

ارزیابی شوری آب زیرزمینی و تبیین منشأ یون‌ها در آبخوان ساحلی دشت ملکان با استفاده از نسبت‌های یونی

فرحناز عزیزی^{۱*}، اصغر اصغری مقدم^۲، امیرحسین ناظمی^۳

۱. دانشجوی دکتری هیدروژئولوژی، دانشکده علوم طبیعی، دانشگاه تبریز
۲. استاد هیدروژئولوژی، دانشکده علوم طبیعی، دانشگاه تبریز Moghaddam@tabrizu.ac.ir
۳. استاد هیدروژئولوژی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز ahnazemi@yahoo.com

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۹۶/۰۸/۱۵

تاریخ وصول مقاله: ۱۳۹۵/۱۱/۱۵

چکیده

تعیین منشأ املاح موجود در آب، در مواردی که احتمالاً دو یا چند عامل همزمان در افزایش املاح تأثیرگذار هستند، می‌تواند در مدیریت و اتخاذ تدابیر لازم برای حفاظت و بهره‌برداری از منابع آب مؤثر باشد. در این پژوهش، ترکیب شیمیایی آب، فرایندهای حاکم بر ژئوشیمی آن و منابع شوری آبخوان ساحلی دشت ملکان ارزیابی شده است. در راستای تفکیک خصوصیات هیدروژئوشیمیایی آبخوان، ۴۱ نمونه، از منابع آب زیرزمینی تهیه و آنالیز شیمیایی شده است. نسبت‌های معرف و شاخص‌های اشباع محاسبه شده، همراه با نمودارهای ژئوشیمیایی ضمن تأیید فعال بودن واکنش‌های تبخیر و تبلور و واکنش آب/سنگ در آبخوان، نشان‌دهنده تأثیر انحلال رسوبات تبخیری، فرایندهای تبادل یونی و تأثیر فعالیت‌های انسانی بر کیفیت آب زیرزمینی دشت ملکان است. دیاگرام ترکیبی نسبت‌های یونی (Li^+/Cl^-) در مقابل (Br^-/Cl^-) معیاری مناسب برای تفکیک منشأ شوری تشخیص داده شده و بر روی این دیاگرام نمونه‌های دشت ملکان در دو گروه مربوط به پلایاهای تبخیری و آب زیرزمینی قرار می‌گیرند. براساس نتایج حاصل عواملی از جمله تبادل یونی، نفوذ آب شور از شورابه‌های تبخیری، پلایاهای امروزی، شسته شدن املاح از لایه‌های رسی- نمکی و تبخیر از منابع آب زیرزمینی انتهای دشت می‌توانند از دلایل شوری آب در این آبخوان باشند.

کلیدواژه

آبخوان ساحلی، تبخیر، دیاگرام‌های ترکیبی، شوری، نسبت‌های یونی.

۱. سرآغاز

آبخوان، توپوگرافی و پوشش گیاهی محدوده مطالعاتی اشاره کرد. شوری مفهومی مناسب برای بیان کیفیت آب است و امروزه شور شدن آب‌های شیرین یکی از تهدیدهای جدی در بحث آلودگی آب و خاک است و پیامدهای زیست محیطی قابل توجه و جبران‌ناپذیری را در پی دارد. شوری بالای منابع آب سبب شده است تا بشر با محدودیتی جدی در زمینه استفاده از این منابع مواجه شود و در دراز مدت استفاده از آب‌های شور آثار مضر خود را

امروزه کمبود آب و کاهش کیفیت آن، توسعه پایدار را در برخی از کشورها تهدید می‌کند. متغیرهای زیادی در ارتباط با کیفیت آب وجود دارند که تابعی از نوسانات زمانی و مکانی طبیعی یا در نتیجه تأثیر فعالیت‌های انسانی هستند. از عوامل تأثیرگذار بر ترکیب شیمیایی آب زیرزمینی می‌توان به هیدروواقلیم، ترکیب و میزان بارش، شرایط زمین‌شناسی و جنس سازندها، خصوصیات هیدرودینامیکی

عوامل مؤثر در مکانیسم کنترل آبزیرزمینی استفاده کرد. نمودار گیبس برای تشخیص واکنش‌های سنگ و آب استفاده می‌شود (Kumar & Khan, 2015). کیفیت آب‌های زیرزمینی مناطق روستایی ایالت کارناتاکا ارزیابی شده و نتایج به کمک نمودارهای پایپر و گیبس بررسی و تفسیر شده است (Annapoorna & Janardhana, 2015). Alcalá و Custodio (۲۰۰۸) از نسبت (Cl/Br) برای شناسایی منشأ شوری آب‌های زیرزمینی در دو منطقه پرتغال و اسپانیا استفاده کرده و بیان کردند که در هر دو منطقه اختلاط آب صورت گرفته است. با استفاده از نمودار پایپر تیپ و نوع رخساره‌ها در مسیر جریان تعیین و طبقه‌بندی از آب‌های طبیعی و رفتار ژئوشیمیایی آن‌ها ارائه شده است (Garing et al., 2013). روش رول بر پایه نسبت غلظت یون کلر به مجموع یون‌های بیکربنات و کربنات استوار است. این نسبت معیار مناسبی برای ارزیابی و تشخیص آلودگی آب‌های زیرزمینی به وسیله آب دریا یا آب‌های فسیلی است. تعیین نسبت‌های یونی و استفاده از دیاگرام‌های ترکیبی می‌تواند معرف مناسبی برای شناخت منشأ مواد و املاح موجود آب زیرزمینی باشد. این مطالعات می‌تواند در برنامه‌ریزی و مدیریت منابع آب از لحاظ شرب و کشاورزی و اتخاذ تدابیر لازم در برنامه‌های حفاظت و بهره‌برداری، نقش مؤثری داشته باشد.

با توجه به شرایط مناسب دشت ملکان از لحاظ کشاورزی، میزان تقاضای آب در این منطقه افزایش یافته است. به‌علت برداشت بی‌رویه از منابع آب زیرزمینی در سال‌های اخیر و افزایش میزان شوری در این دشت، ضرورت مطالعه دقیق و کاربردی پیرامون وضعیت آبخوان، لازم و ضروری به نظر می‌رسد. لذا، هدف از تحقیق حاضر، ارزیابی عوامل مؤثر بر وضعیت هیدروژئوشیمیایی آبخوان دشت ملکان، ارزیابی منشأ شوری در آب به کمک روش‌های هیدروژئوشیمیایی و دیاگرام‌های ترکیبی، نتایج حاصل از نسبت‌های یونی، شاخص‌های اشباع و در نهایت شناسایی منشأ شوری آب زیرزمینی آبخوان ساحلی دشت ملکان است.

بر خاک خواهد گذاشت و سبب خواهد شد تا عملاً استفاده از خاک غیرممکن باشد. بنابراین امروزه شوری آب بیش از هر زمانی توجه همگان را به خود معطوف کرده است. منابع شوری آب زیرزمینی با توجه به شرایط طبیعی یا تغییرات ایجاد شده توسط انسان، از منطقه‌ای به منطقه دیگر متغیر هستند. در تعیین منابع شوری آب زیرزمینی، روش‌ها و ابزارهای مختلفی از جمله بررسی‌های زمین‌شناسی منطقه، روش‌های ژئوفیزیکی و توموگرافی، بررسی هیدروژئوشیمیایی و استفاده از ردیاب‌ها و ایزوتوپ‌های محیطی، مطالعات تجربی و شبیه‌سازی انتقال جریان و انتشار آلودگی در آب‌های زیرزمینی استفاده شده است که از این میان روش‌های ژئوشیمیایی (Garing et al., 2013; Han et al., 2014; Paine, 2003; Poulsen et al., 2010; Kazakis et al., 2016) کاربرد فراوانی دارند.

همچنین، مطالعات بسیاری در رابطه با کیفیت آب زیرزمینی و عوامل مؤثر و کنترل‌کننده مشخصات شیمیایی آن انجام گرفته است، می‌توان به مواردی از قبیل بررسی تأثیر عوامل طبیعی و انسانی بر کیفیت منابع آب دشت لنجانان اصفهان، ناصری و همکاران (۱۳۹۰) و بررسی ارتباط هیدرولیکی آبخوان دشت آذرشهر با دریاچه ارومیه با استفاده از مدل‌سازی معکوس ژئوشیمیایی، اصغری مقدم و دوچشمه‌گرگیج (۱۳۹۵) اشاره کرد. تغییرات شوری در آبخوان ساحلی Motooka در غرب ژاپن مطالعه شده است، Perera و همکاران (۲۰۰۸) و پس از انجام پمپاژهای مختلف در سه چاه ساحلی و اندازه‌گیری هدایت الکتریکی آبزیرزمینی ابتدا مدل کیفی آبخوان بصورت عددی تهیه و سپس ارتباط بین نرخ پمپاژ و EC را بررسی کردند. روش‌های هیدروژئوشیمیایی مختلفی برای تشخیص شوری و نفوذ آب شور در آبخوان‌های ساحلی وجود دارد که در تعیین شوری، اختلاط و منشأ آب‌ها استفاده می‌شوند. در تجزیه و تحلیل‌ها می‌توان از ارتباط شرایط زمین‌شناسی، هیدرواقليم و نفوذ آب شور و دیگر

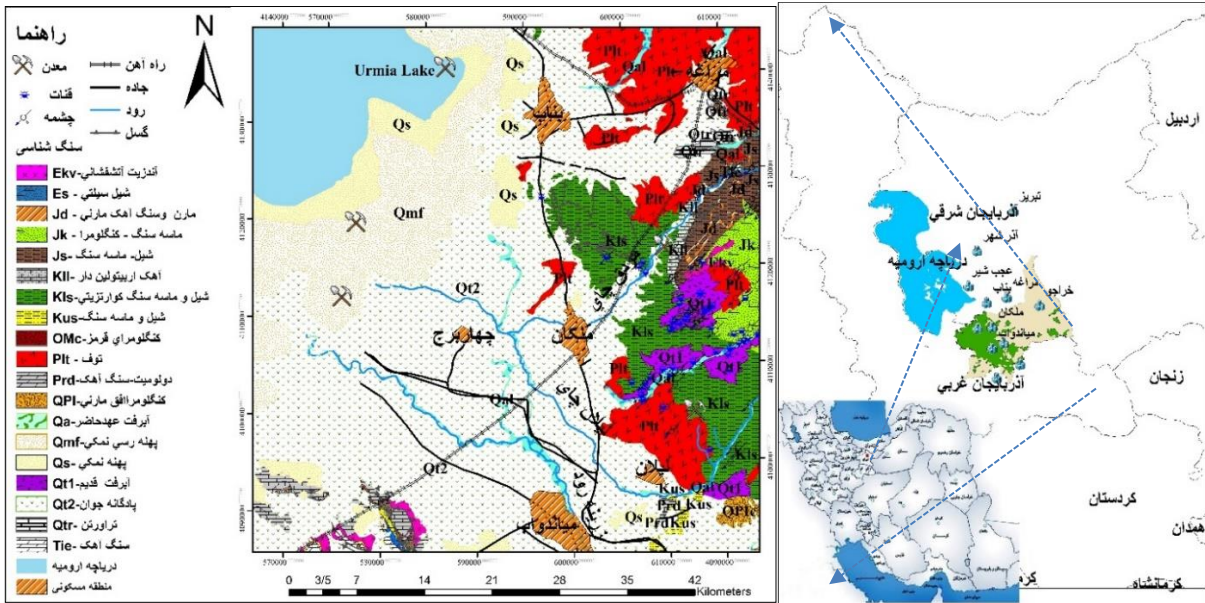
(۱) نقشه زمین‌شناسی منطقه مورد مطالعه را نشان می‌دهد. در شمال‌غربی دشت به علت بالا بودن سطح آب و تبخیر ناشی از آن و نیز به سبب وجود املاح زیاد در آب به مرور لایه‌هایی از نمک در سطح تشکیل شده است. رسوبات رسی، علاوه بر اینکه از نفوذپذیری بسیار کمی برخوردار هستند، به علت داشتن لایه‌های گچ و نمک بر کیفیت آب اثر نامطلوب می‌گذارند. در نتیجه حرکت آب در آبخوان با سرعت بسیار اندک، آب فرصت کافی جهت واکنش، انحلال و تبادل یونی با سازندهای زمین‌شناسی مختلف را دارد.

