate contamination of groundwater in the Lower Volta River Basin of Ghana: Sources and related human health risks. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 191, 110227. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.110227>
- Fan, B., Zhao, Z., Tao, F., Liu, B., Tao, Z., Gao, S., & Zhang, L. (2014). Characteristics of carbonate, evaporite and silicate weathering in Huanghe River basin: a comparison among the upstream, midstream and downstream. *Journal of Asian Earth Sciences*, 96, 17-26. <https://doi.org/10.1016/j.jseas.2014.09.005>
- Gai, J., Yan, B., Fan, C., Tuo, Y., & Ma, M. (2024). Hydrochemical Evolution Process and Mechanism of Groundwater in the Hutuo River Alluvial Fan, North China. *Water*, 16, 2229. <https://doi.org/10.3390/w16162229>
- Gao, X., Li, X., Wang, W., & Li, C. (2020). Human Activity and Hydrogeochemical Processes Relating to Groundwater Quality Degradation in the Yuncheng Basin, Northern China. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17, 867. <https://doi.org/10.3390/ijerph17030867>
- Gibbs, R.J. (1970). Mechanisms controlling world water chemistry. *Science*, 170, 1088-1090. <https://doi.org/10.1126/science.170.3962.1088>
- Gómez-Hernández, J.J., & Xu, T. (2022). Contaminant Source Identification in Aquifers: A Critical View. *Mathematical Geosciences*, 54, 437-458. <https://doi.org/10.1007/s11004-021-09976-4>
- Grassi, S., Cortecci, G., & Squarci, P., (2007). Groundwater resource degradation in coastal plains: the example of the Cecina area (Tuscany-Central Italy). *Applied Geochemistry*, 2273-2289. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2007.04.025>
- Groffman, P.M., Snyder, C.S., Robertson, G.P., & Weldon, A.J. (1996). Denitrification in grass lands in relation to landscape position and hydraulic conductivity. *Soil Science Society of America Journal*, 60(6), 1826-1834.

