




Research Article

Using geochemical techniques to identify the origin of ions and processes controlling groundwater quality of Shahrood aquifer

Zahra Boosalik¹, Hadi Jafari^{1*} 

1-Department of Geology, Faculty of Earth Sciences, Shahrood university of Technology, Shahrood, Iran

Received: 14 Feb 2020 Accepted: 09 Jul 2020

Extended Abstract

Introduction

Groundwater is in contact with different materials and undergoes several reactions, in its flow way, from the recharge point to the discharge point. In this path, some of the materials are dissolved in water and some others are deposited in it, and the water quality changes in the aquifer. Determining and identifying the factors affecting water quality, can be an effective step towards the quality management of aquifers. In the north of Shahrood aquifer, the groundwater type is bicarbonate with a good quality and its EC is about 671 $\mu\text{S}/\text{cm}$, while water quality decreases gradually in the southward direction and eventually it changes to saline water which is from sodium chloride type and the amount of EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$) is 11210. The present study was carried out to identify the origin of ions and important processes controlling water quality in Shahrood aquifer.

Materials and Methods

In order to investigate the geochemical processes of this aquifer, the results of analysis of 120 groundwater samples taken in June 2018 were used. The maps of EC dispersion, water type, ion concentrations, two-variable diagrams such as Ca^2+Mg^2 versus HCO_3+SO_4 , $\text{Ca}+\text{Mg}$ versus TDS, Na versus Cl and Ca versus HCO_3 , ion exchange diagrams and saturation indices of halite, gypsum, calcite, dolomite and aragonite were used. In the present study, ions with a common origin, or twin ions, such as sodium and chlorine, were studied together and the imbalance between them was considered as significant factors and processes affecting the quality of Shahrood aquifer.

Results and Discussion

According to the geology and lithology situation of Shahrood aquifer, the most probable hypothesis for the groundwater salinity in this aquifer is the dissolution of evaporative formations' dispersion in the eastern and southern parts of the aquifer. This is consistent with the high salinity areas of the aquifer. However, there are evaporative formations in the southwest parts of the aquifer too, even though the salinity of samples taken from these parts is low. Based on the results of this study, halite and gypsum dissolution processes and precipitation of calcite and dolomite and direct and reverse cation exchanges are the most important processes for controlling water quality in Shahrood aquifer. The creation of the water divide line in the eastern and southeastern parts of the region has led to changes in the general trend of groundwater flow in the aquifer. The general direction of groundwater flow in the Shahrood aquifer is from the northern, eastern and southeast parts to the central, western, and southwest parts.

Citation: Boosalik, Z. and jafari, H., 2020. Using geochemical techniques to identify the origin of ions and processes controlling groundwater quality of Shahrood aquifer, *Res. Earth. Sci.* 11(4), (181-196) DOI: 10.52547/esrj.11.4.181

* Corresponding author E-mail address: h_jafari@shahroodut.ac.ir





But the operation of groundwater divide line, changed the flow direction to eastward around the village of Royan. This hydrogeological complexity has also affected the aquifer's groundwater quality. In fact, the groundwater divide line has prevented the penetration of saline water from the eastern and southeastern parts to the central and western parts of the aquifer. This has caused these saline water masses to be non-effective on the hydrochemistry of the Shahrood aquifer.

Conclusion

Based on the results of this study, halite and gypsum dissolution processes and precipitation of calcite and dolomite and direct and reverse cation exchanges are the most important processes for controlling water quality in Shahrood aquifer. The groundwater divide line, has prevented the penetration of saline water from the eastern and southeastern parts to the central and western parts of the aquifer. This has caused these saline water masses to be non-effective on the hydrochemistry of west the Shahrood aquifer.

Keywords: Shahrood aquifer, Dissolution, Ion exchange, Percipitaion, Hydrochemistry.



استفاده از تکنیک‌های ژئوشیمیایی در شناسایی منشأ یون‌ها و فرآیندهای کنترل کننده کیفیت آب آبخوان شاهرود

زهرا بوسلیک^۱، هادی جعفری^{۱*}

۱- گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم زمین، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران

پذیرش مقاله: ۱۳۹۸/۱۱/۲۵

تأیید نهایی مقاله: ۱۳۹۹/۴/۱۹

چکیده

آب زیرزمینی در مسیر جریان خود از محل تغذیه تا محل تخلیه، با مواد مختلفی در تماس بوده و واکنش‌های متعددی را متحمل می‌شود. طی این مسیر برخی از مواد در آب حل شده و برخی دیگر در آن رسوب می‌کنند و کیفیت آب در آبخوان دچار تغییراتی می‌شود. تعیین و شناخت عوامل مؤثر بر تغییرات کیفیت آب، می‌تواند گامی مؤثر در راستای مدیریت کیفی آبخوان‌ها باشد. آب زیرزمینی در شمال آبخوان شاهرود، داری تیپ بی-کربناته و کیفیتی مطلوب با EC حدود $(\mu\text{s}/\text{cm})$ ۶۷۱ است، که به تدریج در روندی رو به جنوب کیفیت آب کاهش یافته و در نهایت به آبی شور با تیپ کلراید سدیم و میزان EC $(\mu\text{s}/\text{cm})$ ۱۱۲۱۰ تبدیل می‌گردد. پژوهش حاضر به منظور شناسایی منشأ یون‌ها و فرآیندهای مهم کنترل کننده کیفیت آب آبخوان شاهرود صورت گرفته است. به منظور بررسی فرآیندهای ژئوشیمیایی حاکم بر این آبخوان، با استفاده از نتایج آنالیز ۱۲۰ نمونه آب زیرزمینی برداشت شده در خرداد ۱۳۹۷، نقشه‌های پراکندگی EC، تیپ آب، غلظت یون‌ها، و نمودارهای دو متغیره $\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}$ در برابر HCO_3+SO_4 ، $\text{Ca}+\text{Mg}$ در برابر TDS، Na در برابر Cl و Ca در مقابل HCO_3 و نمودارهای تبادلات یونی و شاخص‌های اشباع کانی‌های هالیت، ژیپس، کلسیت، دولومیت و آراگونیت ترسیم و استفاده گردید. براساس نتایج این پژوهش فرآیندهای انحلال هالیت و ژیپس، رسوبگذاری کلسیت و دولومیت و تبادلات کاتیونی مستقیم و معکوس، از مهم‌ترین فرآیندهای کنترل کننده کیفیت آب آبخوان شاهرود هستند. خط تقسیم آب زیرزمینی باعث تغییراتی در روند کلی جهت جریان آب زیرزمینی گردیده و با جلوگیری از نفوذ آب شور وارد شده از بخش‌های شرقی و جنوب شرقی، به بخش‌های مرکزی و غربی آبخوان، باعث شده این توده‌های آب شور، تأثیر چندانی بر هیدروشیمی آبخوان شاهرود نداشته باشند.

واژه‌های کلیدی: آبخوان شاهرود، انحلال، تبادل یونی، رسوبگذاری، هیدروشیمی.

مقدمه

با وجود اینکه تقریباً همه آب‌ها دارای منشأ باران و برف هستند، اما در بسیاری از موارد شیمی و کیفیت آب زیرزمینی، با آب باران و در نقاط مختلف بسیار متفاوت است. خاک توانایی بی-نظیری در تغییر کیفیت آب زیرزمینی دارد. آب زیرزمینی در مسیر جریان خود از محل تغذیه تا تخلیه، با مواد مختلفی در تماس بوده و واکنش-های متعددی را متحمل می‌شود. در طی این مسیر برخی از مواد در آب حل شده و برخی دیگر در آن رسوب می‌کند و کیفیت آب در آبخوان دچار تغییراتی می‌شود. مهم‌ترین فرآیندهایی که کیفیت آب را تغییر می‌دهند عبارتند از: تبخیر، اختلاط آب‌ها، تبادل کاتیونی، انحلال کانی‌ها، اکسیداسیون/احیا و رسوب کانی‌های ثانویه (Appelo and Postma, 2005). علاوه بر فرآیندهای طبیعی، فعالیت‌های مربوط به دخالت انسان شامل فعالیت‌های کشاورزی، صنعتی و توسعه شهری نیز بر شیمی و کیفیت آب اثر می‌گذارند. تعیین و شناخت عوامل مؤثر بر تغییرات کیفیت آب، می‌تواند گامی مؤثر در راستای مدیریت کیفی آبخوان‌ها باشد. بسیاری از محققان در سراسر جهان از روش‌ها و تکنیک‌های مختلفی برای درک و تجزیه و تحلیل فرآیندهای مؤثر بر تغییر کیفیت آب‌ها استفاده می‌کنند. در بسیاری از مطالعات، تکنیک‌های چندگانه استفاده می‌شود. تجزیه و تحلیل هیدروشیمیایی از جمله شاخص-های خوب و تکنیک‌های رایج برای درک مبانی شوری، فرآیندهای هیدروشیمیایی و روند تکامل آب است. در این زمینه مطالعات متعددی در ایران و سراسر جهان انجام پذیرفته است. عزیززی و همکاران (۱۳۹۶) به مطالعه شوری آب زیرزمینی و تعیین منشأ یون‌ها در آبخوان ساحلی دشت ملکان پرداختند. براساس نتایج این مطالعه