بر اساس شواهد زمین‌شناسی، چینه‌شناسی، لاگ‌های حفاری و بررسی‌های ژئوفیزیکی و تحلیل نتایج حاصل از سونداژهای قائم ژئوالکتریکی تراز سنگ کف آبخوان و ضخامت آبرفت مشخص شد. تغییرات مقاومت ویژه آبخوان با استفاده از نتایج ۷۰ سونداژ قائم ژئوالکتریکی با آرایه اشلمبرژه با حداکثر فاصله الکترودهای جریان (AB) ۱۰۰۰ متر، تحلیل و بررسی شده است. به منظور رعایت اختصار منحنی‌های تفسیر یک بعدی تغییرات مقاومت ویژه ظاهری (ρ_a) برای ۴ سونداژ آورده شده است (شکل ۲). اختلاف ویژگی‌های ژئوالکتریکی دشت ناشی از تفاوت اندازه ذرات رسوبات و میزان شوری آب است، حرکت آب در آبخوان باعث تغییر کیفیت آب و افزایش املاح می‌شود که میزان و نوع املاح به جنس و لیتولوژی سنگ‌ها و سازندهای زمین‌شناسی و زمان ماندگاری آب، بستگی دارد. در شکل (۳) با استفاده از شبه مقاطع انتخابی F (با امتداد شمال شرقی-جنوب غربی) و X (با امتداد شماغربی-جنوب شرقی)، نتایج توموگرافی مقاومت ویژه الکتریکی در محدوده دشت ملکان ارائه شده است. همان‌طور که در این مقاطع مشاهده می‌شود در ناحیه شمال‌غربی، کیفیت آب نامناسب بوده و میزان مقاومت آب در خلل و فرج به سبب وجود املاح زیاد و دانه‌ریز شدن رسوبات کاهش می‌یابد.

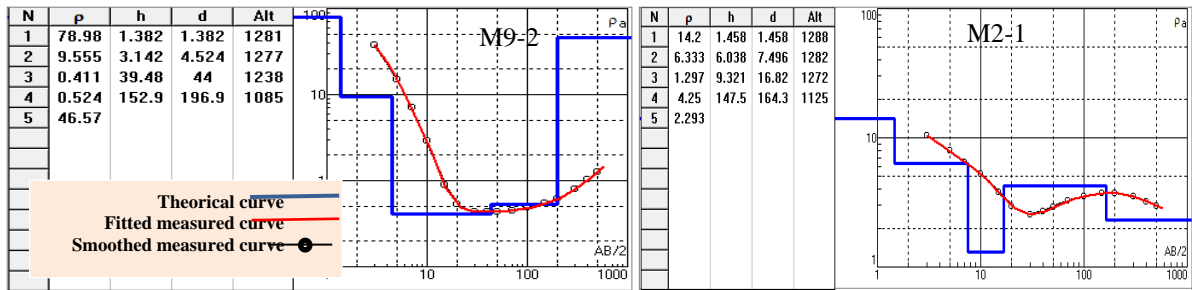
۲. منطقه مورد مطالعه

محدوده مطالعاتی ملکان، در جنوب‌غرب استان آذربایجان شرقی و جنوب شرق دریاچه ارومیه، واقع شده است. حوضه آبریز این دشت از زیرمجموعه حوضه آبریز دریاچه ارومیه با وسعتی حدود ۱۸۴۵ کیلومتر مربع و مساحت دشت ملکان در حدود ۵۱۵ کیلومتر مربع است. مردق‌چای و لیلان‌چای از مهمترین زهکش‌های سطحی آن هستند. با توجه به بارندگی سالانه ۲۸۴ میلی‌متر و متوسط دمای سالانه ۱۰/۳ درجه سانتی‌گراد است، دشت دارای اقلیمی نیمه‌خشک است. در این محدوده مطالعاتی تبخیر و تعرق پتانسیل و تبخیر از تشتک به ترتیب ۷۱۱ و ۱۵۴۰ میلی‌متر در سال محاسبه شده است. دشت با قرار گرفتن در جلگه‌های کناری دریاچه ارومیه، دارای توپوگرافی آرام بوده و در محدوده ارتفاعی ۱۳۲۰ متری از سطح آب‌های آزاد در شرق (دامنه‌های غربی کوه سهند) تا ارتفاع ۱۲۵۰ متری، در شمال‌غرب، نزدیکی دریاچه گسترش دارد (شکل ۱).

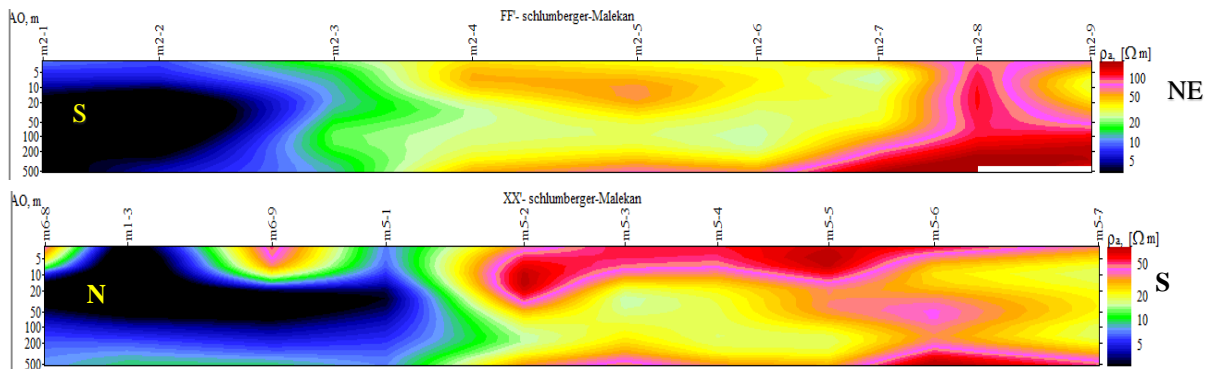
تشکیلات زمین‌شناسی مختلفی از رسوبات متعلق به دوره اینفراکامبرین تا کواترنری در محدوده مطالعه شده رخنمون دارند. چشمه‌های معدنی فعال در منطقه لایه‌های زیادی از تراورتن ایجاد کرده است. در ارتفاعات بخش شمال شرقی منطقه، زون راندگی، باعث رانده شدن واحد ماسه سنگی لالون و واحد ماسه سنگی کرتاسه به روی واحدهای دولومیتی سلطانیه شده است. عملکرد زون گسلی باعث ایجاد درز و شکاف در سنگ‌های شکننده از جمله واحدهای آهکی-دولومیتی و ماسه سنگی شده است. رسوبات آبرفتی از نقطه نظر آب زیرزمینی به دلیل نفوذپذیری و متخلخل بودن و توانایی در تشکیل آبخوان دارای اهمیت بیشتری هستند. رسوبات مخروط افکنه‌ای و پادگانه‌ای قدیم از نوع دریاچه‌ای بوده و تراس‌های آبرفتی جدید عمدتاً در مجاورت رودخانه‌ها، از آبرفت رودخانه مربوطه ولی در قسمت‌های دورتر از جنس رسوبات دریاچه‌ای هستند که به طرف غرب با نزدیک شدن به دریاچه بر مقدار رسوبات دریاچه‌ای افزوده می‌شود. شکل



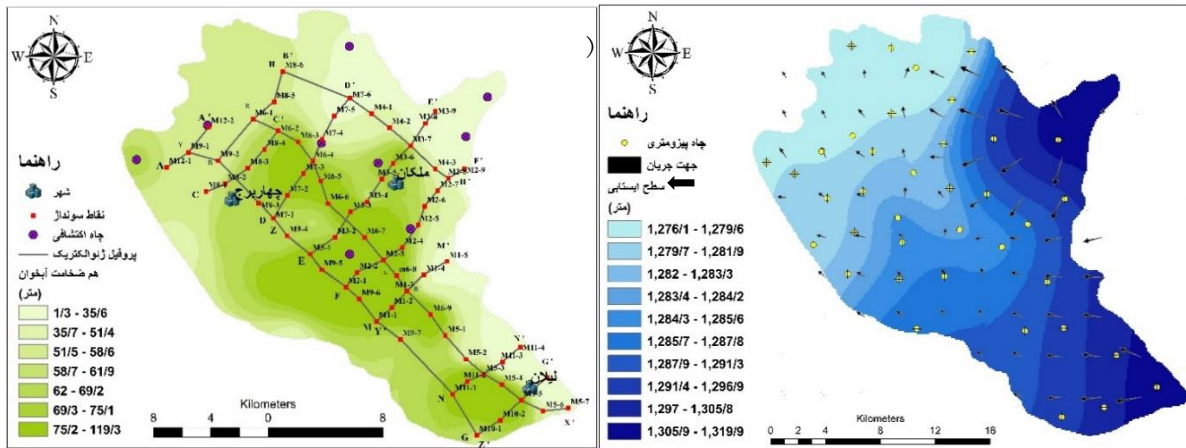
شکل ۱. موقعیت جغرافیایی و نقشه زمین شناسی دشت ملکان.



شکل ۲. تفسیر یک بعدی سونداژهای ژئوالکتریک.



شکل ۳. مقاطع توموگرافی مقاومت الکتریکی حاصل از (VES) در نیمرخ های F و X.



شکل ۴. نقشه‌های الف. هم‌تراز سطح ایستابی (سال آبی ۹۵-۱۳۹۴) و ب. هم‌ضخامت منطقه اشباع آبخوان دشت ملکان.

مطالعاتی مشخص کرد. افزایش شوری می‌تواند تحت تأثیر عواملی مانند تبخیر، بارش، وضعیت زمین شناسی و ... تفسیر شود. به این منظور، ۴۱ نمونه آب از منابع آب زیرزمینی در تیرماه ۱۳۹۵ تهیه و برای تعیین یون‌های اصلی، فرعی و کمیاب و پارامترهای فیزیکوشیمیایی، آنالیز شیمیایی شده است.