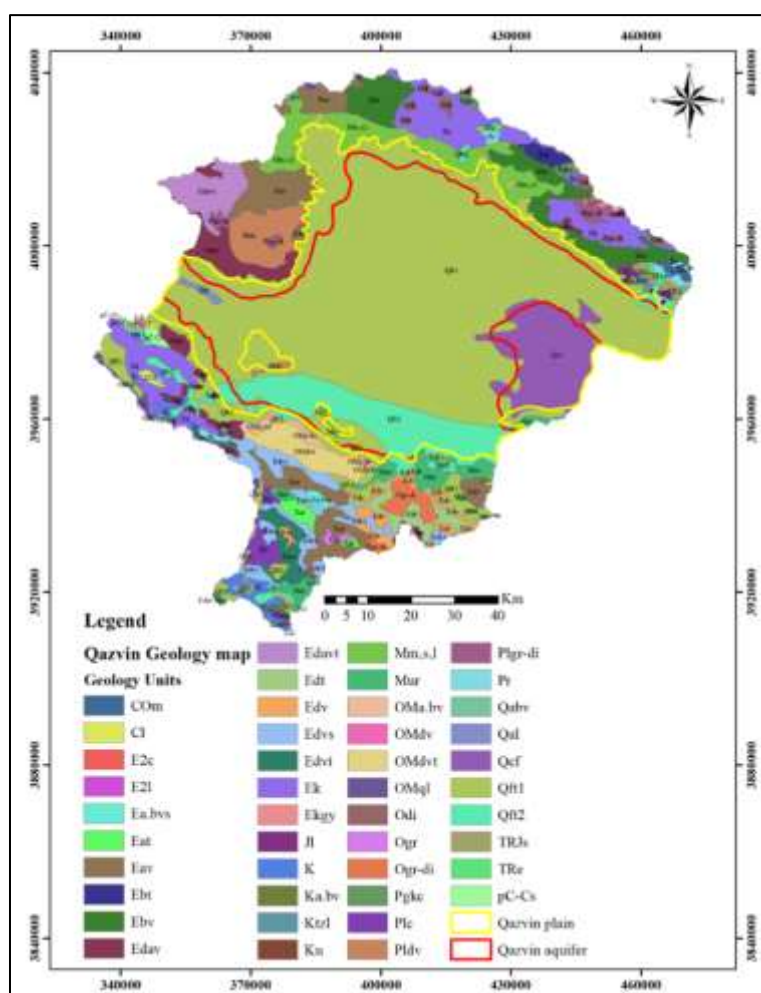
- Hadjiioannou, T.P., Papastathopoulos, D.S. (1970). EDTA titration of calcium and magnesium with a calcium-selective electrode. *Talanta*, 17(5), 399-406. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(70\)80085-6](https://doi.org/10.1016/0039-9140(70)80085-6)
- Hong, N., Hama, T., Suenaga, Y., et al. (2016). Application of a modified conceptual rainfall-runoff model to simulation of groundwater level in an undefined watershed. *Science of the Total Environment*, 541, 383-390. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.09.026>
- ISO (International Standards Organisation). (1993). Water quality-sampling-part 11: Guidance on sampling of groundwaters. ISO 5667-11.
- Jorgensen, N.O., Jorgensen, M.S., & Andersen, P., (2008). Engesgaard Investigation of a dynamic seawater intrusion event using strontium isotopes ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ). *Journal of Hydrology*, 348, 257-269. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2007.10.001>
- Ju, X.T., Xing, G.X., Chen, X.P., Zhang, S.L., Zhang, L.J., Liu, X.J., Cui, Z.L., Yin, B., Peter, Christie, Zhu, Z.L., & Zhang, F.S. (2009). Reducing environmental risk by improving N management in intensive Chinese agricultural systems. *PNAS*, <https://doi.org/10.1073/pnas.0813417106>
- Ketata, M., Hamzaoui, F., Gueddari, M., et al. (2011). Hydrochemical and statistical study of groundwaters in Gabes-south deep aquifer (southeastern Tunisia). *Physics and Chemistry of the Earth*, 36, 187-196. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2010.02.006>
- Kontos, Y.N., Kassandros, T., Perifanos, K. et al. (2022). Machine learning for groundwater pollution source identification and monitoring network optimization. *Neural Computing and Applications*, 34, 19515–19545. <https://doi.org/10.1007/s00521-022-07507-8>
- Korom, S.F. (1992). Natural denitrification in the saturated zone: A review. *Water Resources Research*, 28(6), 1657-1668. <https://doi.org/10.1029/92WR00252>
- Lapworth, D., Boving, T., Brauns, B. et al. (2023). Groundwater quality: global challenges, emerging threats and novel approaches. *Hydrogeology Journal*, 31, 15–18. <https://doi.org/10.1007/s10040-022-02542-0>
- Lasagna, M., De Luca, D.A., & Franchino, E. (2016). The role of physical and biological processes in aquifers and their importance on groundwater vulnerability to nitrate pollution. *Environmental Earth Sciences*, 75, 961. <https://doi.org/10.1007/s12665-016-5768-1>
- Lee, J.Y., & Song, S.H. (2007). Evaluation of groundwater quality in coastal areas: implications for sustainable agriculture. *Environmental Geology*, 52(7), 1231-1242. <https://doi.org/10.1007/s00254-006-0560-2>
- Li, J., Yang, G., Zhu, D., Xie, H., Zhao, Y., Fan, L., & Zou, S. (2022). Hydrogeochemistry of karst groundwater for the environmental and health risk assessment: The case of the suburban area of Chongqing (Southwest China). *Geochemistry*, 82(2), 125866, <https://doi.org/10.1016/j.chemer.2022.125866>
- Linhoff, B., (2022). Deciphering natural and anthropogenic nitrate and recharge sources in arid region groundwater. *Science of the Total Environment*, 848, 157345. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.157345>
- Liu, J.T., Peng, Y.M., Li, C.S., Gao, Z.J., & Chen, S.J. (2021). Characterization of the hydrochemistry of water resources of the Weibei Plain, Northern China, as well as an assessment of the risk of high groundwater nitrate levels to human health. *Environmental Pollution*, 268, 115947. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115947>
- Liu, J.T., Wang, M., Gao, Z.J., Chen, Q., Wu, G.W., & Li, F.Q. (2020). Hydrochemical characteristics and water quality assessment of groundwater in the Yishu River basin. *Acta Geophysica*, 68, 877-889. <https://doi.org/10.1007/s11600-020-00440-1>