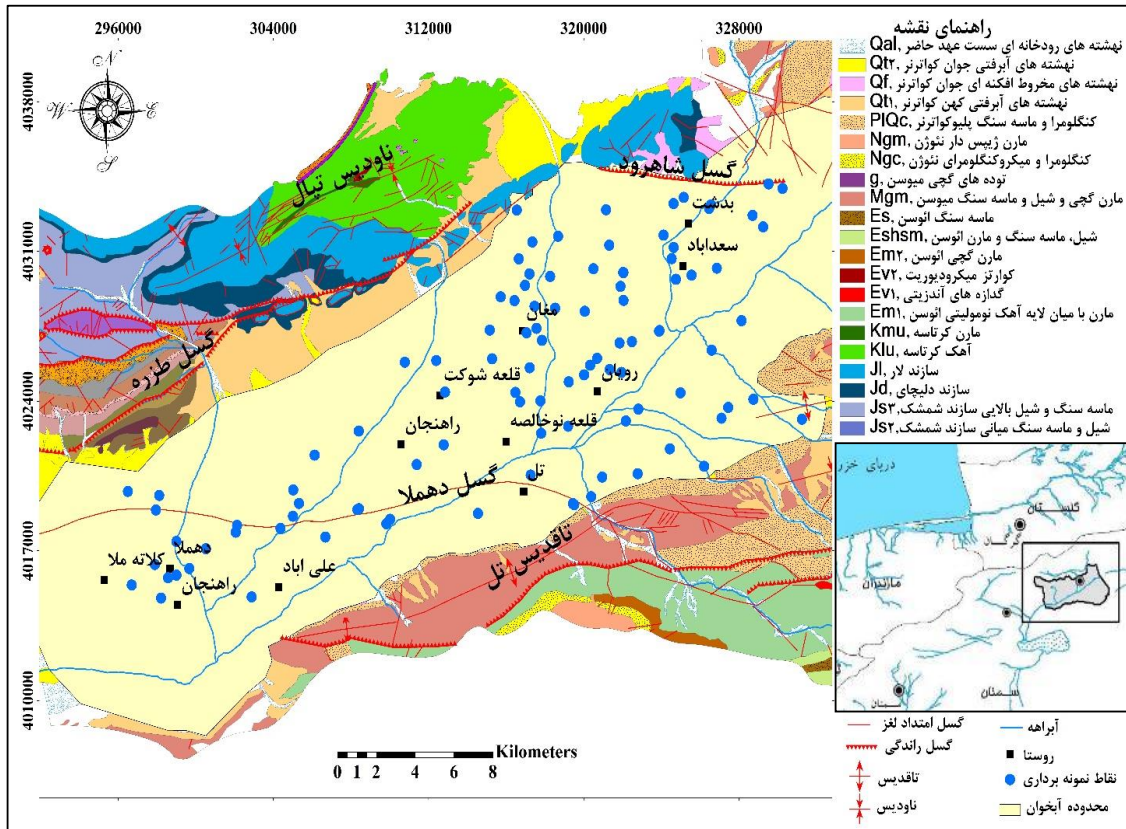
تبادلات یونی، نفوذ آب شور از شورابه‌های تبخیری، و پلایای امروزی، شسته شدن املاح و تبخیر از جمله عوامل مؤثر در شوری آب زیرزمینی این آبخوان هستند. برزگر و همکاران (Barzegar et al, 2017) با مطالعه ویژگی‌های هیدروشیمیایی آب زیرزمینی آبخوان دشت تبریز دریافتند که انحلال و هوازگی کانی‌های تبخیری و سیلیکاته، تعویض یونی عادی و معکوس، استفاده از کودهای شیمیایی برای کشاورزی و نشت از سیستم فاضلاب شهری، عمده عوامل تأثیرگذار بر کیفیت منابع آب زیرزمینی این دشت هستند. منشأ شوری آبخوان‌های کربناته ساحلی ایتالیا توسط فیگلیری و همکاران (Ghiglieri et al, 2012) مورد مطالعه قرار گرفته است. این مطالعه نشان داد که شیمی آب‌های زیرزمینی تحت تأثیر اختلاط با آب دریا و فرآیند تبادل کاتیونی قرار دارد. هی و همکاران (He et al, 2018)، تکامل آب‌های زیرزمینی را در یک سیستم آبخوان آزاد در منطقه ساحلی جنوب چین بررسی کردند. استفاده از داده‌های هیدروشیمیایی و ایزوتوپ‌های پایدار نشان داد که منشأ شوری آب، دریای تبخیر شده است. با توجه به کمبود منابع آب و تخریب کیفیت منابع موجود به دلیل گسترش و افزایش شوری که خود ناشی از برداشت بی‌رویه و سوء مدیریت آبخوان‌ها می‌باشد، حفظ کیفیت و کمیت این منابع امری ضروری است. آبخوان شاهرود از آبخوان‌هایی است که در وضعیت بحرانی از نظر کمیت منابع آب قرار دارد. از نظر کیفی نیز این آبخوان در بخش‌های جنوب شرقی، شرق و تا حدودی، غربی دچار مشکلات ناشی از شوری می‌باشد. به منظور کنترل و جلوگیری از گسترش شوری و پیامدهای ناشی از آن، و کمک به مدیریت بهینه آبخوان، منشأ املاح و عوامل مؤثر بر تغییر تیپ و کیفیت آب

آبخوان شاهرود در این پژوهش مورد بررسی قرار گرفته است.

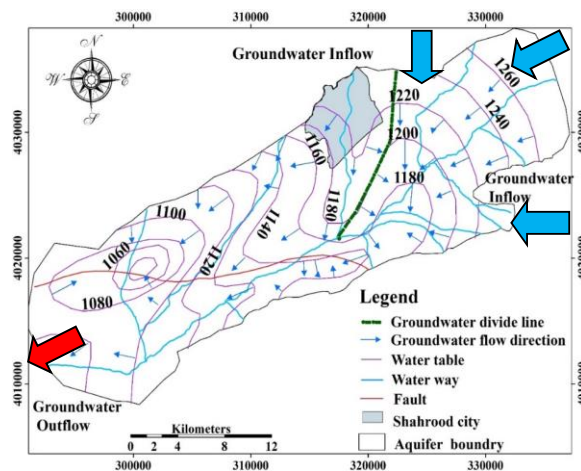
منطقه مورد مطالعه

زمین‌شناسی و هیدروژئولوژی منطقه شاهرود منطقه مطالعاتی شاهرود در جنوب کوه‌های البرز در شمال شرق ایران واقع شده است (عرض جغرافیایی ۳۶° ۱۱'-۳۲'۳۶" شمالی، ۵۴° ۳۵'-۳۵'۵۵" درجه شرقی). این منطقه توسط کوه‌های آهکی/دولومیتی در شمال و رخنمون‌های مارنی-ژپرسی در جنوب محدود شده است. شاهرود دارای مساحتی حدود ۱۳۱۰ کیلومتر مربع (۵۹۵ کیلومتر مربع کوهستانی و ۷۱۵ کیلومتر مربع دشت) است. میانگین درجه حرارت و بارش سالانه (مجموع برف و باران) به ترتیب ۱۴ درجه سانتیگراد و ۱۵۵ میلیمتر می‌باشد. سن واحدهای سنگی حوضه شاهرود از دوره پرکامبرین تا عهد حاضر است. قدیمی‌ترین واحدها ماسه‌سنگ، شیل و دولومیت‌های سازند بایندر هستند و جوان‌ترین آنها رسوبات آبرفتی و رودخانه‌ای است که سطح دشت شاهرود را می‌پوشانند. رسوبات در قسمت مرکزی عمدتاً سیلتی و لومی است و در نزدیکی لبه‌ها، رسوبات شن و شن و ماسه است. واحدهای سنگی عمده این منطقه شامل سنگ آهک، دولومیت، ماسه‌سنگ و شیل پالئوزوئیک، تشکیلات شیلی و ماسه‌سنگی شمشک (ژوراسیک پایین)، سازندهای سنگ آهک و مارن دلیچای (ژوراسیک بالایی)، آهک لار (کرتاسه)، مارن گچی، ماسه سنگ و کنگلومرا (ترشیاری)، رسوبات آبرفتی کواترنری قدیمی و جوان و رسوبات رودخانه‌ای عهد حاضر هستند. توالی چینه‌شناسی منطقه مورد مطالعه در شکل ۱ نشان داده شده