روش‌های هیدروژئوشیمی همراه با روش‌های آماری برای بررسی وضعیت شیمیایی منابع آب زیرزمینی استفاده شده است. روند تکامل ژئوشیمیایی آب زیرزمینی دشت از راه رسم نمودارهای هیدروژئوشیمیایی در محیط نرم‌افزار RockWare Aq.QA 1.1 تعیین شده است. شاخص‌های اشباع محاسبه شده به وسیله مدل‌سازی هیدروژئوشیمیایی با نرم‌افزار PHREEQC Interactive 3.0.0 برای شناخت واکنش‌های شیمیایی فعال در آبخوان استفاده شده است (Parkhurst & Appelo, 2012). برای بررسی منشأ شوری و فرآیندهای اثرگذار بر کیفیت آب زیرزمینی منطقه، دیاگرام‌های هیدروژئوشیمیایی از جمله نمودارهای ترکیبی، دیاگرام پایپر، گیبس و نسبت‌های هیدروژئوشیمیایی معرف استفاده شده است (جدول ۱).

به منظور سنجش پارامترهای اصلی و فرعی، نمونه‌ها، در ظروف پلی‌اتیلنی حمل شده است. نمونه‌های یاد شده در آزمایشگاه آبشناسی دانشگاه تبریز، آنالیز شیمیایی شده است (جدول ۲). خطای واکنش حاصل از تجزیه نمونه‌های

جهت کلی جریان آب زیرزمینی، از جنوب شرق به شمال غرب است (شکل ۴-الف). بر مبنای نتایج تفسیر داده‌های ژئوالکتریک ضخامت آبرفت محاسبه و با تفریق از نقشه هم‌عمق سطح ایستابی، نقشه هم‌ضخامت منطقه اشباع آبخوان بدست آمد (شکل ۴-ب). ضخامت آبرفت از ۴ تا ۱۲۵ متر متغیر است و متوسط ضخامت اشباع آبخوان حدود ۵۹/۴ متر است. موقعیت نقاط سونداژ، پروفیل‌های ژئوالکتریک و محل گمانه‌های اکتشافی در شکل (۴-ب) نشان داده شده است.

۳. مواد و روش‌ها

یون‌ها طی هوازدگی و گردش آب بین سازندهای زمین‌شناسی، از کانی‌ها جدا و در آب‌های زیرزمینی حل می‌شوند. غلظت این یون‌ها معمولاً تحت تأثیر لیتولوژی، سرعت و کمیت جریان آب زیرزمینی، واکنش‌های طبیعی ژئوشیمیایی، قابلیت انحلال رسوبات تبخیری و فعالیت‌های انسانی قرار دارد و نقش اصلی را در طبقه‌بندی کیفیت آب بازی می‌کنند (Garing et al., 2013). در راستای تشخیص شوری در آبخوان ساحلی دشت ملکان و تعیین عوامل مؤثر از روش‌های مختلف تجزیه و تحلیل داده‌های هیدروژئوشیمیایی استفاده شده است تا از این طریق بتوان روند تکاملی هیدروژئوشیمی، منشأ آب‌ها، شوری، اختلاط و موقعیت نفوذ آب شور را در محدوده

آب کمتر از ± 2 درصد بوده است. متغیرهای درجه حرارت، pH، هدایت الکتریکی (EC) در محل نمونه برداری اندازه گیری شده است. شکل (۵- الف) موقعیت نقاط نمونه برداری را نشان می‌دهد.

جدول ۱. مروری بر تعیین منشأ املاح و رسوبات با استفاده از نسبت‌های یونی ژئوشیمیایی (Hounslow, 1995).

پارامتر	معیار	استنتاج	پارامتر	معیار	استنتاج
	> 0.5	منع سدیم دیگری از هالیت آلبیت، تبادل یونی		> 0.8 TDS > 500	نفوذ آب شور، شورابه، تبخیر
$Na^+/(Na^+ + Cl^-)$	$= 0.5$	انحلال هالیت	Cl ⁻ /Sum Anion		
	< 0.5 TDS > 500	تبادل یونی معکوس، نفوذ آب شور		< 0.8	هواز دگی سنگ‌ها
	> 10	هواز دگی کربنات		< 1	تبادل یونی
(HCO_3^-/SiO_2)	> 5 and < 10	هواز دگی کربنات و سیلیکات	$SiO_2/(Na^+ + K^+ - Cl^-)$	> 1 and < 2	هواز دگی آلبیت
	< 5	هواز دگی سیلیکات		> 2	کانی‌های فرومگنز
	$= 0.5$	هواز دگی دولومیت		< 1	تغذیه از سازندهای آهکی
$Mg^{2+}/(Ca^{2+} + Mg^{2+})$	< 0.5	هواز دگی سنگ آهک دولومیتی	Cl ⁻ /(HCO ₃ ⁻ + CO ₃ ²⁻)	> 1	نفوذ آب شور، سازندهای تبخیری، کودهای شیمیایی
	> 0.5	انحلال دولومیت، ته نشست کلسیت یا آب دریا			
	$= 0.5$	انحلال ژیپس		$Na^+ > Cl^-$	منشأ سدیم به غیر از هالیت و ناشی از تبادل کاتیونی سیلیکات‌ها
$Ca^{2+}/(Ca^{2+} + SO_4^{2-})$	< 0.5 pH > 5.5	حذف کلسیم - تبادل یونی یا رسوب کلسیم	$(Na^+ - Cl^-)$	$Na^+ = Cl^-$	منشأ سدیم از کانی هالیت
	< 0.5 pH < 5.5	اکسیداسیون پیریت			
	> 0.5	منع کلسیم غیر از ژیپس، کربنات‌ها یا سیلیکات‌ها		$Na^+ < Cl^-$	تبادل یونی معکوس

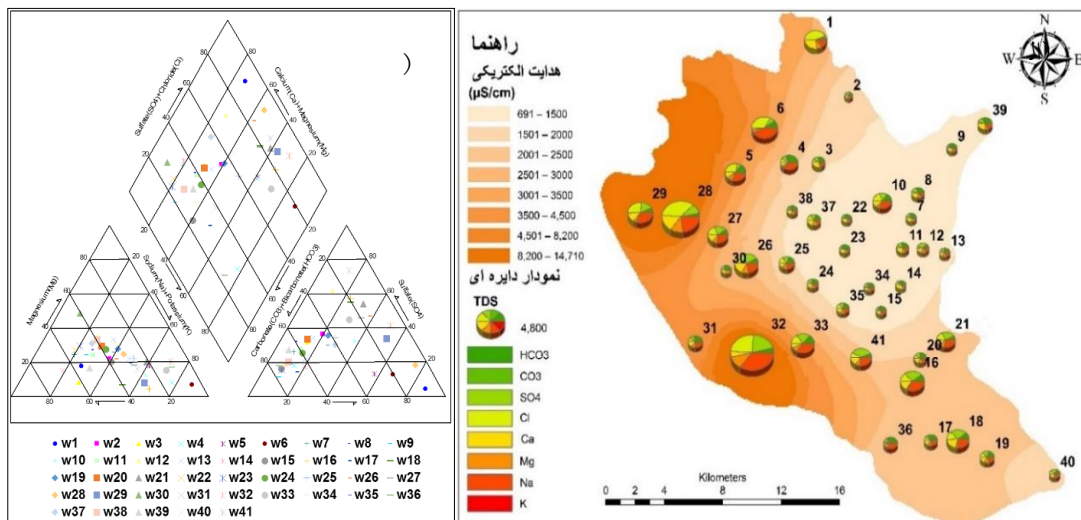
جدول ۲. مشخصات آماری نتایج آنالیز شیمیایی منابع انتخابی دشت ملکان.

پارامتر	pH	EC	TDS	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
واحد	-	µmhos/cm					mg/l				
میانگین	7.82	2749.15	2184.16	183	73.83	384.57	8.89	535.89	2.52	441.07	511.5
انحراف معیار	0.45	2817.5	1974.33	155.72	85.71	515.21	11.37	165.43	9.34	783.08	612.1
ضریب تغییرات %	5.75	102.49	90.39	85.09	116.09	133.97	127.9	30.87	370.6	177.5	119.6
حداکثر	8.6	14710	10494.3	872	427.2	2782.6	68.12	1088.24	45.6	3704.1	3278.9
حداقل	6.9	691	572.65	35.2	16.32	29.04	0.78	239.12	0	23.03	56.6
مد	7.9	1283	-	67.2	38.4	96.786	6.273	444.08	0	450.49	-
میانه	7.9	1482	1414.605	129.6	50.88	174.216	6.273	497.76	0	130.14	251.7
دامنه تغییرات	1.7	14019	9921.7	836.8	410.88	2753.5	67.34	849.12	45.6	3681.04	3222.3
چولگی	-0.46	2.51	2.7	2.84	3.58	3.02	4.05	0.93	3.76	2.98	2.66
وارانس	0.2	7938333	3897962	24249	7346	265446	129.2	27368	87.2	613208	374747

زیرزمینی و نهشته‌های رسی-مارنی آبخوان است. تغییرات آنیونی آب زیرزمینی از آنیون HCO_3^- در منطقه تغذیه به آنیون‌های SO_4^{2-} و Cl^- در مناطق تخلیه است (شکل ۵-ب). به لحاظ ژئوشیمیایی مسیر تکاملی آب زیرزمینی در ارتباط با انحلال کانی‌های تبخیری است. منشأ کانی‌های تبخیری و شوری آب، وجود رسوبات رسی حاوی نمک (Q_s) است. با در نظر گرفتن غلظت بالای عناصر کلسیم، سدیم، کلراید، سولفات و بیکربنات، احتمال ورود آنها به آب زیرزمینی از طریق انحلال کربنات‌ها (رسوبات آهکی و دولومیتی ارتفاعات شرق و جنوب شرق دشت)، اختلاط با آب‌های تحت تأثیر فرایند ژئوترمال و محلول‌های نمکی (از واکنش‌های بین آب و رسوبات رسی-مارنی به وجود می‌آیند) زیاد است. به‌علت بالا بودن سطح آب و تبخیر آن و نیز به سبب وجود املاح زیاد در آب، لایه‌هایی از نمک در بین نهشته‌های آبرفت تشکیل شده و باعث افزایش بیش از حد غلظت کل مواد جامد محلول آب‌زیرزمینی در شمال غرب شده‌اند. روند تغییرات آب زیرزمینی دشت ملکان از رخساره چیره آب زیرزمینی در مناطق شرق و جنوب شرق، مجاور ارتفاعات، متأثر از سازندهای آهکی، بیکربنات کلسیک، تا رخساره‌های سولفات سدیک و کلروره سدیک در مناطق میانی و تخلیه است.