- Lüke, M., Liu, B., Frenzel, P., & Conrad, R. (2010). Nitrous oxide production and consumption during denitrification in a paddy soil. *Soil Biology and Biochemistry*, 42(5), 867-874.
- Ma, X., Luo, J., Li, X. et al. (2024). Identification of groundwater pollution sources based on optimal layout of groundwater pollution monitoring network. *Stochastic Environmental Research and Risk Assessment*, 38, 3429–3444. <https://doi.org/10.1007/s00477-024-02756-6>
- Marandi, A., & Shand, P. (2018). Groundwater chemistry and the Gibbs Diagram. *Applied Geochemistry*, 97, 209-212. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.07.009>
- Mattos, J.B., Cruz, M.J.M., Paula, F.C.F. De, & Sales, E.F. (2018). Spatio-seasonal changes in the hydrogeochemistry of groundwaters in a highland tropical zone. *Journal of South American Earth Sciences*, 88, 275-286. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2018.08.023>
- Misstear, B., Vargas, C.R., Lapworth, D. et al. (2023). A global perspective on assessing groundwater quality. *Hydrogeology Journal*, 31, 11–14. <https://doi.org/10.1007/s10040-022-02461-0>
- Patel, P.S., Pandya, D.M. & Shah, M. (2023). A holistic review on the assessment of groundwater quality using multivariate statistical techniques. *Environmental Science and Pollution Research*, 30, 85046–85070. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-27605-x>
- Ren, X., Li, P., He, X. et al. (2021). Hydrogeochemical Processes Affecting Groundwater Chemistry in the Central Part of the Guanzhong Basin, China. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 80, 74–91. <https://doi.org/10.1007/s00244-020-00772-5>
- Rivett, M.O., Buss, S.R., Morgan, P., Smith, J.W.N., & Bemment, C.D. (2008). Nitrate attenuation in groundwater: A review of biogeochemical controlling processes. *Water Research*, 42(16), 4215-4232. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.07.020>
- Roy, A., Kanti Das, B., Bhattacharya, J. (2011). Development and validation of a spectrophotometric method to measure sulfate concentrations in mine water without interference. *Mine Water and the Environment*, 30(3), 169-174. <https://doi.org/10.1007/s10230-011-0140-x>
- Rupias, O.J.B., Pereira, S.Y., & de Abreu, A.E.S. (2021). Hydrogeochemistry and groundwater quality assessment using the water quality index and heavy-metal pollution index in the alluvial plain of Atibaia river- Campinas/SP, Brazil. *Groundwater for Sustainable Development*, 15, 100661. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2021.100661>
- Sanchez-Vila, X. et al. (2015). Emerging Organic Contaminants in Aquifers: Sources, Transport, Fate, and Attenuation. In: Petrovic, M., Sabater, S., Elosegi, A., Barceló, D. (eds) *Emerging Contaminants in River Ecosystems. The Handbook of Environmental Chemistry*, vol 46. Springer, Cham. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-2015-5\\_010](https://doi.org/10.1007/978-3-319-2015-5_010)
- Šarac, N., Vukasović, D., Šimon, T., Čuljak, T., & Heinemeyer, O. (2017). Denitrification potential and its regulation by organic matter quality in differently managed arable soils. *Geoderma*, 292, 20-28.
- Scanlon, B.R., Keese, K.E., Flint, A.L., Flint, L.E., Gaye, C.B., Edmunds, W.M., & Simmers, I. (2006). Global synthesis of groundwater recharge in semiarid and arid regions. *Hydrological Processes*, 20, 3335-3370. <https://doi.org/10.1002/hyp.6335>
- Schmidt, C.S., Conrad, R., Thannenhäuser, H., Erlich, M., Jungblut, A.D., Freier, B., & Murakami, M. (2016). Origin and fate of organic matter in deep terrestrial subsurface systems: A review. *Earth-Science Reviews*, 159, 162-185.
- Schoeller, H. (1965). Qualitative evaluation of groundwater resources. In *Methods and Techniques of Groundwater Investigations and Developments*. UNESCO.
- Singh B., & Craswell, E. (2021). Fertilizers and nitrate pollution of surface and ground water: an increasingly pervasive global problem. *SN Applied Sciences*, 3, 518. <https://doi.org/10.1007/s42452-021-04521-8>