است. طبق مطالعات انجام شده در دشت شاهرود (ولی‌زاده، ۱۳۹۲؛ کلاتگی، ۱۳۹۳؛ Kazemi, 2004 2004, Ajdari and Kazemi), آبخوان شاهرود یک آبخوان آبرفتی تک لایه آزاد است. ورودی‌های اصلی آن تغذیه از بارش، جریان بازگشتی فاضلاب از مناطق شهری، جریان برگشتی کشاورزی و جریان آب زیرزمینی از آبخوان‌های کارستی مجاور است. با توجه به نقشه هیدروژئولوژیکی آبخوان شاهرود (شکل ۲)، جهت جریان کلی آب زیرزمینی در این آبخوان از مناطق شمالی، شرق و جنوب شرقی به سمت مناطق مرکزی، غرب و جنوب غربی است. اما به وجود آمدن خط تقسیم آب در بخش شرقی و جنوب شرقی منطقه (خط چین سبز رنگ)، باعث تغییراتی در روند کلی آب گردیده است. به‌طوری که جهت جریان در اطراف روستای رویان به سمت شرق متمایل می‌شود. فاصله بیشتر خطوط هم‌پتانسیل در بخش جنوبی و در اطراف روستای حسین آباد ساغری، نشان دهنده شیب هیدرولیکی کم و در نتیجه سرعت کمتر جریان آب در این بخش از آبخوان است. در بخش انتهایی دشت نیز بهره‌برداری بیشتر، بالازدگی سنگ کف، تغییر جنس رسوبات، کاهش ظرفیت انتقال در بخش جنوب غربی دشت، و همچنین تمرکز چاه‌های بهره‌برداری در شمال غربی دشت، سبب ایجاد منحنی‌های بسته و تغییر جهت یا انحراف بخشی از جریان، به سمت داخل دشت در قسمت شمال غربی گردیده است. طبیعتاً این پیچیدگی هیدروژئولوژیکی می‌تواند بر کیفیت آب زیرزمینی آبخوان نیز تأثیرگذار باشد.



شکل ۱: نقشه زمین‌شناسی منطقه مورد مطالعه و موقعیت نقاط نمونه‌برداری



شکل ۲: نقشه هیدروژئولوژی آبخوان شاهرود (ورودی‌های جریان با فلش آبی رنگ و خروجی با فلش قرمز رنگ نشان داده شده‌اند). خط چین سبز رنگ خط تقسیم آب زیرزمینی در آبخوان).

مواد و روش‌ها

نمونه‌برداری در شکل ۱ نشان داده شده است. پارامترهای pH، EC و درجه حرارت در محل نمونه‌برداری و نیز در آزمایشگاه اندازه‌گیری شد. نمونه‌ها جهت تعیین میزان عناصر عمده در آزمایشگاه هیدروژئوشیمی دانشگاه اتاوا، کشور

به منظور تعیین منشأ یون‌ها و شناخت فرآیندهای هیدروژئوشیمیایی حاکم بر آبخوان شاهرود، تعداد ۱۲۰ نمونه آب زیرزمینی از چاه‌های بهره‌برداری موجود در دشت برداشت گردید. موقعیت نقاط

$$Re = (\sum \text{Cation} - \sum \text{Aation}) / (\sum \text{Cation} + \sum \text{Aation})$$

بحث و نتایج

جهت به دست آوردن تصویری کلی از وضعیت هیدروشیمیایی آبخوان شاهرود، شرح مختصری از وضعیت آماری مؤلفه‌های اصلی آبخوان شامل عناصر عمده، pH و EC و درجه حرارت در جدول ۱ نشان داده شده است. با توجه به آمار ارائه شده دامنه تغییرات pH در آبخوان از ۶/۷ تا ۸/۱ و به طور میانگین ۷/۵۲ می‌باشد که نشان دهنده وضعیت نرمال آبخوان از نظر میزان اسیدیته است.

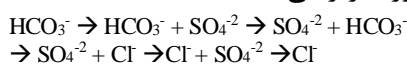
کانادا، مورد آنالیز قرار گرفت. به منظور تعیین دقیق منشأ یون‌ها، تأثیر فرآیندهای مختلف در غلظت یون‌ها و در نتیجه تغییر تیپ آب، از روش-های هیدروشیمیایی مختلف از جمله نسبت‌های یونی و نمودارهای ترکیبی، نقشه پراکنش یون‌ها، شاخص اشباع و ... استفاده گردید. برای بررسی صحت نتایج داده‌های هیدروشیمیایی، مقادیر خطای داده‌های آزمایشگاهی با استفاده از رابطه ۱ مورد بررسی قرار گرفت. در مطالعه هیدروشیمی نمونه‌های آب برداشت شده خطای واکنش از ۰ تا حدود ۹٪ محاسبه شده است.

رابطه ۱)

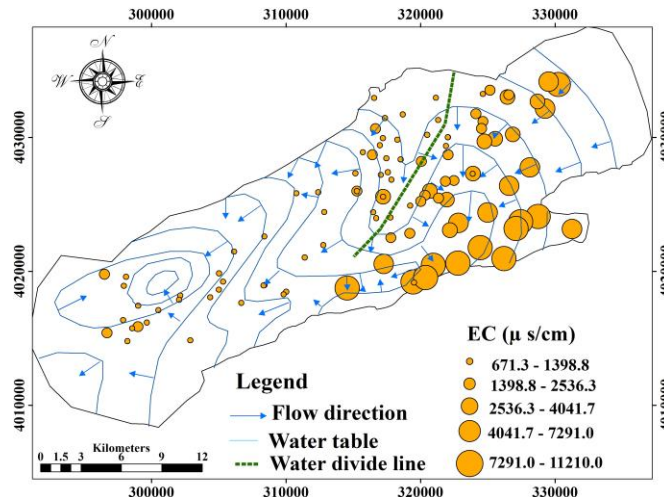
جدول ۱: وضعیت آماری مؤلفه‌های اصلی آبخوان شامل عناصر عمده، pH، EC و T آب زیرزمینی شاهرود

	pH	EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	T ($^{\circ}\text{C}$)	Cations (meq/l)				Anions (meq/l)		
				Ca	Mg	Na	K	HCO ₃	SO ₄	Cl
Minimum	6.7	6711.3	7	1.3	1	1.521739	0	0.7183	1.066776	2.031
Maximum	8.1	11210	25.2	36.21	29.67	128.9	0.6768	9.2	64.23	120.5
Range	1.4	10538.87	14.8	34.91	28.67	127.3783	0.6768	8.4817	63.16322	118.469
Mean	7.52	2217.92	19.22	6.09	5.71	11.29	0.08	3.988	7.86	11.20

می‌شود خط تقسیم آب زیرزمینی، با جلوگیری از نفوذ آب شور وارد شده از بخش‌های شرقی و جنوب شرقی، به بخش‌های مرکزی و غربی آبخوان، باعث شده این توده‌های آب شور، تأثیر چندانی بر هیدروشیمی آبخوان شاهرود نداشته باشند. تیپ آب آبخوان، همراه با تغییرات EC که خود ناشی از تغییر مقادیر یون‌های مختلف است، دستخوش تغییراتی می‌گردد. در حالت طبیعی آب زیرزمینی در مسیر حرکت و سیر تکاملی خود، از توالی چباتوروف پیروی می‌کند. در توالی چباتوروف سیر تکاملی و تغییر تیپ آب به وسیله تغییر در ترکیبات آنیونی غالب از منطقه تغذیه به تخلیه به صورت زیر می‌باشد:



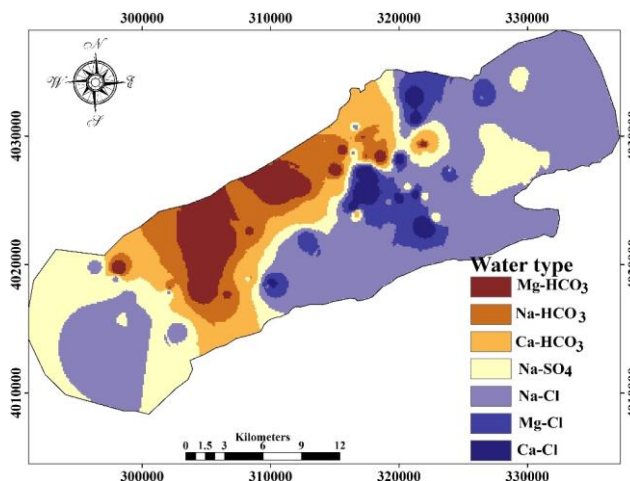
میزان EC در آبخوان شاهرود از ۶۷۱ ($\mu\text{S}/\text{cm}$) تا ۱۱۲۱۰ ($\mu\text{S}/\text{cm}$) متغیر است. براساس نقشه پراکنده‌گی هدایت الکتریکی آبخوان شاهرود (شکل ۳)، میزان این پارامتر در شرق، شمال شرق و جنوب شرقی آبخوان در بیشترین میزان خود قرار دارد که نشان دهنده وجود منابع شور کننده در این بخش‌های آبخوان است. همچنین در برخی از بخش‌های جنوب غربی که مرز خروجی آبخوان شاهرود محسوب می‌شود، میزان پارامتر EC افزایش می‌یابد که این افزایش می‌تواند به دلیل رخنمون‌های کوچک و پراکنده مارن در منطقه به وجود آمده باشد. با توجه به نقشه‌های جهت جریان آب زیرزمینی و پراکنده‌گی EC، مشخص



شکل ۳: میزان و تغییرات مکانی EC در آبخوان شاهرود

جنوبی و غربی است، چنانچه آب طی مسیر خود به تکامل رسیده باشد، باید از شمال به جنوب و از شرق به غرب توالی فوق مشاهده شود. در پژوهش حاضر برای مطالعه روند تغییرات تیپ آبخوان، از نقشه تغییرات این پارامتر استفاده گردید (شکل ۴). براساس نقشه تغییرات تیپ، ۷ تیپ مختلف آب در آبخوان شاهرود مشاهده می‌شود.