۴. نتایج و بحث

در محدوده مطالعاتی دشت ملکان، داده‌های هیدروژئوشیمیایی با کمک نمودارهای پایپر و گیس، نسبت‌های یونی و شاخص‌های اشباع برای بررسی مکانیسم و کنترل شیمی آب‌های زیرزمینی و عوامل تأثیرگذار بر آن، استفاده شده‌اند. نتایج تجزیه آزمایشگاهی نمونه‌های آب زیرزمینی نشان می‌دهد که حضور عناصر اصلی در غلظت‌های بالا عامل افزایش هدایت الکتریکی (شکل ۵-الف) تغییرات هدایت الکتریکی و نمودار دایره‌ای نمونه‌های آب زیرزمینی دشت ملکان را با بزرگی بر حسب TDS نشان می‌دهد. تواتر یونی در آب‌های زیرزمینی دشت ملکان در تیرماه 1395 به‌صورت $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ + \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+} = \text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$ و $\text{Na}^+ + \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} = \text{Cl}^- > \text{HCO}_3^-$ است. برای درک بهتر وضعیت آب زیرزمینی از لحاظ شیمیایی می‌توان با استفاده از نمودار پایپر و تعیین نقاط آنیون و کاتیون‌های اصلی روی نمودار، نوع آب‌ها، رخساره‌های هیدروژئوشیمیایی و مسیرهای تکامل ژئوشیمیایی را تعیین کرد. توزیع نقاط در مثلث کاتیونی به‌صورت خطی از ضلع کلسیم-منیزیم به سمت گوشه سدیم است و نشان‌دهنده تغییر ترکیب آب تحت تأثیر فرایندهای هیدروژئوشیمیایی از جمله تبادل یونی بین آب

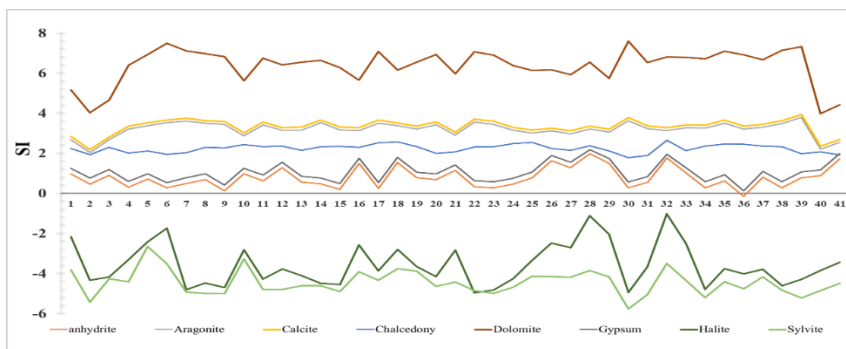


شکل ۵. الف. تغییرات هدایت الکتریکی و نمودار دایره‌ای و ب. نمودار پایپر منابع آب زیرزمینی دشت ملکان.

فوق اشباع شدن آب زیرزمینی نسبت به کلسیت (Langmuir, 1997) و در نتیجه رسوب آن و تشکیل رخساره هیدروشمیایی $\text{Na}^+ - \text{SO}_4^{2-}$ می‌شود.

شاخص‌های اشباع حاصل از مدل‌سازی ژئوشیمیایی آبخوان حاکی از محیط شیمیایی مناسب برای انحلال هالیت (شاخص اشباع منفی) و رسوب‌گذاری کلسیت (شاخص اشباع مثبت) است (شکل ۶). توزیع غلظت‌ها تأثیر بیشتر کنترل‌کننده‌های زمین‌شناسی بر ترکیب آب زیرزمینی آبخوان را محتمل می‌کند. به‌منظور بررسی تأثیر نهشته‌های مذکور بر ترکیب آب زیرزمینی از نسبت‌های یونی معرف استفاده شده است.

حرکت آب زیرزمینی در جهت شیب آبخوان و تماس آن با رسوبات رسی-مارنی سبب آزاد شدن Na^+ و خروج Ca^{2+} و Mg^{2+} از آب می‌شود. افزایش تدریجی رسوبات هالیتی در مسیر جریان آب در روند تکاملی آنیون‌های آبخوان از بیکربناتی به سولفاتی و سپس کلروری مشهود است (رخساره $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$). بر این اساس ورود Na^+ به آب زیرزمینی در اثر انحلال نهشته‌های هالیتی و تماس آن با رسوبات مارنی آبرفت، سبب جذب Na^+ و ورود Ca^{2+} به آب زیرزمینی و تشکیل رخساره $\text{Cl}^- - \text{Ca}^{2+}$ می‌شود. قابلیت انحلال رسوبات تبخیری و واکنش بیکربنات آب نفوذی با این نهشته‌ها، باعث افزایش غلظت Ca^{2+} (اثر یون مشترک)



شکل ۶. شاخص اشباع کانی‌های محتمل براساس ترکیب شیمیایی آب زیرزمینی دشت ملکان.

پلاژیوکلاز باشد. بیشتر سدیم موجود در آب‌های زیرزمینی از فرایند تبادل یونی حاصل می‌شود، هوازدگی پلاژیوکلازهای غنی از سدیم و تبادل یونی و انحلال ژیپس، هالیت و دیگر نمک‌ها کیفیت شیمیایی آب زیرزمینی را تحت تأثیر قرار می‌دهد. در رابطه مقادیر یون کلر با سدیم ($\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$)، اگر $\text{Na}^+ = \text{Cl}^-$ باشد، منشأ سدیم از کانی‌های هالیت است، اگر $\text{Na}^+ < \text{Cl}^-$ باشد، نشان‌دهنده عکس تبادل یونی (یا تحت شرایطی با توجه به مقادیر TDS می‌تواند خطا در آنالیزها باشد) است. در صورتی که $\text{Na}^+ > \text{Cl}^-$ باشد، منشأ سدیم، غیر از هالیت است و می‌تواند از آلپیت‌ها یا تبادل یونی طبیعی باشد (Hounslow, 1995). مقادیر ($\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$) در آب‌های زیرزمینی ملککان در جدول (۳) نشان داده شده است.

۵. نسبت‌های یونی معرف

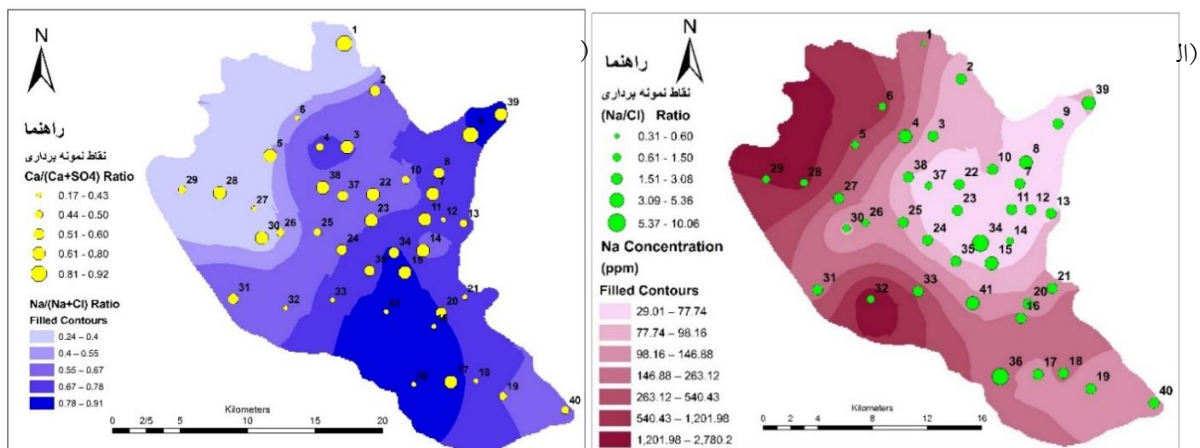
نسبت‌های یونی، شاخص‌های مناسبی در ارزیابی شیمی منابع آب هستند و استفاده از آن‌ها در تعیین منشأ نمک‌ها بسیار کمک خواهد کرد (Hounslow, 1995). یون کلر به‌عنوان شاخص شوری در آب‌های زیرزمینی، نقش مؤثری در تغییرات کیفی آب زیرزمینی دارد. منبع اصلی کلر در آب‌های زیرزمینی اتمسفر است که غلظت آن از طریق میزان آب از دست رفته به‌وسیله تبخیر قبل از ورود به منطقه اشباع کنترل می‌شود. در زون اشباع غلظت کلر ثابت است، مگر در زمانی که اختلاط با انواع آب‌های دیگر صورت پذیرد (Mazor, 2004). منبع اصلی سدیم علاوه بر هالیت می‌تواند از آب دریا، چشمه‌های معدنی داغ، شورابه‌ها و بعضی سیلیکات‌های سدیک اغلب شامل

رسوبگذاری کلسیت می‌شود (جدول ۳). افزایش غلظت یون Ca^{2+} از منبعی غیر از انحلال ژپس (کربنات‌ها یا سیلیکات‌ها) است.

نسبت $Na^+/(Na^++Cl^-)$: مقادیر بیش از ۰/۵ برای این نسبت نشان از افزایش غلظت سدیم و ورود آن به آب زیرزمینی از منبعی غیر از انحلال هالیت است. به عبارت دیگر فرایند تبادل کاتیونی و جانشینی یون‌های کلسیم و منیزیم محلول در آب زیرزمینی (کاتیون‌های با بار بیشتر و شعاع هیدراتی کوچکتر) در رس‌ها سبب آزاد شدن سدیم می‌شود که به نام کاهش طبیعی تعریف می‌شود. از طرف دیگر نسبت $Na^+/(Na^++Cl^-) < 0.5$ نشان‌دهنده کاهش غلظت سدیم به دلیل وجود رس‌های غنی از کلسیم (رسوبات مارنی) در مسیر جریان آب زیرزمینی است. آب زیرزمینی با شوری بالا ($TDS > 500$) سبب آزاد شدن یون‌های کلسیم و منیزیم در آب زیرزمینی و جذب سدیم توسط رس‌ها می‌شود (فرایند تبادل یونی وارون). این پدیده در نمونه‌های ۱، ۱۴، ۲۸، ۳۰ و ۳۷ مشاهده شده است. مقادیر مساوی ۰/۵ برای نسبت مورد نظر، از انحلال رسوبات تبخیری هالیوت و مقادیر < 0.5 رسوبات تبخیری هالیوت و مقادیر > 0.5 رسوبات تبخیری هالیوت را بر ترکیب شیمیایی آب زیرزمینی دشت ملکان دارد (شکل ۷-ب و جدول ۳).

در اکثر نمونه‌ها مقادیر $Na^+ > Cl^-$ نشان می‌دهد که منشأ سدیم به غیر از هالیت و ناشی از تبادل یونی و سیلیکات‌ها (آلیت‌ها) است (جدول ۳). میزان نسبت یون سدیم به کلر (Na^+/Cl^-) در آب شور دریا و دریاچه‌ها حدود ۰/۸۵ و در محلول‌های نمکی ۰/۶۵ در آب شور میدان‌های نفتی ۰/۶ است (ناصری و همکاران، ۱۳۹۰). از آنجا که نسبت یون سدیم به کلر معمولاً در پدیده تبادل یونی کمتر تحت تأثیر قرار می‌گیرد، در مطالعه نفوذ جبهه‌های آب شور به داخل سفره و همچنین تشخیص منشأ شوری از این پارامتر به‌عنوان شاخص استفاده می‌شود. این میزان گویای نفوذ آب شور از پهنه‌های رسی نمکی حاشیه شمال و شمال‌غربی آبخوان است (شکل ۷-الف).

نسبت $Ca^{2+}/(Ca^{2+}+SO_4^{2-})$ از این نسبت در تعیین منشأ کلسیم، انحلال ژپس، تعویض یونی و رسوب‌گذاری کلسیت استفاده می‌شود. مقدار کمتر از ۰/۵ برای نسبت مورد نظر در pH خنثی، به دلیل کاهش غلظت یون کلسیم بر اثر فرایند تبادل یونی یا رسوب کلسیت پدیدار می‌شود. کلسیم از تشکیلات آهکی، دولومیتی و مارنی ارتفاعات شرقی دشت تأمین می‌شود. طبعاً در این بین، تبادل یونی بین کلسیم و منیزیم با سدیم و پتاسیم صورت گرفته است و در مواردی که $Ca^{2+}/(Ca^{2+}+SO_4^{2-}) > 0.5$ است (شکل ۷-ب)، سبب به وجود آمدن تنوع آب‌هایی با مشخصات بیکربناته کلسیک و سدیک، کلراید سدیک و در نهایت



شکل ۷. الف. تغییرات نسبت (Na^+/Cl^-) و پراکنش غلظت یون سدیم و ب. تغییرات نسبت $(Ca^{2+}/(Ca^{2+}+SO_4^{2-}))$ و پراکنش نسبت $(Na^+/(Na^++Cl^-))$.