- Subramani, T., Rajmohan, N., & Elango, L. (2010). Groundwater geochemistry and identification of hydrogeochemical processes in a hard rock region, Southern India. *Environmental Monitoring and Assessment*, 162, 123–137. <https://doi.org/10.1007/s10661-009-0781-4>
- Todd, D.K. (1980). *Groundwater Hydrology*, Second Edition. John Wiley and Sons, New York, 535 pp
- Wang, H., Lu, K., Shen, C., Song, X., Hu, B., & Liu, G. (2021). Human health risk assessment of groundwater nitrate at a two geomorphic units transition zone in northern China. *Journal of Environmental Sciences*, 110, 38-47. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2021.03.013>
- Ward, M.H., Jones, R.R., Brender, J.D., Weyer, P.J., Nolan, B.T., & Villanueva, C.M. (2018). Drinking Water Nitrate and Human Health: An Updated Review. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 15(7). <https://doi.org/10.3390/ijerph15071557>
- World Water Quality Alliance (2021) Assessing groundwater quality: a global perspective: importance, methods and potential data sources. A report by the Friends of Groundwater in the World Water Quality Alliance. Information Document Annex for display at the 5th Session of the United Nations Environment Assembly, Nairobi 2021. [https://www.un-igrac.org/sites/default/files/resources/files/Assessing%20Groundwater%20Quality\\_A%20Global%20Perspective.pdf](https://www.un-igrac.org/sites/default/files/resources/files/Assessing%20Groundwater%20Quality_A%20Global%20Perspective.pdf).
- Xia, Y.Q., Li, Y.F., Zhang, X.Y., & Yan, X.Y. (2017). Nitrate source apportionment using a combined dual isotope, chemical and bacterial property, and Bayesian model approach in river systems. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 122(1), 2-14. <https://doi.org/10.1002/2016JG003447>
- Xiong, Y., Luo, J., Liu, X., Liu, Y., Xin, X., & Wang, S. (2022). Machine learning-based optimal design of groundwater pollution monitoring network. *Environmental Research*, 211, 113022. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.113022>
- Yadava, D. (2014). Determination of the concentration of  $K^{+}$ ,  $Na^{+}$  and  $Fe^{+2}$  in Achane and Shay river a case of Tepi Town. *Universal Journal of Chemistry*, 2(4), 59-63. <https://doi.org/10.13189/ujc.2014.020402>
- Yang, X.L., Lu, Y.L., Tong, Y.A., & Yin, X.F. (2015). A 5-year lysimeter monitoring of nitrate leaching from wheat-maize rotation system: comparison between optimum N fertilization and conventional farmer N fertilization. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 199, 34-42. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2014.08.019>
- Zaidi, F.K., Nazzal, Y., Jafri, M.K., Naeem, M., & Ahmed, I. (2015). Reverse ion exchange as a major process controlling the groundwater chemistry in an arid environment: a case study from northwestern Saudi Arabia. *Environmental Monitoring and Assessment*, 187(10), 607. <https://doi.org/10.1007/s10661-015-4828-4>
- Zhang, Q., Qian, H., Xu, P., Li, W., Feng, W., & Liu, R. (2021). Effect of hydrogeological conditions on groundwater nitrate pollution and human health risk assessment of nitrate in Jiaokou Irrigation District. *Journal of Cleaner Production*, 298, 126783. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126783>
- Zhang, X.Y., Xu, Z.W., Sun, X.M., Dong, W.Y., & Ballantine, D. (2013). Nitrate in shallow groundwater in typical agricultural and forest ecosystems in China, 2004–2010. *Journal of Environmental Sciences*, 25, 1007-1014. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(12\)60139-9](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(12)60139-9)
- Zhang, Y., Dai, Y., Wang, Y., Huang, X., Xiao, Y., Pei, Q. (2021). Hydrochemistry, quality and potential health risk appraisal of nitrate enriched groundwater in the Nanchong area, southwestern China. *Science of the Total Environment*, 784, 147186. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147186>