از آنجایی که تیپ آب آبخوان شاهرود در شمال بی‌کربناته و در جنوب کلروره است در نگاه اول به نظر می‌رسد این تغییر تیپ در اثر طی کردن مسیر تکاملی چباتوروف در آبخوان رخ داده است، اما با توجه به اینکه تغذیه و جهت جریان آب زیرزمینی در آبخوان شاهرود از نواحی شمالی، شرقی و جنوب شرقی به سمت نواحی مرکزی،



شکل ۴: تغییرات تیپ آب آبخوان شاهرود

Na-Cl, Na-SO₄, Ca-HCO₃, Na-HCO₃, Mg-HCO₃, Ca-HCO₃, Na-HCO₃, Na-SO₄ and Na-Cl. با توجه به توالی تیپ‌های مشاهده شده، تغییر تیپ آب در آبخوان شاهرود، ناشی از طی کردن روند تکاملی آب نمی‌باشد. از آنجایی که

این تیپ‌ها از شمال به جنوب به ترتیب زیر نمایان می‌شوند (شکل ۴): Ca-HCO₃, Na-HCO₃, Na-SO₄, Ca-Cl, Mg-Cl, and Na-Cl. تغییرات تیپ آب آبخوان در مسیر شرقی-غربی به صورت زیر می‌باشد:

کراید آب‌های طبیعی کانی هالیت می‌باشد. آب‌های فسیل، شورابه‌های نفتی، فروشویی کلر موجود در لایه‌های فوقانی خاک، و فاضلاب‌های شهری از دیگر منشأهای کلراید در آب‌های زیرزمینی می‌باشند (Hounslow, 1995). شکل ۵، پراکندگی یون‌های سدیم و کلر موجود در آب زیرزمینی شاهرود را نشان می‌دهد. با توجه به این شکل می‌توان گفت پراکنش این دو یون از الگوی مشابهی در آبخوان شاهرود پیروی می‌کند. میزان دو یون سدیم و کلر در بخش‌های شرقی، جنوب شرقی بسیار بالاتر از دیگر بخش‌های آبخوان است. بالاتر بودن این یون‌ها در شرق و جنوب شرق آبخوان می‌تواند ناشی از انحلال کانی هالیت موجود در سازندهای تبخیری رخنمون یافته در این نواحی باشد. نمودار و نسبت یونی Na و Cl شاخص خوبی جهت شناسایی منشأ این دو یون همزاد و همچنین شوری آب زیرزمینی است. در آب‌های شوری که انحلال هالیت منشأ شوری آنها است، نسبت یونی سدیم به کلر برابر ۱ و نمونه‌ها در نمودار Na در برابر Cl، در امتداد خطی با شیب ۱ قرار می‌گیرند. (Liu et al, 2016; 2012, Jahanshahi and Zare; 2017, Mohammadi and Richter and Kreitler, 1993; et al, 2017). نسبت یونی Na/Cl در آبخوان شاهرود از ۰/۳۷ تا ۲/۴ متغیر است. همان‌طور که در شکل ۶ دیده می‌شود، بیشتر نمونه‌های آبخوان شاهرود با کمی نوسان، در امتداد خط ۱:۱ قرار می‌گیرند که نشان دهنده انحلال هالیت در این نمونه‌ها می‌باشد. برخی از نمونه‌ها زیر خط ۱:۱ قرار می‌گیرند که به نوعی نشان دهنده کاهش سدیم و یا افزایش کلر است. دلایل کاهش سدیم نسبت به کلر می‌تواند تبادل یونی معکوس و جذب سدیم آب توسط کانی‌های رسی، اختلاط با آبی با تیپ Ca-Cl، انحلال کانی‌های دارای کلر به جز هالیت (Liu et

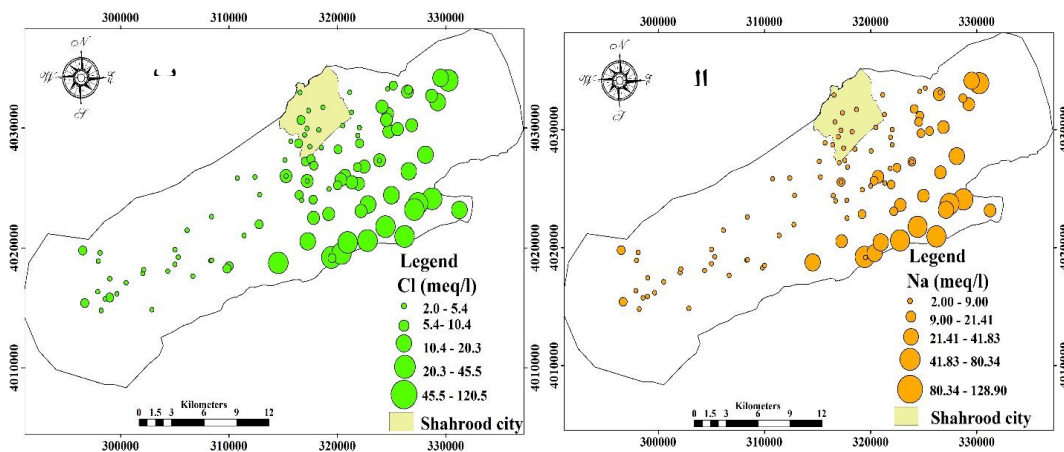
مهم‌ترین عامل در تغییر تیپ آب، تغییر غلظت یون‌ها است، جهت تعیین دقیق عوامل مؤثر بر تغییر تیپ و کیفیت آبخوان، شناخت منشأ یون‌ها و روابط بین آنها ضروری است. در این پژوهش یون‌هایی با منشأ کانی‌شناسی مشترک و به عبارت دیگر یون‌های همزاد مانند سدیم و کلر با هم مطالعه شدند و عدم توازن بین آنها به عنوان نشانه‌ای از عوامل و فرآیندهای فرعی تأثیرگذار بر کیفیت آبخوان شاهرود مورد توجه قرار گرفت. با توجه به اینکه نمونه‌های برداشت شده از نظر میزان شوری بسیار متفاوت می‌باشند. می‌توان انتظار داشت که تحت تأثیر فرآیندهای متفاوتی قرار گرفته باشند. در نتیجه در پژوهش حاضر به منظور متمایز کردن نمونه‌های برداشت شده و رفتارسنجی آنها در گراف‌های هیدروشیمیایی، نمونه‌های برداشت شده بر حسب میزان یون پایدار کلر، به سه گروه تقسیم شده‌اند. گروه اول، نمونه‌های شیرین با میزان کلر کمتر از ۱۰ meq/l، گروه ۲ نمونه‌های دارای شوری متوسط با میزان کلر بین ۱۰ تا ۲۰ meq/l و گروه سوم که نمونه‌های بسیار شور با میزان کلر بیش از ۲۰ meq/l را شامل می‌شوند.