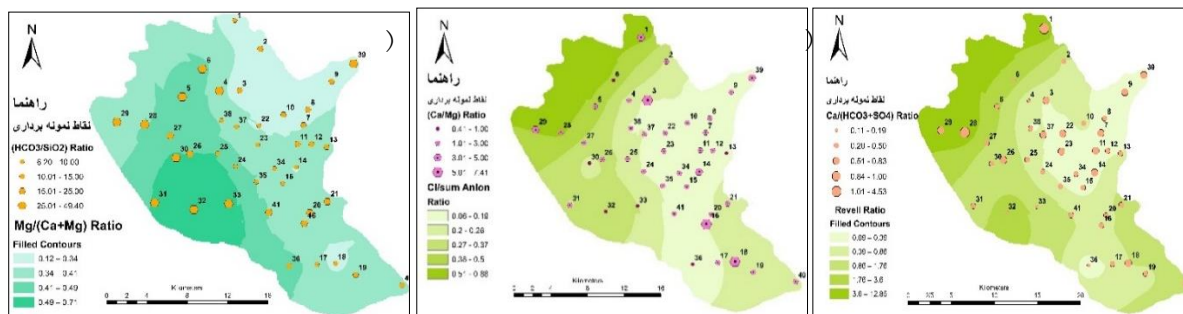
که نشان‌دهنده هوازدگی سنگ‌های آهکی و دولومیتی است. مقادیر این نسبت از شرق به غرب و به سمت مرکز در بخش میانی افزایش نشان می‌دهد. این افزایش می‌تواند به دلیل خارج شدن کلسیم بر اثر رسوب‌گذاری کلسیت روی دهد. اشباع کلسیت در بخش شرقی به سمت میانی افزایش نشان می‌دهد که تطابق آن با این نسبت نشان‌دهنده منشأ منیزیم ناشی از هوازدگی سنگ‌های دولومیتی است (شکل ۸-ج و جدول ۳).

نسبت (Ca^{2+}/Mg^{2+}) در سنگ‌های دولومیتی را بین یک تا سه و برای سنگ‌های آهکی بین ۸ تا ۳ گزارش کرده‌اند (Shuster & White, 1971). محدوده تغذیه از نظر کلسیم بیکربنات غنی است و پس از مدت کوتاهی به اشباع می‌رسد و یون‌های کلسیم به تعادل می‌رسند. اگر مقدار این نسبت کمتر از یک باشد، باعث واپاشی خاک و کاهش تدریجی عملکرد آن می‌شود. از طرف دیگر این نسبت در شناسایی سازندهای آهکی از دولومیتی استفاده می‌شود. اگر نسبت (Ca^{2+}/Mg^{2+}) نزدیک به یک باشد، احتمالاً یون کلسیم از محلول، استفاده شده است. در محدوده مطالعاتی مقدار این نسبت در نمونه‌های ۶، ۳۰، ۳۲، ۳۳ و ۳۶ کمتر از یک و در نمونه‌های ۳، ۱۴، ۱۶ و ۱۸ بیشتر از سه و در سایر نمونه‌ها بیش از یک و کمتر از سه محاسبه شده است و نشان می‌دهد آب‌های زیرزمینی از سازندهای دولومیتی، دولومیت آهکی و آهک دولومیتی مربوط به دوران‌های مختلف زمین‌شناسی (تریاس، ژوراسیک و کرتاسه) تغذیه می‌شوند (جدول ۳ و شکل ۸-ب).

نسبت $Cl/(HCO_3^-+CO_3^{2-})$: روش اندیس رول بر پایه نسبت غلظت یون کلر به مجموع یون‌های بیکربنات و کربنات استوار است. این اندیس معیار مناسبی برای ارزیابی و تشخیص آلودگی آب‌های زیرزمینی به وسیله آب دریا یا آب‌های شور فسیلی است. در اکثر نقاط مقادیر این نسبت در محدوده مطالعاتی، زیر یک است و نشان می‌دهد که آبخوان از رسوبات آهکی و دولومیتی تغذیه می‌شود. اما در برخی از نمونه‌ها این نسبت بالاتر از یک است که تحت تأثیر آب شور و کودهای شیمیایی هستند. همچنین نسبت $(Ca^{2+}/(HCO_3^-+SO_4^{2-})) > 1$ نشان‌دهنده غنی‌شدگی از کلسیم و نفوذ آب شور است. این نسبت در حاشیه شمال‌غربی آبخوان بزرگتر از یک است و گویای اختلاط و نفوذ آب شور از پلایاها و پهنه‌های رسی نمکی شمال و شمال‌غرب آبخوان است (شکل ۸-الف و جدول ۳).

نسبت $Cl/Sum\ Anion$: در این نسبت مقادیر کمتر از ۰/۸ مربوط به هوازدگی سنگ‌ها هستند. در محدوده مطالعاتی مقدار این نسبت در اکثر نقاط کمتر از ۰/۸ است که نشان‌دهنده غالب بودن هوازدگی سنگ‌هاست (جدول ۳). با در نظر گرفتن مقدار تصحیحی و تفکیکی ۰/۵ به‌عنوان معیار برای این نسبت در منطقه مطالعه‌شده، حاشیه شمال‌غربی (خروجی) آبخوان تحت تأثیر پدیده تبخیر و نفوذ آب شور از پلایاهای امروزی و پهنه‌های رسی نمکی قرار می‌گیرد (شکل ۸-ب).

نسبت $Mg^{2+}/(Ca^{2+}+Mg^{2+})$: این نسبت معرف هوازدگی و انحلال سنگ‌های آهکی و دولومیتی است. مقدار میانگین آن در محدوده مطالعاتی کمتر از ۰/۵ است



جدول ۳. پارامترها و نسبت‌های یونی مورد بحث در محدوده مطالعاتی دشت ملکان.

NO	Ca ²⁺ /Mg ²⁺	Na ⁺ /Ca ²⁺	Na ⁺ /Cl ⁻	Na-Cl	HCO ₃ /SiO ₂	SiO ₂ /(Na+K+Cl)	Cl-/Sum Anion	Mg ²⁺ /(Mg+Ca)	Ca ²⁺ /(Ca+SO ₄)	Na ⁺ /(Na+Cl)	Ca ²⁺ /(HCO ₃ +SO ₄)	Cl ⁻ /(HCO ₃ +CO ₃)	Cl ⁻ /Br ⁻	Cl ⁻ /Br ⁻ molar	Li ⁺ /Cl ⁻ molar	CAI
1	3.08	0.49	0.31	-33.21	9.4	-0.01	0.88	0.24	0.92	0.24	4.53	11.52	622.56	0.0007	0.0018	0.69
2	1.75	0.22	1.87	1.56	11.0	0.22	0.20	0.36	0.51	0.65	0.47	0.460	132.28	0.0033	0.0000	-0.88
3	7.41	0.20	1.99	2.30	11.8	0.27	0.14	0.12	0.66	0.67	0.73	0.267	301.35	0.0014	0.0126	-1.18
4	1.70	0.74	5.27	18.07	49.4	0.02	0.15	0.37	0.44	0.84	0.18	0.218	785.96	0.0005	0.0000	-4.31
5	1.14	0.15	1.04	0.86	28.8	0.16	0.57	0.47	0.62	0.51	0.50	1.978	526.47	0.0008	0.0012	-0.11
6	0.64	0.56	1.27	12.11	46.7	0.02	0.67	0.61	0.25	0.56	0.14	3.377	965.80	0.0004	0.0003	-0.27
7	2.25	0.10	1.72	0.81	14.7	0.48	0.10	0.31	0.48	0.63	0.60	0.165	107.51	0.0041	0.0000	-0.86
8	1.66	0.20	3.14	2.87	12.2	0.26	0.08	0.38	0.57	0.76	0.47	0.139	-	0.0000	0.0000	-2.25
9	2.03	0.18	2.37	1.51	10.3	0.48	0.11	0.33	0.81	0.70	0.54	0.135	1388.9	0.0003	0.0000	-1.49
10	2.06	0.41	1.59	7.51	11.5	0.10	0.38	0.33	0.44	0.61	0.41	1.279	604.77	0.0007	0.0023	-0.66
11	1.89	0.19	2.13	2.23	10.2	0.36	0.13	0.35	0.62	0.68	0.52	0.225	284.91	0.0015	0.0000	-1.2
12	1.08	0.17	2.18	4.33	11.5	0.15	0.12	0.48	0.38	0.69	0.43	0.468	208.08	0.0021	0.0040	-1.21
13	0.93	0.23	2.08	2.62	13.0	0.20	0.16	0.52	0.47	0.68	0.37	0.333	644.80	0.0006	0.0000	-1.16
14	4.33	0.08	0.85	-0.35	7.5	-0.92	0.21	0.19	0.79	0.46	0.83	1.282	1282.1	0.0003	0.0000	0.08
15	1.93	0.35	4.26	3.22	8.6	0.27	0.09	0.34	0.71	0.81	0.43	0.123	118.71	0.0037	0.0000	-3.45
16	5.87	0.58	2.85	23.50	23.1	0.02	0.24	0.15	0.32	0.74	0.36	1.239	173.26	0.0025	0.0012	-1.87
17	1.53	0.41	2.86	5.20	8.1	0.25	0.17	0.40	0.67	0.74	0.36	0.252	313.40	0.0014	0.0000	-1.96
18	5.60	0.37	2.09	12.29	9.8	0.07	0.25	0.15	0.42	0.68	0.52	1.231	123.07	0.0036	0.0026	-1.13
19	1.13	0.21	1.59	2.81	10.6	0.24	0.23	0.47	0.46	0.61	0.40	0.559	236.03	0.0018	0.0000	-0.71
20	1.33	0.21	2.24	2.79	22.2	0.13	0.14	0.43	0.54	0.69	0.46	0.260	277.96	0.0016	0.0065	-1.32
21	1.03	0.22	2.13	2.23	6.3	0.03	0.32	0.49	0.28	0.65	0.30	2.203	434.98	0.0010	0.0026	-0.87
22	1.97	0.11	1.81	0.75	8.0	0.93	0.09	0.34	0.74	0.64	0.58	0.128	180.81	0.0024	0.0000	-1.04
23	1.70	0.12	1.96	1.03	9.2	0.77	0.10	0.37	0.76	0.66	0.55	0.130	146.31	0.0030	0.0000	-1.09
24	1.37	0.22	2.13	2.23	6.3	0.12	0.15	0.42	0.44	0.54	0.60	0.256	178.07	0.0024	0.0000	-1.22
25	1.18	0.34	1.86	5.44	7.1	0.22	0.27	0.46	0.44	0.65	0.37	0.718	258.49	0.0017	0.0000	-0.89
26	1.63	0.10	1.15	3.26	20.2	0.12	0.38	0.38	0.44	0.54	0.60	2.518	526.31	0.0008	0.0021	-0.16
27	1.54	0.31	1.58	8.20	20.0	0.05	0.35	0.39	0.38	0.61	0.44	1.780	267.77	0.0016	0.0010	-0.59
28	1.22	0.38	0.62	-39.54	25.1	-0.01	0.75	0.45	0.63	0.38	1.30	12.85	752.98	0.0005	0.0004	0.38
29	3.46	0.20	1.17	5.72	25.5	0.05	0.53	0.22	0.45	0.54	0.60	4.251	358.38	0.0012	0.0004	-0.17
30	0.83	0.01	0.97	-0.03	29.3	-18.71	0.11	0.55	0.66	0.49	0.44	0.161	2184.3	0.0002	0.0000	0.01
31	1.30	0.40	2.75	6.43	38.9	0.05	0.18	0.44	0.57	0.73	0.36	0.313	260.83	0.0017	0.0000	-1.77
32	0.41	0.46	1.43	36.38	30.1	0.01	0.51	0.71	0.17	0.59	0.18	7.318	652.47	0.0006	0.0009	-0.43
33	0.87	0.59	2.44	21.38	39.3	0.02	0.29	0.54	0.23	0.71	0.19	1.111	258.79	0.0017	0.0010	-1.45
34	1.02	0.32	5.84	3.14	7.6	0.30	0.06	0.49	0.53	0.85	0.33	0.088	10.02	0.0442	0.0000	-5.05
35	1.37	0.19	1.54	2.22	6.2	0.49	0.25	0.42	0.55	0.61	0.48	0.556	162.65	0.0027	0.0000	-0.59
36	0.56	0.72	10.06	11.75	10.6	0.10	0.07	0.64	0.60	0.91	0.11	0.096	93.61	0.0047	0.0000	-9.23
37	1.38	0.08	0.88	-0.66	8.1	-2.09	0.29	0.42	0.60	0.47	0.63	0.726	360.95	0.0012	0.0028	0.08
38	1.19	0.08	2.37	1.70	8.8	0.49	0.11	0.46	0.65	0.70	0.43	0.154	313.40	0.0014	0.0000	-1.52
39	3.05	0.27	4.39	4.87	34.4	0.08	0.07	0.25	0.66	0.81	0.56	0.111	154.58	0.0028	0.0203	-3.44
40	2.05	0.26	1.91	3.20	13.1	0.13	0.21	0.33	0.46	0.66	0.49	0.615	173.84	0.0022	0.0000	-0.98
41	1.68	0.49	3.76	15.83	21.8	0.01	0.14	0.37	0.27	0.79	0.32	1.257	643.24	0.0006	0.0000	-2.82