Zumft, W.G. (1997). Cell biology and molecular basis of denitrification. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 61(4), 533-616.

### پیوست ۱. شکل‌ها و جدول‌های تکمیلی



شکل S۱- توزیع واحدهای زمین‌شناسی در محدوده مطالعاتی (توضیحات کامل واحدهای زمین‌شناسی در ورقه‌های ۱:۱۰۰۰۰۰ قزوین، اشتهارد، تاکستان و خیارچ موجود است).

جدول S۱- مشخصات چاه‌های مستعد آلودگی توسط فعالیت‌های کشاورزی و فاضلاب

| نام شهر | نام محل     | Cl/Na | NO <sub>3</sub> /Na |
|---------|-------------|-------|---------------------|
| آبگرم   | چاه شماره ۳ | 1.226 | 0.026               |

|       |       |                        |            |
|-------|-------|------------------------|------------|
| 0.283 | 0.800 | چاه شماره ۳            | آوج        |
| 0.093 | 0.826 | چاه شماره ۲            | ارداق      |
| 0.047 | 1.244 | چاه شماره ۲            | اسفرورین   |
| 0.052 | 1.258 | چاه شماره ۴            | اسفرورین   |
| 0.202 | 1.295 | چاه شماره ۳            | اقبالیه    |
| 0.165 | 0.740 | چاه شماره ۴            | اقبالیه    |
| 0.165 | 0.515 | چاه شماره ۶            | اقبالیه    |
| 0.111 | 0.924 | چاه شماره ۹            | اقبالیه    |
| 0.132 | 0.889 | چاه شماره ۲            | اقبالیه    |
| 0.060 | 1.277 | چاه شماره ۲            | بوئین زهرا |
| 0.074 | 0.914 | چاه شماره ۳            | بوئین زهرا |
| 0.070 | 0.860 | چاه شماره ۵            | بوئین زهرا |
| 0.065 | 0.833 | چاه شماره ۶            | بوئین زهرا |
| 0.065 | 0.914 | چاه شماره ۷            | بوئین زهرا |
| 0.067 | 0.667 | چاه شماره ۸            | بوئین زهرا |
| 0.067 | 1.105 | چاه شماره ۹            | بوئین زهرا |
| 0.203 | 0.469 | چاه شماره ۳            | بیدستان    |
| 0.284 | 0.892 | چاه شماره ۴            | بیدستان    |
| 0.099 | 0.528 | چاه شماره ۱۳           | تاکستان    |
| 0.078 | 1.630 | چاه شماره ۱۴           | تاکستان    |
| 0.118 | 0.562 | چاه شماره ۱۵           | تاکستان    |
| 0.115 | 0.513 | چاه شماره ۱۶           | تاکستان    |
| 0.097 | 1.096 | چاه شماره ۱۸           | تاکستان    |
| 0.175 | 0.481 | چاه شماره ۴            | تاکستان    |
| 0.101 | 0.963 | چاه شماره ۷            | تاکستان    |
| 0.122 | 0.863 | چاه شماره ۸            | تاکستان    |
| 0.197 | 0.871 | چاه شماره ۲            | خاکعلی     |
| 0.308 | 0.487 | چاه شماره ۲            | خرمدشت     |
| 0.162 | 0.524 | چاه شماره ۱            | دانسفهان   |
| 0.157 | 0.565 | چاه شماره ۲            | دانسفهان   |
| 0.157 | 0.670 | چاه شماره ۳            | دانسفهان   |
| 0.150 | 0.600 | چاه شماره ۴            | دانسفهان   |
| 0.113 | 1.573 | چاه شماره ۱            | سگزآباد    |
| 0.192 | 0.988 | چاه شماره ۱            | سیردان     |
| 0.050 | 1.386 | چاه شماره ۱            | شال        |
| 0.303 | 1.027 | چاه ارنجک ۱            | قزوین      |
| 0.108 | 0.483 | چاه دوراهی همدان       | قزوین      |
| 0.155 | 0.539 | چاه شماره ۱۲ مهدی آباد | قزوین      |