تعیین منشأ یون‌های سدیم و کلر در آبخوان شاهرود

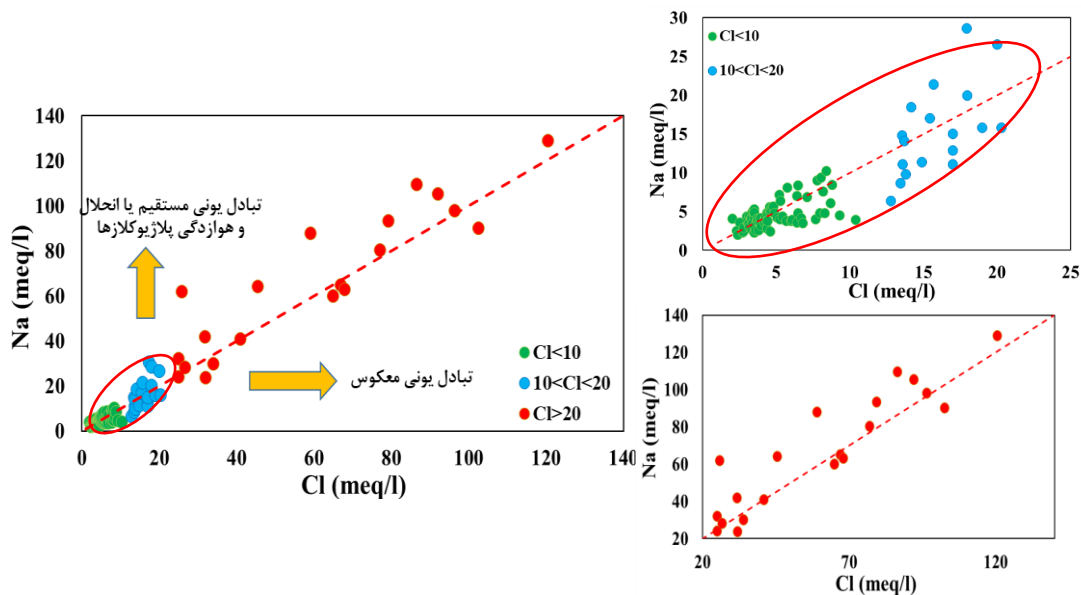
سدیم از منابع مختلفی مانند انحلال هالیت، نفوذ آب دریا، چشمه‌های آب گرم، شورابه‌ها و مواد معدنی کمیاب، مانند نیکولیت، انحلال یا هوازدگی سیلیکات‌های سدیم رایج از جمله پلاژیوکلازهای آلبیت و نفلین وارد آب می‌شود. قسمت اعظم سدیم از تبادل یونی منشأ می‌گیرد. در بسیاری از موارد، تنها عامل کاهش سدیم در آب، مبادله یونی معکوس است که زمانی رخ می‌دهد که آب‌های بسیار شور در تماس با زمین‌های دارای غلظت‌های کلسیم بالا قرار می‌گیرند. منشأ اصلی

سیلیکات سدیم (Moller et al, 2007)، ته نشست‌های نمکی یا اختلاط با آب شور باشد. براساس شکل ۶، انحلال هالیت و تبادل کاتیونی مستقیم و معکوس، از مهم‌ترین عوامل در کنترل غلظت یون‌های سدیم و کلر در آبخوان شاهرود می‌باشند.

(al, 2016) و یا دلایل انسانی ناشی از استفاده از کودهای کشاورزی و برگشت آب آبیاری باشد. قرارگیری نمونه‌ها بالای خط ۱:۱ نشان دهنده افزایش سدیم در مقابل کلر می‌باشد. این افزایش سدیم علاوه بر تبادل کاتیونی مستقیم، می‌تواند به دلیل رها شدن سدیم در آب به دلیل هوازدگی کانی‌های سیلیکاته (Meybeck, 1987)، انحلال



شکل ۵: نقشه پراکندگی سدیم (الف) و کلر (ب) در آبخوان شاهرود



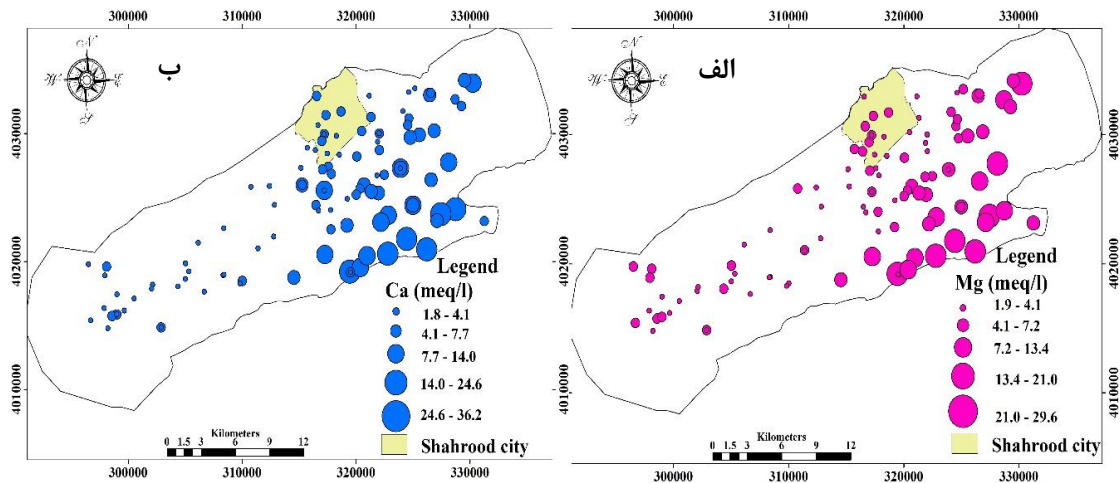
شکل ۶: نمودار Na-Cl آبخوان شاهرود

فلوریت، پلاژیوکلاز، پیروکسن، دیوپسید و آمفیبول در آب‌های زیرزمینی وارد می‌شوند. شکل ۷، نقشه‌های پراکندگی دو یون کلسیم و منیزیم

منشأ کلسیم و منیزیم در آبخوان شاهرود کلسیم و منیزیم از منشأهای متفاوتی مانند کلسیت، آراگونیت، دولومیت، ژیپس، انیدریت،

می‌باشند. این الگوی مشابه می‌تواند نشان دهنده منشأ یکسان این یون‌ها باشد.

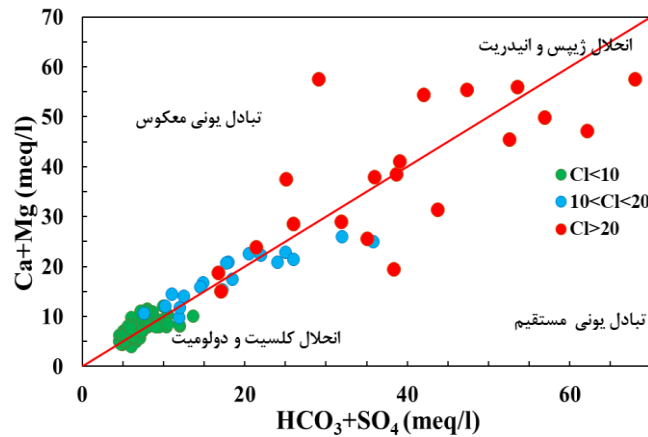
در آبخوان شاهرود را نشان می‌دهد. با توجه به این نقشه‌ها، هر دو یون دارای الگوی پراکنش مشابهی



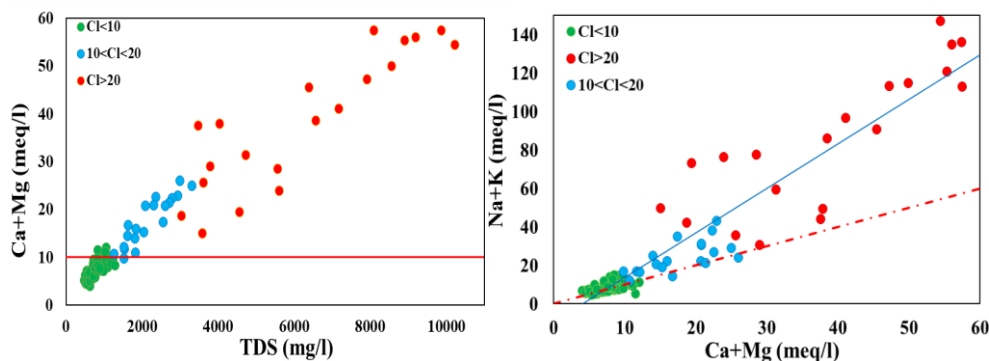
شکل ۷: نقشه پراکندگی دو یون منیزیم (الف) و کلسیم (ب) در آبخوان شاهرود

که نشان دهنده انحلال کلسیت و دولومیت در آبخوان است. در حالی که نمونه‌های شور آبخوان، نمایانگر انحلال ژیپس و انیدریت می‌باشند. فرآیند تبادل کاتیونی معکوس K و Na محلول را از بین می‌برد و غلظت Ca و Mg را افزایش می‌دهد. شکل ۹ همبستگی خوبی بین Ca + Na + K و Mg نشان می‌دهد. این همبستگی خوب نشان دهنده تبادل یونی معکوس و یکی از دلایل بالا بودن نسبت Cl/Na در برخی از نمونه‌ها است. در نمودار دو متغیره Ca+Mg در برابر TDS (شکل ۱۰)، نمونه‌هایی که دارای Ca+Mg کمتر از ۱۰ میلی‌اکی‌والان در لیتر می‌باشند، نشان دهنده انحلال کلسیت و دولومیت و نمونه‌های با میزان Ca+Mg بیشتر از ۱۰ میلی‌اکی‌والان نشان دهنده انحلال ژیپس هستند. با توجه به نمودارهای ترسیم شده، انحلال ژیپس و انیدریت در نمونه‌های شور و انحلال کلسیت و دولومیت در نمونه‌های شیرین، از عوامل کنترل کننده غلظت یون‌های کلسیم و منیزیم در آبخوان شاهرود می‌باشد.