تبادل یونی بین آب زیرزمینی و میزبانان محیطی است. اندیس کلروآلکالن (CAI)، نشان‌دهنده تغییرات در ترکیبات شیمیایی آب‌های زیرزمینی طی مسیر حرکت از محل تغذیه تا تخلیه است. اگر اندیس کلروآلکالن، منفی باشد؛ یعنی به‌طور مستقیم تبادل یونی صورت می‌گیرد، اگر مثبت باشد عکس آن انجام شده است. در دشت ملکان این اندیس در اکثر نقاط منفی است. در حالی که مقادیر اندیس مورد نظر در نمونه‌های ۱، ۱۴، ۲۸، ۳۰، ۳۷ مثبت است که نشان‌دهنده عکس تبادل یونی است (جدول ۳). با توجه به این نتایج، در مسیر جریان آب زیرزمینی به واسطه نفوذ آب از شورابه‌های تبخیری، فعالیت‌های انسانی و واکنش‌های شیمیایی بین آب-سنگ، تغییرات متفاوتی در ترکیب شیمیایی آب ایجاد و سبب تغییر در تعادل یون‌ها می‌شود بدین منظور در راستای تشخیص فرایند تبادل یونی در آبخوان از سه نمودار ترکیبی استفاده شده است (شکل ۹).

در نمودار $(Na^+ - Cl^-)$ نسبت به $(Ca^{2+} + Mg^{2+}) - (HCO_3^- + SO_4^{2-})$ نقاطی که نزدیک به مقدار صفر و روی محور x قرار دارند، تحت تأثیر تبادل یونی واقع نشده‌اند. به‌علاوه اگر انحلال کانی‌های کلسیت، دولومیت و ژپس به‌طور سازگار روی دهد و تبادل یونی صورت نگیرد، مقدار $(Ca^{2+} + Mg^{2+}) - (HCO_3^- + SO_4^{2-})$ نیز به سمت صفر میل خواهد کرد، در نتیجه آب‌هایی که تبادل یونی را تحمل کرده‌اند، در طول خط با شیب ۱- قرار می‌گیرند (Marie & Vengosh, 2001). شیب منفی نزدیک به واحد در نمودار $(Na^+ - Cl^-)$ در مقابل $(Ca^{2+} + Mg^{2+}) - (HCO_3^- + SO_4^{2-})$ نیز نشان‌دهنده چیرگی تبادل کاتیونی در تعیین ترکیب شیمیایی آب زیرزمینی دشت ملکان است (شکل ۹-الف). پنج نمونه در محدوده بیش از (۰ و ۰) یعنی عکس تبادل یونی قرار دارند. بدین ترتیب کلسیم و منیزیم موجود در آب با سدیم و پتاسیم موجود در خاک تعویض می‌شوند (عکس تبادل یونی).

هوازدهگی کربنات‌ها سبب ایجاد نسبتی از HCO_3^- (SiO_2) بیشتر از ۱۰ خواهد شد و اگر این نسبت کمتر از ۵ باشد هوازدهگی سیلیکات‌ها را خواهیم داشت (Hounslow, 1995). در اثر هوازدهگی سیلیکات‌ها، نسبتی از (Na^+ / Ca^{2+}) در آب ایجاد می‌شود که با ترکیب پلاژیوکلازی که سیلیکات از آن منشأ می‌گیرد، مشابه است (Drever, 1988). نسبت یاد شده در منطقه به دلیل تبادل یونی طبیعی، باعث ته‌نشست کلسیم یا مورد استفاده قرار گرفتن آن در واکنش‌های دیگر و آزاد شدن سدیم می‌شود. نسبت $SiO_2 / (Na^+ + K^+ - Cl^-)$ در صورتی که کمتر از یک باشد نیز نشان از تبادل یونی است، نتایج جدول (۳) گویای رخداد پدیده تبادل یونی در آبخوان است.

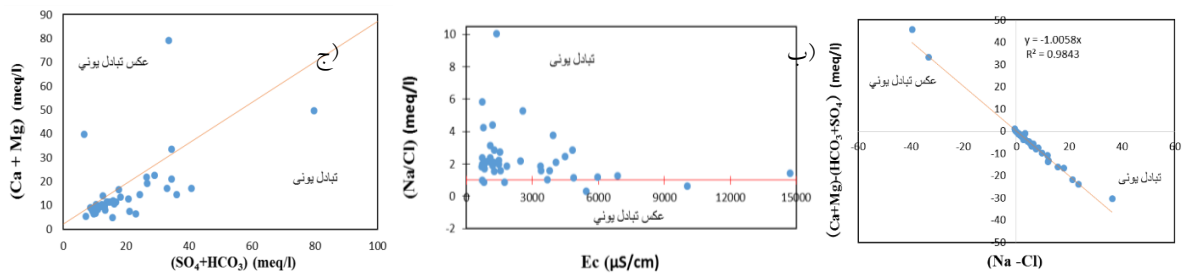
۶. تبادل یونی

فرایند تبادل یونی در مکان‌هایی رخ می‌دهند که کانی‌های رسی غنی از سدیم براساس رابطه (۱) با کلسیم و منیزیم موجود در آب زیرزمینی واکنش می‌دهند و باعث ورود سدیم به آب زیرزمینی می‌شوند (Hounslow, 1995).

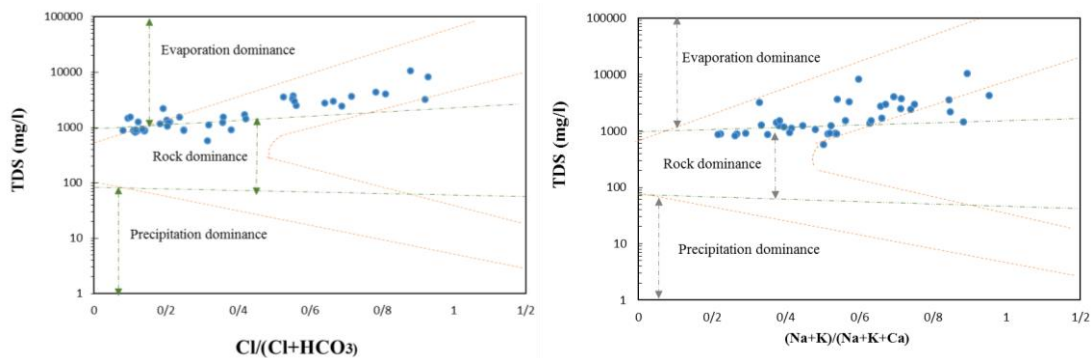
(۱)

$Ca^{2+} + 2 Na^+ - Clay \rightarrow Ca^{2+} - Clay + 2 Na^+$
بدین ترتیب می‌توان تبادل یونی برای سدیم را از عوامل مهم مؤثر بر کیفیت آب زیرزمینی دانست. براتی نمایش فرایندهای تبادل یونی و عکس آن از نمودارهای ترکیبی با استفاده از توابع بین اجزای تشکیل دهنده شیمیایی متأثر از فرایند تبادل یونی استفاده می‌شود. با توجه به شرایط محدوده مطالعاتی، نمودار ترکیبی ترسیم شده در شکل (۹) و نسبت یونی $Na^+ / (Na^+ + Cl^-)$ (جدول ۳) یون سدیم دارای منشأ دوگانه از سازندهای زمین‌شناسی (رسوبات رسی) و نفوذ آب شور از پهنه‌های رسی نمکی و شورابه‌های تبخیری و انحلال نهشته‌ها و املاح از پلایاهای امروزی است.

در زمینه تبادل یونی، شولر، اندیس کلروآلکالن (Cl^-) را $CO_3^{2-} + HCO_3^- + SO_4^{2-} / (Na^+ + K^+)$ را پیشنهاد داده است (Ravikumar et al., 2015). این اندیس نشان‌دهنده



شکل ۹. نمودارهای فرایند تبادل یونی در محدوده دشت ملکان.



شکل ۱۰. نمودار گیبس محدوده مطالعاتی دشت ملکان.