|       |       |                              |        |
|-------|-------|------------------------------|--------|
| 0.124 | 0.550 | چاه شماره ۱۴ مهدی آباد       | قزوین  |
| 0.135 | 0.527 | چاه شماره ۴ مهدی آباد        | قزوین  |
| 0.107 | 0.530 | چاه شماره ۵ تلفیقی (جایگزین) | قزوین  |
| 0.051 | 0.467 | چاه نصر آباد جدید            | قزوین  |
| 0.189 | 0.514 | چاه شماره ۳ (بشر)            | کوهین  |
| 0.211 | 1.274 | چاه ۱۸                       | محمدیه |
| 0.111 | 0.480 | چاه ۲۰ محمدیه                | محمدیه |
| 0.079 | 0.534 | چاه ۲۳-شریفیه                | محمدیه |
| 0.188 | 0.525 | چاه شماره ۱۴                 | محمدیه |
| 0.151 | 0.461 | چاه شماره ۲۴                 | محمدیه |
| 0.156 | 0.805 | چاه شماره ۲                  | نرجه   |
| 0.137 | 0.515 | چاه شماره ۳                  | نرجه   |

جدول S۲- نمونه‌های متأثر از فاضلاب

| نام شهر    | نام محل      | (mmol/L) Cl | NO <sub>3</sub> /Cl |
|------------|--------------|-------------|---------------------|
| ارداق      | چاه شماره ۲  | 2.821       | 0.065               |
| اقبالیه    | چاه شماره ۴  | 2.228       | 0.127               |
| اقبالیه    | چاه شماره ۶  | 1.551       | 0.183               |
| بوئین زهرا | چاه شماره ۸  | 3.611       | 0.058               |
| بیدستان    | چاه شماره ۳  | 1.410       | 0.248               |
| بیدستان    | چاه شماره ۴  | 2.003       | 0.182               |
| تاکستان    | چاه شماره ۱۳ | 1.890       | 0.108               |
| تاکستان    | چاه شماره ۱۵ | 1.856       | 0.120               |
| تاکستان    | چاه شماره ۱۶ | 1.591       | 0.128               |
| تاکستان    | چاه شماره ۴  | 2.440       | 0.208               |
| تاکستان    | چاه شماره ۵  | 1.518       | 0.181               |
| تاکستان    | چاه شماره ۷  | 3.300       | 0.060               |
| تاکستان    | چاه شماره ۸  | 2.849       | 0.081               |
| تاکستان    | چاه شماره ۹  | 1.636       | 0.145               |
| خاکعلی     | چاه شماره ۲  | 3.047       | 0.129               |
| دانسفهان   | چاه شماره ۱  | 1.551       | 0.177               |
| دانسفهان   | چاه شماره ۲  | 1.834       | 0.158               |
| دانسفهان   | چاه شماره ۳  | 2.172       | 0.134               |
| دانسفهان   | چاه شماره ۴  | 2.031       | 0.143               |
| سگز آباد   | چاه شماره ۲  | 0.959       | 0.111               |
| شریفیه     | چاه شماره ۳  | 1.044       | 0.233               |
| ضیاء آباد  | چاه شماره ۷  | 2.144       | 0.129               |