نمودارهای $Ca^{2+}+Mg^{2+}$ در برابر HCO_3+SO_4 و $Ca^{2+}+Mg^{2+}$ در برابر Na+K و نیز نمودار دو متغیره $Ca^{2+}+Mg^{2+}$ در برابر TDS، برای تعیین منشأ Ca و Mg در آب مورد استفاده قرار می‌گیرند. در نمودار دو متغیره HCO_3+SO_4 مقابل $Ca+Mg$ ، خط ۱:۱ نشان دهنده فرآیندهای انحلال کلسیت، دولومیت و ژیپس می‌باشد. نمونه‌هایی که در امتداد خط ۱:۱ در مقادیر کمتر از ۱۰ (meq/l) واقع شده باشند، نشان دهنده انحلال کلسیت و دولومیت می‌باشند. اما قرارگیری نمونه‌ها در مقادیر بیشتر از ۱۰ (meq/l)، تأییدی بر انحلال ژیپس و انیدریت، به عنوان فرآیند غالب در ایجاد ترکیب شیمیایی آبخوان می‌باشد. در این نمودار، نمونه‌هایی که در بالای خط ۱:۱ قرار می‌گیرند، دارای مقداری کلسیم و منیزیم اضافه در اثر مبادله یونی معکوس هستند و نمونه‌هایی که زیر خط ۱:۱ ترسیم می‌شوند، روند مبادله یونی مستقیم را نشان می‌دهند. برخی از نمونه‌های شیرین آبخوان شاهرود (شکل ۸)، در امتداد خط ۱:۱ و مقدار Ca + Mg کمتر از ۱۰، قرار می‌گیرند



شکل ۸: نمودار $Ca^{2+}+Mg^{2+}$ در برابر HCO_3+SO_4 آبخوان شاهرود

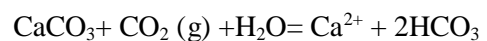


شکل ۹: نمودار دو متغیره $Ca+Mg$ در برابر $Na+K$ شکل ۱۰: نمودار $Ca^{2+}+Mg^{2+}$ در برابر TDS

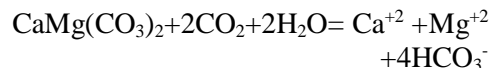
با توجه به واکنش‌های فوق مشخص می‌گردد که به ازای انحلال هر مول کلسیت دو مول بیکربنات و به ازای انحلال هر مول دولومیت ۴ مول بی-کربنات ایجاد می‌شود. در نتیجه در نمودار HCO_3 در برابر Ca ، که جهت تعیین منشأ بی-کربنات و کلسیم آب زیرزمینی استفاده می‌گردد، اگر نمونه در اطراف خط ۲:۱ و ۴:۱ قرار بگیرد، به ترتیب نشان دهنده منشأ بیکربنات و کلسیم از انحلال کلسیت یا دولومیت است. اگر نمونه‌ها هیچ کدام از این خطها را دنبال نکنند، نشان دهنده Ca و Mg اضافه در اثر انحلال ژنپس یا انیدریت یا هوازدگی کانی‌های سیلیکاته حاوی کلسیم و منیزیم مانند پلاژیوکلاز، پیروکسن، آمفیبولیت و مونتموپولنیت است (Freeze and Cherry, 1979). در نمودار Ca در مقابل HCO_3 آبخوان

منشأ یون بی-کربنات در آبخوان شاهرود: منشأ یون-های کربنات و بیکربنات آب‌های زیرزمینی دی اکسید کربن اتمسفر، دی اکسید کربن تولید شده به وسیله موجودات زنده خاک یا واکنش‌های احیاء سولفات، انحلال سنگ‌های کربناته، و کانی‌های مختلف کربنات سدیم می‌باشد. واکنش‌های انحلال دو کانی کربناته اصلی، یعنی کلسیت و دولومیت، که طی آنها کانی بی-کربنات در آب افزایش می‌یابد عبارتند از:

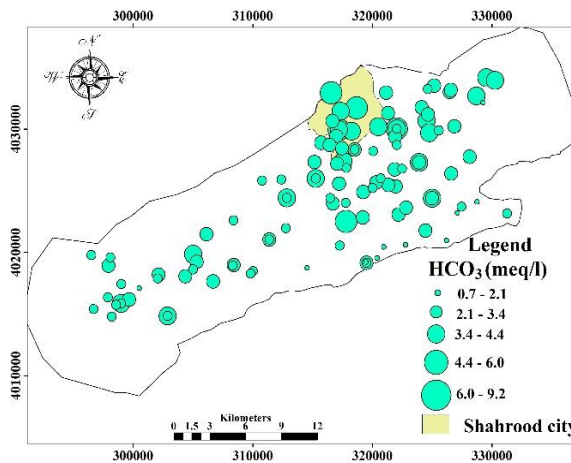
۱- انحلال کلسیت و تولید بی-کربنات
رابطه ۲)



۲- انحلال دولومیت و تولید بی-کربنات
رابطه ۳)

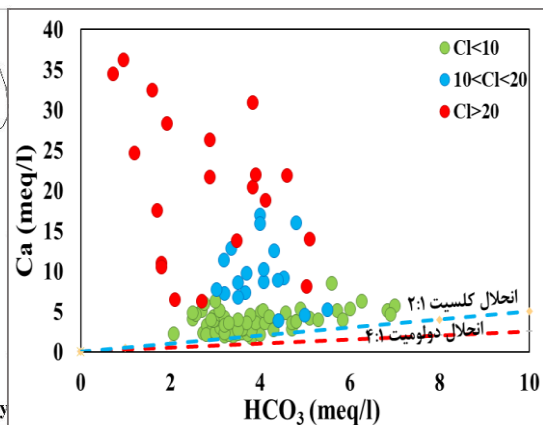


شاهرود را نشان می‌دهد. بیشتر بودن غلظت این یون در بخش شمالی منطقه، ناشی از انحلال کانی‌های کربناته در این بخش از آبخوان مورد مطالعه است.



شکل ۱۲: پراکنندگی یون بی‌کربنات در آبخوان شاهرود

شاهرود (شکل ۱۱)، برخی از نمونه‌ها بر خط انحلال کلسیت مطابقت می‌کنند، در حالی که وضعیت قرارگیری اکثریت نمونه‌ها بیانگر منشأ دیگری برای کلسیم، مانند انحلال ژئپس است. شکل ۱۲، پراکنش یون بی‌کربنات در آبخوان



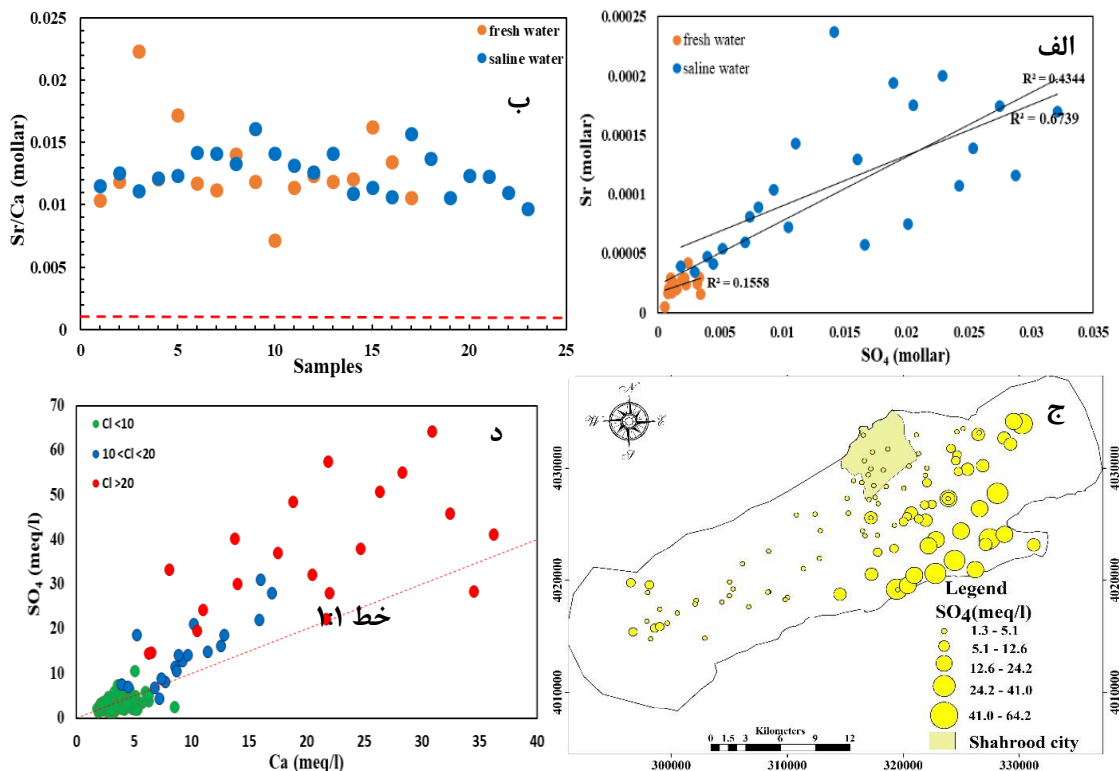
شکل ۱۱: نمودار HCO_3^- در برابر Ca در آبخوان شاهرود