۷. دیاگرام گیبس

دیاگرام گیبس برای تشخیص واکنش‌های سنگ و آب، براساس نسبت‌های وزنی $(Na^+ + K^+) / (Na^+ + K^+ + Ca^{2+})$ و نسبت TDS به $Cl^- / (Cl^- + HCO_3^-)$ در مقیاس لگاریتمی ترسیم می‌شود (Annapoorna & Janardhana, 2015). این دیاگرام شامل سه محدوده واکنش‌های تبخیری و تبلور، واکنش سنگ-آب و واکنش از بارش‌ها است (Kumar et al., 2015). همانگونه که در شکل دیده می‌شود ۲۹ درصد نمونه‌ها در محدوده سنگ-آب و ۷۱ درصد از نمونه‌ها در محدوده تبخیر و تبلور قرار گرفته‌اند، در واقع این نمودار نشان‌دهنده متأثر بودن کیفیت آب زیرزمینی از واکنش‌های تبخیر و تبلور نسبت به واکنش‌های سنگ-آب است. در شمال غربی دشت به علت بالا بودن سطح آب، تبخیر از منابع آب زیرزمینی انتهای دشت می‌تواند از دلایل شوری آب در این آبخوان باشند. با در نظر داشتن نتایج فوق، از نسبت عناصر Cl^- به Br^-

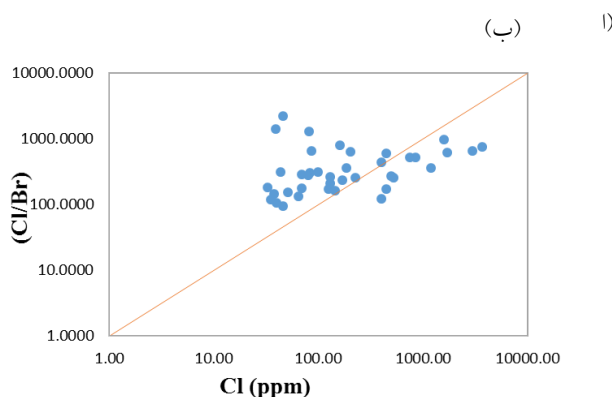
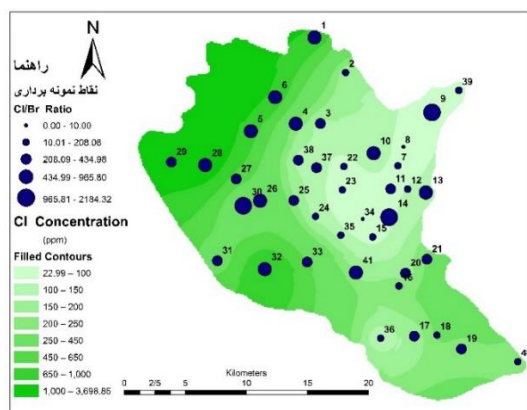
در نمودار دو متغیره EC به (Na^+ / Cl^-) نمونه‌هایی در بالای خط $Na^+ / Cl^- = 1$ قرار دارند، دارای منشأ دوگانه از سازندهای زمین‌شناسی (رسوبات رسی) و نفوذ آب شور از پهنه‌های رسی نمکی، شورابه‌های تبخیری و پلایاهای امروزی هستند و بیانگر فرایند تبادل یونی هستند (شکل ۹-ب). نمونه‌هایی که مقادیر EC آنها بالای ۵۰۰۰ است (۱، ۶، ۲۸، ۲۹) در حاشیه شمال غربی دشت، نشان‌دهنده نفوذ آب شور از پهنه‌های رسی نمکی، شورابه‌های تبخیری و پلایاها هستند. اکثر نمونه‌ها تحت تأثیر فرایند تبادل یونی طبیعی و نمونه‌های ۱، ۱۴، ۲۸، ۳۰ و ۳۷ متأثر از عکس تبادل یونی هستند.

در نمودار $(SO_4^{2-} + HCO_3^-)$ نسبت به $(Ca^{2+} + Mg^{2+})$ خط ۱:۱ نشان‌دهنده فرایند انحلال کلسیت، دولومیت و ژپس است. بیشتر نمونه‌ها زیر خط ۱:۱ قرار گرفته‌اند و بیانگر تعویض یونی و نشانگر انحلال کانی‌های کلسیت و دولومیت در آب زیرزمینی هستند (شکل ۹-ج).

تبخیرشده) کمتر از ۷۰، شورابه‌های میداین نفتی از ۱۰۰ تا ۳۰۰، سنگ‌های تبخیری حاوی هالیت بیشتر از ۳۰۰ و حتی بیشتر از ۱۰۰۰، آب زیرزمینی آلوده به پساب خانگی و آب برگشتی مزارع ۲۰۰ تا ۳۵۰ و کشاورزی کمتر از ۳۰۰ و حتی کمتر از ۵۰ بدست آمده است (Davis et al., 1998; Vengosh & Pankratov, 1998). نسبت جرمی عناصر پایستار (Cl/Br^-) برای نمونه‌های آب زیرزمینی دشت ملکان از ۹۳ تا ۲۱۸۴ متغیر است که در بازه آب‌های زیرزمینی متأثر از انحلال نهشته‌های تبخیری (نمونه‌های واقع در خروجی دشت) و متأثر از آب برگشتی کشاورزی (نمونه‌های مناطق بالادست و میانی آبخوان) و آلوده به پساب خانگی (نمونه‌های واقع در مراکز جمعیتی) قرار می‌گیرد (جدول ۳). تغییرات نسبت (Cl/Br^-) در نمونه‌های آب زیرزمینی دشت ملکان متأثر از تفاوت قابل توجه غلظت یون‌های کلر و برم است. غلظت بالای عنصر کلر و روند افزایش سریع آن در مسیر جریان آب زیرزمینی نسبت به غلظت اندک و افزایش تدریجی عنصر برم، در نمودار نسبت (Cl/Br^-) در مقابل یون Cl^- مشهود است. عنصر Br^- به دلیل اندازه یونی بزرگ در ساختار معدنی هالیت وارد نمی‌شود، براین اساس انحلال هالیت باعث افزایش سریع نسبت (Cl/Br^-) با افزایش غلظت Cl^- می‌شود (Cartwright, 2006)، (شکل ۱۱).

به عنوان شاخصی مهم در تعیین درجه تکامل شورابه‌ها و شناسایی منابع شوری آب زیرزمینی، استفاده شده است (جدول ۳). با توجه به سطح ایستابی بالا به ویژه در بخش شمال‌غربی آبخوان و وجود رسوبات دانه ریز در نهشته‌های آبرفتی، احتمال شوری آب زیرزمینی تحت تأثیر پدیده تبخیر در این مناطق وجود دارد. همبستگی بیش از ۰/۸ یون کلر به عنوان شاخص شوری، با پارامتر EC نشان دهنده نقش مؤثر آن در تغییرات کیفی آب زیرزمینی دشت ملکان است. یون‌های کلر و برم به عنوان مرجعی برای بررسی تغییرات شیمیایی در محیط‌های آبی زیرسطحی استفاده می‌شوند. هرچند فرض پایستار بودن، بویژه در مورد یون Br^- به دلیل جذب توسط نهشته‌های ریزدانه، در تفسیر برخی داده‌ها محدودیت ایجاد می‌کند (Davis et al., 1998). یون پایستار کلر در شرایط طبیعی با تشکیل نمک‌های با قابلیت انحلال بالا، جذب نشدن آسان توسط سایر کانی‌ها، مشارکت نکردن در واکنش‌های اکسیداسیون/احیا و تشکیل نشدن کمپلکس‌های حل شونده، تنها از طریق فرایند تبخیر از محلول آبی جدا می‌شود (Hounslow, 1995).

طبق تحقیقات انجام شده در مناطق مختلف، نسبت جرمی (Cl/Br^-) برای آب دریا حدود ۲۹۷، نزولات جوی کمتر از ۲۰۰، بالآمدگی شورابه‌ها (بقایای آب دریای



شکل ۱۱. الف) تغییرات نسبت (Cl/Br^-) و پراکنش غلظت یون کلر و ب) نمودار تغییرات نسبت (Cl/Br^-) با افزایش غلظت یون کلر در دشت ملکان.

شناسایی منشأ شوری در آبخوان ساحلی دشت ملکان استفاده شده است (شکل ۱۲).

نسبت (Li^+/Cl^-) یکی از مهمترین نسبت‌های ترسیم شده به منظور شناسایی و تفکیک منشأهای مختلف شوری است. حساسیت لیتیم نسبت به دما باعث می‌شود که به تغییرات دمایی سریع واکنش داده و وارد محیط آبی شود. لذا، دیاگرام ترکیبی نسبت مولی (Li^+/Cl^-) در مقابل نسبت مولی (Br^-/Cl^-) برای تعیین منشأ شوری ترسیم شده است. بر طبق مطالعات بیشترین مقدار برم در آب دریا وجود دارد و نسبت مولی (Br^-/Cl^-) در حدود ۰/۰۰۱۵ تا ۰/۰۰۱۷ است (Kreitler, 1993). بیشترین میزان نسبت مولی (Li^+/Cl^-) در منابع شوری را چشمه‌های ژئوترمال به خود اختصاص می‌دهند زیرا دمای آب در چشمه‌های ژئوترمال نسبت به سایر نمونه‌ها بیشتر است. در نتیجه نسبت مولی (Li^+/Cl^-) در نمونه‌های چشمه‌های ژئوترمال بالاتر است. در نمونه‌های آب شیرین به علت انحلال کم نمک و هدایت الکتریکی پایین نسبت به سایر نمونه‌ها نسبت مولی (Li^+/Cl^-) افزایش می‌یابد.

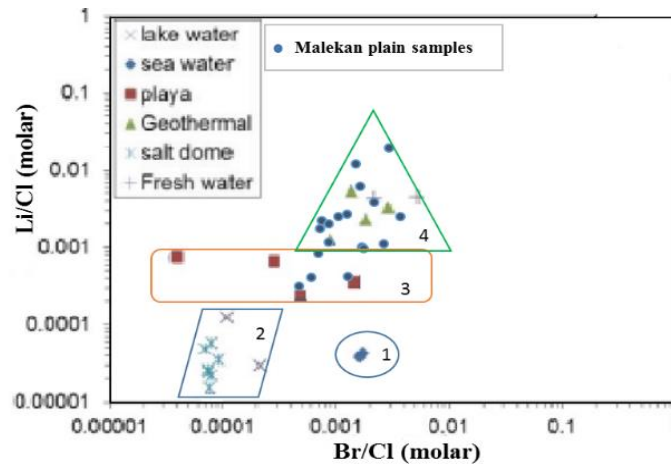
در این بخش از نتایج آنالیز آب‌های شور که توسط دیگر محققین انجام شده برای مقایسه و تمایز بهتر استفاده شده است و نتایج آنالیز (Li^+/Cl^-) در مقابل (Br^-/Cl^-) نمونه‌های دشت ملکان با چهار دسته نمونه (نمونه‌هایی از آب شور دریا (۱)، دریاچه و گنبدهای نمکی (۲)، پلایاهای تبخیری (۳)، چشمه‌های ژئوترمال و آب زیرزمینی (۴)) مقایسه شده‌است (شکل ۱۲) (Zarei et al., 2013; Kouchakzadeh et al., 2014). با توجه به دیاگرام ترکیبی (Li^+/Cl^-) در مقابل (Br^-/Cl^-) نمونه‌های دشت ملکان (جدول ۳) در دو گروه پلایاهای تبخیری (۳)، چشمه‌های ژئوترمال و آب زیرزمینی (۴) قرار می‌گیرند. بنابراین، فرض نفوذ آب شور به آبخوان دشت ملکان از سوی دریاچه یا شورآبه فسیلی با احتمال کم و قضاوت قاطع منوط به انجام بررسی‌های ایزوتوپی است. نمونه‌های با هدایت الکتریکی و TDS بالا، واقع در بخش شمال غربی آبخوان، از جمله نمونه‌های شماره، ۵، ۶، ۲۸، ۲۹ در محدوده پلایاهای امروزی قرار گرفته‌اند.

در مجموع بررسی غلظت عنصر Br^- و نسبت (Cl^-/Br^-) حاکی از تأثیر انحلال رسوبات تبخیری، آب برگشتی کشاورزی و پساب‌های خانگی بر شوری آب زیرزمینی است (جدول ۳).