|       |       |                        |        |
|-------|-------|------------------------|--------|
| 0.169 | 1.608 | چاه ۶ تلفیقی           | قزوین  |
| 0.128 | 1.862 | چاه جدید دوراهی همدان  | قزوین  |
| 0.164 | 1.128 | چاه دوراهی همدان       | قزوین  |
| 0.129 | 1.241 | چاه شماره ۱۳ مهدی آباد | قزوین  |
| 0.216 | 1.044 | چاه شماره ۱۵ مهدی آباد | قزوین  |
| 0.147 | 1.382 | چاه شماره ۲ مهدی آباد  | قزوین  |
| 0.115 | 2.341 | چاه شماره ۴ مهدی آباد  | قزوین  |
| 0.207 | 1.439 | چاه شماره ۱ مهدی آباد  | قزوین  |
| 0.063 | 1.777 | چاه ناصر آباد ۲        | قزوین  |
| 0.095 | 2.398 | چاه ۱۷                 | محمدیه |
| 0.249 | 1.410 | چاه ۱۸                 | محمدیه |
| 0.132 | 1.580 | چاه ۱۹                 | محمدیه |
| 0.084 | 1.608 | چاه ۲۱ محمدیه          | محمدیه |
| 0.205 | 1.580 | چاه شماره ۱۳           | محمدیه |
| 0.187 | 1.128 | چاه شماره ۲            | محمدیه |
| 0.213 | 1.157 | چاه شماره ۲۷ (سها ۲)   | محمدیه |
| 0.111 | 2.906 | چاه شماره ۹            | محمدیه |
| 0.152 | 1.890 | چاه شماره ۲            | نرجه   |

جدول S۳- نمونه‌های آبی متأثر از فرایند دنیتریفیکاسیون

| نام شهر  | نام محل               | Cl (mmol/L) | NO <sub>3</sub> /Cl |
|----------|-----------------------|-------------|---------------------|
| آبگرم    | چاه شماره ۳           | 12.102      | 0.012               |
| آبیک     | چاه ۱۴ قشلاق آبیک     | 22.539      | 0.034               |
| آبیک     | چاه ۱۵ قشلاق          | 13.992      | 0.039               |
| آبیک     | چاه ۱۶ قشلاق          | 27.842      | 0.015               |
| آبیک     | چاه ۱۷ آبیک           | 26.178      | 0.024               |
| آبیک     | چاه ۱۸ آبیک           | 26.516      | 0.028               |
| آبیک     | چاه شماره ۱۱          | 10.324      | 0.094               |
| آبیک     | چاه شماره ۱۲ آبیک     | 8.547       | 0.042               |
| آبیک     | چاه شماره ۱۹ قشلاق    | 44.006      | 0.008               |
| آبیک     | چاه شماره ۲۰ قشلاق    | 16.079      | 0.060               |
| آبیک     | چاه شماره ۳           | 28.068      | 0.007               |
| آبیک     | چاه شماره ۷ (جایگزین) | 24.824      | 0.039               |
| آوج      | چاه شماره ۴           | 5.078       | 0.016               |
| اسفرورین | چاه شماره ۲           | 9.478       | 0.022               |
| اسفرورین | چاه شماره ۴           | 9.224       | 0.024               |
| اقبالیه  | چاه شماره ۳           | 5.360       | 0.089               |
| اقبالیه  | چاه شماره ۹           | 4.034       | 0.069               |

|       |        |              |            |
|-------|--------|--------------|------------|
| 0.085 | 4.429  | چاه شماره ۲  | اقبالیه    |
| 0.027 | 8.434  | چاه شماره ۲  | بوئین زهرا |
| 0.046 | 4.513  | چاه شماره ۵  | بوئین زهرا |
| 0.045 | 4.231  | چاه شماره ۶  | بوئین زهرا |
| 0.040 | 4.795  | چاه شماره ۷  | بوئین زهرا |
| 0.035 | 5.924  | چاه شماره ۹  | بوئین زهرا |
| 0.027 | 7.588  | چاه شماره ۱۴ | تاکستان    |
| 0.051 | 4.513  | چاه شماره ۱۸ | تاکستان    |
| 0.063 | 8.039  | چاه شماره ۵  | دانسفهان   |
| 0.041 | 13.399 | چشمه         | رازمیان    |
| 0.021 | 8.604  | چاه شماره ۱  | سیردان     |
| 0.021 | 8.604  | چاه شماره ۱  | شال        |