شاخص دیگری در تعیین منشأ سولفات به شمار می‌رود. در این روش چنانچه نسبت Sr/Ca در نمونه‌ها بیش از ۰/۰۰۱ باشد، نشان دهنده منشأ تبخیری سولفات می‌باشد. در نمونه‌های آبخوان شاهرود این نسبت بیشتر از ۰/۰۰۱ می‌باشد، که تأییدی بر تبخیری بودن منشأ سولفات در آبخوان شاهرود است (شکل ۱۳ب). با توجه به نقشه پراکنش یون سولفات (شکل ۱۳ج) در آبخوان شاهرود، بیشترین میزان یون سولفات در این آبخوان منطبق بر رخنمون سازندهای ژئپسی-مارنی موجود در منطقه مخصوصاً در بخش‌های شرقی و جنوبی است. قرارگیری نمونه‌ها در اطراف خط ۱:۱ در نمودار SO_4 در برابر Ca ، نشان دهنده انحلال ژئپس به عنوان منبع یون سولفات می‌باشد. در شکل (۱۳د) که در نمودار SO_4 در برابر Ca آبخوان شاهرود می‌باشد، نمونه‌ها بالای خط ۱:۱ قرار می‌گیرند، در نتیجه مقداری افزایش

منشأ یون سولفات در آبخوان شاهرود: سولفات و سولفید دو شکل عمده کانی‌های سولفوری در آب‌های زیرزمینی می‌باشند. سولفات عمدتاً از کانی‌های تبخیری ژئپس و انیدریت به آب‌های زیرزمینی وارد می‌گردد. در نواحی خشک، فروشویی سولفات از لایه‌های فوقانی خاک قابل توجه بوده و باعث می‌شود که سولفات آنیون اصلی آب‌های زیرزمینی واقع در زیر آن نواحی باشد. عنصر کمیاب استرانسیم شاخصی است که برای متمایز کردن دو نوع متفاوت سولفات، یعنی سولفید اکسیدی (با غلظت کم) و سولفات تبخیری (غلظت زیاد) استفاده می‌شود (Abdesselam et al, 2000; Ait et al, 2015). در دیگرام استرانسیم در برابر سولفات مرتبط به نمونه‌های آبخوان شاهرود (شکل ۱۳الف)، همبستگی خوب این دو عنصر نشان دهنده منشأ تبخیری سولفات می‌باشد. نسبت مولار Sr/Ca

سولفات در آبخوان باشد. کاهش کلسیم نیز می‌تواند به دلیل تبادل یونی یا رسوب کلسیم رخ داده باشد.

سولفات یا کاهش کلسیم نشان می‌دهند. افزایش سولفات می‌تواند به دلیل وجود منابع دیگری از سولفات، مانند انحلال دیگر مواد معدنی حاوی



شکل ۱۳: نمودار سولفات-استرانسیم (الف)، Sr/Ca (ب)، پراکندگی یون سولفات (ج)، نمودار Ca برابر SO₄ (د)، آبخوان شاهرود

نمودار دو متغیره SO₄-HCO₃ در مقابل Na-Cl آبخوان شاهرود (شکل ۱۴)، در نمونه‌های شور تبادل‌های یونی مستقیم و معکوس از فرآیندهای مهم در تعیین هیدروشیمی نمونه می‌باشند. در حالی که تمرکز نمونه‌های شیرین در اطراف مرکز یا صفر، نشان می‌دهد این فرآیندها تأثیر چندانی بر شیمی نمونه‌های شیرین ندارند.

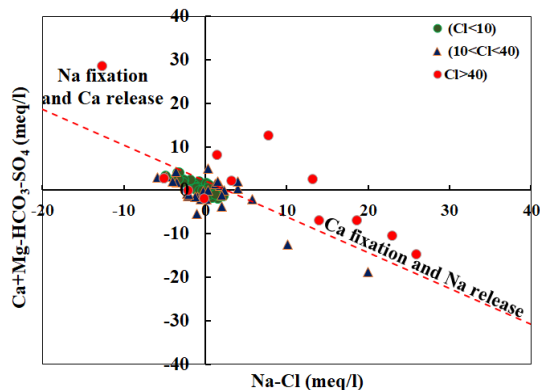
وضعیت انحلال و رسوبگذاری و شاخص اشباع کانی‌های

به منظور بررسی وضعیت انحلال و رسوبگذاری کانی‌ها در آبخوان شاهرود، شاخص اشباع مهم-ترین کانی‌های مؤثر بر شیمی آبخوان، یعنی هالیت، ژپس، انیدریت، کلسیت، دولومیت و

نمودار دو متغیره Ca+Mg-SO₄-HCO₃ در مقابل Na-Cl می‌تواند در بررسی تبادلات یونی آبخوان‌ها کمک زیادی کنند. طبق نظر جانکوسکی و همکاران (Jankowski et al, 1998)، نمونه‌هایی که در طول خطی با شیب ۱-قرار می‌گیرند و به سمت پایین تمایل دارند فرآیند تبادل یونی (تثبیت کلسیم و رهاسازی سدیم) را بیش از تبادل یونی معکوس (تثبیت سدیم و رهاسازی کلسیم) نشان می‌دهند، نمونه‌هایی با تمایل به سمت بالا نشان‌دهنده تبادل یونی معکوس هستند و در نهایت نمونه‌هایی که بر روی محور X نزدیک به مقدار صفر قرار بگیرند، نشانگر عدم تأثیر تبادل یونی در آن‌هاست. با توجه به نمودار Ca+Mg-

ترتیب نشان دهنده فوق اشباع، تحت اشباع و در تعادل بودن کانی مورد مطالعه می‌باشد.

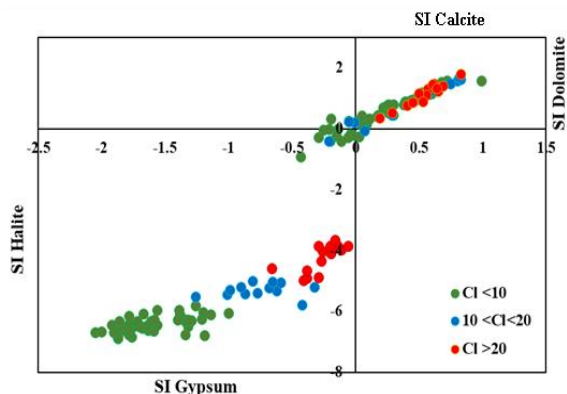
آراگونیت، با استفاده از کد کامپیوتری PHREEQC محاسبه گردید. در استفاده از این کد مقادیر بیشتر، کمتر و مساوی با صفر، به



شکل ۱۴: Ca+Mg-SO₄-HCO₃ در مقابل Na-Cl

می‌شود، انحلال ژپس نیز باعث آزاد شدن کلسیم می‌گردد که در فوق اشباع شدن کلسیت و دولومیت مؤثر است. بالا بودن شاخص اشباع کانی‌های کربناته به خصوص کلسیت باعث رسوب کربنات کلسیم و کاهش نفوذپذیری خاک می‌شود. در نمودارهای شاخص اشباع کانی‌های مختلف در برابر EC، روند افزایشی شاخص اشباع کانی‌های هالیت، ژپس و انیدریت در رابطه با EC، نشان دهنده تأثیر این کانی‌ها در افزایش املاح و شوری آب زیرزمینی منطقه می‌باشد (شکل ۱۶).