با توجه به نتایج ذکر شده و همچنین واقع شدن دشت در ساحل جنوب شرقی دریاچه ارومیه، به دلیل نفوذ آب شور از پهنه‌های رسی نمکی و پلایاهای ایجاد شده (ساحل دریاچه که بصورت یک تراس ساحلی با شیب بسیار کم، بافت خاک ریز دانه تا رسی و افزایش نهشته‌های تبخیری متمایز می‌شود) در سطح وسیع و اختلاط آب زیرزمینی با آب‌های شور نفوذی حاصل از شستشوی املاح از سطح پلایاها نمی‌توان تأثیر فرایند تبخیر را به وضوح بررسی کرد. اما به دلیل شرایط اقلیمی دشت، بالا بودن سطح ایستابی و میزان تبخیر بالا در آن، احتمال تأثیر مستقیم فرآیند تبخیر در مناطق و اثر غیرمستقیم این فرآیند از طریق آبیاری اراضی کشاورزی وجود دارد. با توجه به این که غلظت نمک در جریان‌های برگشتی کشاورزی دو تا هفت برابر بیش از آبی است که برای آبیاری بکار رفته (Kreitler, 1993) است و از طرفی پمپاژ مداوم آب زیرزمینی با EC بالا و استفاده از آن برای آبیاری غرقابی سبب تجمع عناصر در خاک و بازگشت مجدد آنها همراه با فروشویی نترات به آب زیرزمینی شده است. بنابراین، برداشت بی‌رویه، آب‌های برگشتی کشاورزی و دفع پساب‌های خانگی از طریق چاه، با توجه به عمق کم سطح ایستابی در محدوده مطالعاتی، منابع مهم مؤثر بر کیفیت آب زیرزمینی دشت ملکان است.

۸. دیاگرام ترکیبی

نمودارهای ترکیبی، برای شناخت و تعیین منشأ شوری آب‌ها، اختلاط آب‌ها و ارتباط بین یون‌های مختلف استفاده می‌شوند (Mazor, 2004). در این بخش از نمودار ترکیبی نسبت مولی (Li^+/Cl^-) در مقابل نسبت مولی (Br^-/Cl^-) برای نمونه‌های مربوط به منابع مختلف شوری آب، برای



شکل ۱۲. دیاگرام ترکیبی نسبت مولی (Li⁺/Cl⁻) در مقابل (Br/Cl).

۹. نتیجه‌گیری

نمودارهای ترکیبی (Na⁺-Cl⁻) در مقابل (Ca²⁺+Mg²⁺)، (Na⁺-Cl⁻) و EC در مقابل ((HCO₃⁻+SO₄²⁻))، (Na⁺/Cl⁻) و (Ca²⁺+Mg²⁺)-(HCO₃⁻+SO₄²⁻)، واکنش‌های بین آب و رسوبات ناپیوسته رسی و مارنی در جهت جریان آب زیرزمینی (جنوب شرق به شمال غرب) نقش اصلی را در تبادل یونی ایفا می‌کنند. همچنین یون کلر به عنوان شاخص شوری، نقش مؤثری در تغییرات کیفی آب زیرزمینی دارد. داده‌های حاصل از نسبت جرمی (Cl⁻/Br⁻) برای نمونه‌های آب زیرزمینی دشت ملکان متأثر از انحلال رسوبات تبخیری، آب برگشتی کشاورزی و پساب‌های خانگی بر شوری آب زیرزمینی است. دیاگرام ترکیبی نسبت‌های یونی (Li⁺/Cl⁻) در مقابل (Br⁻/Cl⁻) به عنوان معیاری جهت تفکیک منشأ شوری تشخیص داده شده و نمونه‌های دشت ملکان بر روی این دیاگرام در گروه‌های مربوط به پلایاهای تبخیری و آب زیرزمینی قرار می‌گیرند. در مجموع، فرایند تبخیر، انحلال نهشته‌های تبخیری و فرایند تبادل یونی در رسوبات دانه‌ریز از عوامل اصلی شوری آب زیرزمینی در آبخوان ساحلی دشت ملکان هستند.

در حال حاضر، آینده آب در جهان بسیار بحرانی است. در سال‌های اخیر با افزایش جمعیت و نیاز روز افزون آب در بخش‌های مختلف کشاورزی، صنعت و شرب، بارش کم، تبخیر بالا و توزیع جزئی و موقتی بارندگی، منابع آب از لحاظ کمی و کیفی با بحران روبه‌رو شده است. از جمله پیامدهای زیست‌محیطی خطر شوری آب زیرزمینی می‌توان به از بین رفتن گونه‌های گیاهی و جانوری، کاهش حاصلخیزی خاک و کویرزایی و پیشروی آب‌های شور در سفره‌های آب زیرزمینی اشاره کرد. تغییرات غلظت کاتیون‌ها، آنیون‌ها و EC در آب‌های زیرزمینی از محل تغذیه به سمت منطقه تخلیه (شرق و جنوب شرق به شمال غرب) افزایش نشان می‌دهد. افزایش غلظت عناصر اصلی عامل افزایش شوری در آبخوان است. توزیع و تغییرات غلظت کاتیون‌های اصلی (با توجه روند کاتیون‌ها از ضلع Ca²⁺-Mg²⁺ به سمت رأس سدیم) می‌تواند تحت تأثیر فرایند تبادل یونی بین آب زیرزمینی و رسوبات رسی - مارنی آبخوان صورت گیرد. همچنین بر اساس نتایج نمودار گیبس اثر فرایند تبخیر و تبلور بیش از واکنش آب-سنگ است. با توجه به نسبت‌های یونی، شاخص‌های اشباع همراه با تغییرات یون‌ها در نمودار مثلثی پایپر و

منابع

- اصغری مقدم، ا.، و دوچشمه گرگیچ، ع. ۱۳۹۵. امکان سنجی ارتباط هیدرولیکی آبخوان ساحلی دشت آذرشهر با دریاچه ارومیه با استفاده از نسبت‌ها و مدل‌سازی معکوس ژئوشیمیایی. محیط شناسی، ۴۲(۱): ۶۵-۸۰.
- ناصری، ح. ر.، کی همایون، ز. و نخعی، م. ۱۳۹۰. تأثیر عوامل طبیعی و انسانی بر کیفیت منابع آب دشت لنجانان اصفهان. علوم زمین، ۲۲(۸۵): ۱۶۸-۱۷۳.
- Alcala, F. J. and Custodio, E. 2008. Using the Cl/Br ratio as a tracer to identify the origin of salinity in aquifers in Spain and Portugal. *Journal of Hydrology*. 359(1): 189-207.
- Annapoorna, H. and Janardhana, M. R. 2015. Assessment of groundwater quality for drinking purpose in rural areas surrounding a defunct copper mine. *Aquatic Procedia*. 4: 685-692.
- Cartwright, I., Weaver, T. R. and Fifield, L. K. 2006. Cl/Br ratios and environmental isotopes as indicators of recharge variability and groundwater flow: An example from the Murray Basin, Australia. *Chemical Geology*. 231: 38-56.
- Davis, S.N., Whittemore D.O. and FabrykaMartin, J. 1998. Uses of Chloride/Bromide alinity in ground water from Jericho area, Jordan valley, *Groundwater*. 39 (2): 240- 248.
- Drever, J.I. 1988. *The Geochemistry of Natural Waters* (Vol. 437). Englewood Cliffs: prentice Hall.
- Garing, C., Luquot, L., Pezard, P. A. and Gouze, P. 2013. Geochemical investigations of saltwater intrusion into the coastal carbonate aquifer of Mallorca, Spain. *Applied geochemistry*. 39: 1-10.
- Han, D. M., Song, X. F., Currell, M. J., Yang, J. L. and Xiao, G. Q. 2014. Chemical and isotopic constraints on evolution of groundwater salinization in the coastal plain aquifer of Laizhou Bay, China. *Journal of Hydrology*. 508: 12-27.
- Hounslow, A., 1995. *Water quality data: analysis and interpretation*. CRC press.
- Kazakis, N., Pavlou, A., Vargemezis, G., Voudouris, K. S., Soulios, G., Pliakas, F., and Tsokas, G. 2016. Seawater intrusion mapping using electrical resistivity tomography and hydrochemical data. An application in the coastal area of eastern Thermaikos Gulf, Greece. *Science of the Total Environment*. 543: 373-387.
- Kouchakzadeh, A., Zarei, M. and Raeisi, E. 2014. Determining of the origin of saline waters using hydrochemical parameters, southern Iran. 32nd National and the 1st International Geosciences Congress. Iran. Tehran.
- Kreitler, C.W., 1993. *Geochemical techniques for identifying sources of ground-water salinization*. CRC press.
- Kumar, K. A., Priju, C. P. and Prasad, N. N. 2015. Study on saline water intrusion into the shallow coastal aquifers of Periyar River Basin, Kerala using hydrochemical and electrical resistivity methods. *Aquatic Procedia*, 4: 32-40.
- Kumar, M. S. and Khan, F. L. A. 2015. Analysis of groundwater quality of some selected stations of Palar Riverbed in Vellore district, Tamilnadu, India. *Int J Adv Sci Tech Res*, 2(5).
- Langmuir, D. 1997. *Aqueous environmental geochemistry* (Vol. 549). Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall.
- Marie, A. and Vengosh, A. 2001. Sources of Salinity in Groundwater from Jericho area, Jordan Valley. *Groundwater*. 39(2): 240-248.
- Mazor, E. 2004. *Chemical and Isotopic Groundwater Hydrology*, 453 p.
- Paine, J.G. 2003. Determining salinization extent, identifying salinity sources, and estimating chloride mass using surface, borehole, and airborne electromagnetic induction methods. *Water Resources Research*. 39 (3): 1 -10.
- Parkhurst, D.L. and Appelo, C.A.J. 2012. PHREEQC (Version 3.0.0). A Hydrogeochemical Transport Model.
- Perera, E.D.P., Jinno, k., Tsutsumi, A., and Hiroshiro, Y. 2008. Numerical study of salinity variation in a coastal aquifer: a case study of Motooka region in western Japan, *Stoch Environ Res Risk Assess*. 1582-1588.
- Poulsen, S.E., Rasmussen, K.R., Christensen, N.B., and Christensen, S. 2010. Evaluating the salinity distribution of a shallow coastal aquifer by vertical multielectrode profiling (Denmark). *Hydrogeology Journal*. 18: 161-171.
- Ravikumar, P., Somashekar, R. K. and Prakash, K. L. 2015. Suitability Assessment of Deep Groundwater for Drinking and

Irrigation Use in the Parts of Hoskote and Malur Taluks, Karnataka (India). Environmental Research, Engineering and Management. 71(1): 15-26.

Shuster, E. T. and White, W. B. 1971. Seasonal Fluctuations in the Chemistry of Limestone Springs, A Possible Means for Characterizing Carbonate Aquifer. Journal of Hydrogeology. 14: 93-128.

Vengosh, A. and Pankratov, I. 1998. Chloride/Bromide and Chloride/Fluoride ratios of domestic sewage effluents and associated contaminated ground water. Groundwater. 36(5): 815-824.

Zarei, M, Raeisi E, J. Merkel B. and Kummer N.A. 2013. Identifying sources of salinization using hydrochemical and isotopic techniques, Konarsiah, Iran, Environmental earth science. 70: 587-604.