براساس شاخص‌های اشباع محاسبه شده، در آبخوان شاهرود، به جز بخشی از نمونه‌های شیرین و چند نمونه نسبتاً شور که از نظر کلسیت، آراگونیت و به میزان کمتر دولومیت تحت اشباع هستند، بقیه نمونه‌ها از نظر این کانی‌ها در حالت فوق اشباع و به عبارتی رسوبگذاری می‌باشند، در حالی که همه نمونه‌ها نسبت به هالیت، ژپس و انیدریت تحت اشباع و در حال انحلال می‌باشند (شکل ۱۵). این وضعیت می‌تواند به دلیل فرآیند ددولومیتیزاسیون در آبخوان رخ دهد. فرآیند ددولومیتیزاسیون منجر به انحلال انیدریت و ژپس

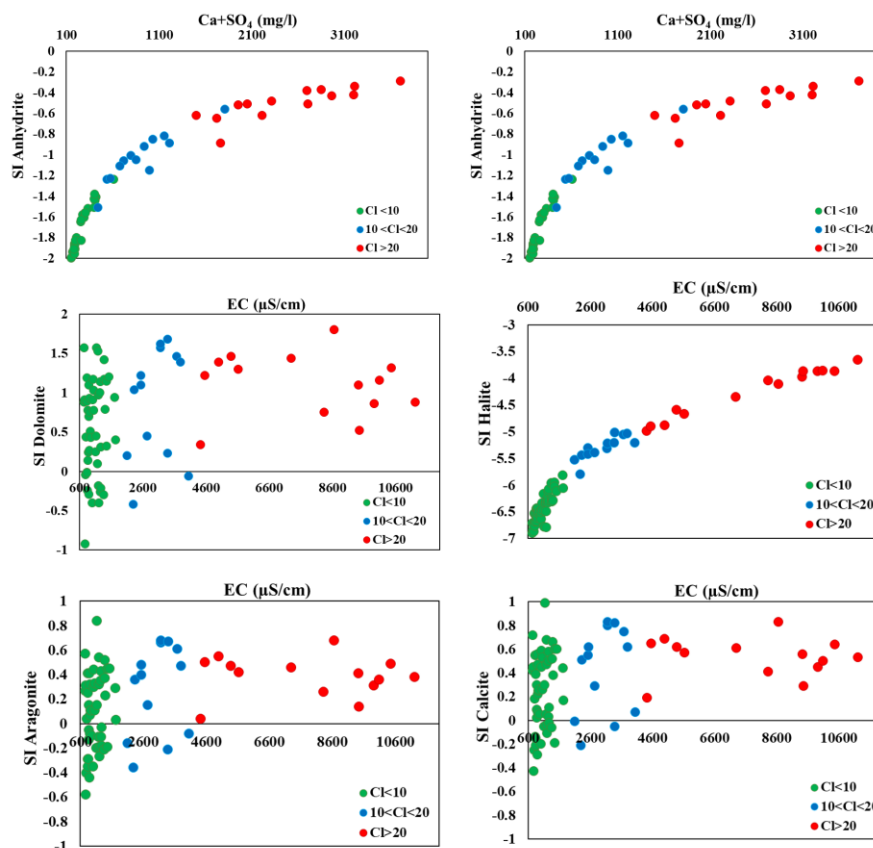


شکل ۱۵: شاخص اشباع کلسیت، دولومیت، ژپس و هالیت در آبخوان شاهرود

نتیجه‌گیری

براساس نقشه پراکندگی هدایت الکتریکی آبخوان شاهرود، میزان این پارامتر در شرق، شمال شرق و جنوب شرقی آبخوان در بیشترین میزان خود قرار دارد که نشان دهنده وجود منابع شور کننده در این بخش‌های آبخوان است. نحوه قرارگیری نمونه‌ها در نمودار Na در برابر Cl این آبخوان، نشان دهنده انحلال هالیت و تأثیر فرآیندهای تبادل یونی، بر غلظت یون‌های سدیم و کلر می‌باشد. در نمودار $Ca^{2+}+Mg^{2+}$ در برابر HCO_3+SO_4 ، برخی از نمونه‌های شیرین آبخوان شاهرود، در

امتداد خط ۱:۱ و مقدار $Ca + Mg$ کمتر از ۱۰، قرار می‌گیرند که نشان دهنده انحلال کلسیت و دولومیت در آبخوان است. در حالی که قرارگیری نمونه‌های شور آبخوان در این نمودار، نمایانگر انحلال ژپس و انیدریت می‌باشد. براساس نمودار دو متغیره $Ca+Mg$ در برابر TDS نیز، انحلال ژپس و انیدریت در نمونه‌های شور و انحلال کلسیت و دولومیت در برخی از نمونه‌های شیرین از عوامل کنترل کننده غلظت یون‌های کلسیم و منیزیم در آبخوان شاهرود می‌باشد.



شکل ۱۶: رابطه شاخص اشباع کانی‌های هالیت، ژپس، کلسیت، دولومیت و آراگونیت با میزان EC

اکثریت نمونه‌ها، بیانگر منشأ دیگری برای کلسیم، مانند انحلال ژپس است. بیشتر بودن غلظت یون بی‌کربنات در بخش شمالی منطقه، ناشی از منشأ

نحوه قرارگیری برخی از نمونه‌ها در نمودار Ca در مقابل HCO_3 در این آبخوان، بر انحلال کلسیت دلالت می‌کند، در حالی که وضعیت قرارگیری

افزایشی شاخص اشباع کانی‌های هالیت، ژپس و انیدریت در رابطه با EC، نشان دهنده تأثیر این کانی‌ها در افزایش املاح و شوری آب زیرزمینی منطقه می‌باشد. جهت جریان کلی آب زیرزمینی در این آبخوان از مناطق شمالی، شرق و جنوب شرقی به سمت مناطق مرکزی، غرب و جنوب غربی است. اما به وجود آمدن خط تقسیم آب در بخش شرقی و جنوب شرقی منطقه، باعث تغییراتی در روند کلی آب گردیده است. به طوری که جهت جریان در اطراف روستای رویان به سمت شرق متمایل می‌شود. طبیعتاً این پیچیدگی هیدروژئولوژیکی می‌تواند بر کیفیت آب زیرزمینی آبخوان نیز تأثیرگذار باشد. در واقع خط تقسیم آب زیرزمینی، با جلوگیری از نفوذ آب شور وارد شده از بخش‌های شرقی و جنوب شرقی، به بخش‌های مرکزی و غربی آبخوان، باعث شده این توده‌های آب شور، تأثیر چندانی بر هیدروشیمی آبخوان شاهرود نداشته باشند.

سپاس‌گزاری

از همکاری دانشگاه صنعتی شاهرود و حمایت دانشگاه اتاوا در انجام آنالیزهای شیمیایی قدردانی می‌گردد.

-کلاتگی، م.، ۱۳۹۳. ارزیابی آلودگی یون نیترات در منابع آب زیرزمینی دشت شاهرود، پایان‌نامه کارشناسی‌ارشد، دانشگاه صنعتی شاهرود.
-ولی زاده، م.، ۱۳۹۲. مدل‌سازی انتقال آلاینده نیترات در آب‌های زیرزمینی دشت شاهرود، پایان‌نامه کارشناسی‌ارشد، دانشگاه صنعتی شاهرود.

-Abdesselam, M., Mania, J., Mudry, J., Gelard, J.P., Chauve, P., Lami, H. and Aigoun, C., 2000. Hydrogeochemical arguments for a nonoutcropping

این یون از انحلال کانی‌های کربناته واقع در شمال آبخوان مورد مطالعه است. استفاده از نمودارهای استرانیم در برابر سولفات و نسبت مولار Sr/Ca، نشان دهنده منشأ تبخیری یون سولفات در آبخوان شاهرود می‌باشد. با توجه به نقشه پراکنش یون سولفات، بیشترین میزان این یون منطبق بر رخنمون سازندهای ژپسی- مارنی موجود در منطقه مخصوصاً در بخش‌های شرقی و جنوب شرقی است که نشان می‌دهد سولفات به طور عمده از این سازندها منشأ گرفته است. با توجه به نمودارهای دو متغیره $Ca+Mg-SO_4-HCO_3$ مقابل $Na-Cl$ و Na/Cl در برابر Cl آبخوان شاهرود، تبدلات یونی از فرآیندهای اصلی کنترل کننده کیفیت آب این آبخوان می‌باشند. براساس میزان شاخص اشباع، در آبخوان شاهرود به جز بخشی از نمونه‌های شیرین و چند نمونه نسبتاً شور که از نظر کلسیت، آراگونیت و به میزان کمتر دولومیت تحت اشباع هستند، بقیه نمونه‌ها از نظر این کانی‌ها در حالت فوق اشباع و به عبارتی در حال رسوبگذاری می‌باشند، در حالی که همه نمونه‌ها نسبت به هالیت، ژپس و انیدریت تحت اشباع و در حال انحلال می‌باشند. در نمودارهای شاخص اشباع کانی‌های مختلف در برابر EC، روند

منابع

-عزیزی، ف.، اصغری مقدم، ا. و ناظمی، ا.ح.، ۱۳۹۶. ارزیابی شوری آب زیرزمینی و تبیین منشأ یون‌ها در آبخوان دشت ساحلی ملکان با استفاده از نسبت‌های یونی، فصلنامه علمی- پژوهشی محیط‌شناسی، دوره ۴۳، شماره ۳، ص ۴۵۴-۴۳۷.

Triassic formation in the Djurdjura massif (Kabyle ridge, an element of the Maghrebides range), J Water Sci, v. 13(2), p. 155-166.

- Ait Brahim, Y., Benkaddour, A., Agoussine, M., Ait Lemkademe, A., Al Yacoubi, L. and Bouchaou, L., 2015. Origin and salinity of groundwater from interpretation of analysis data in the mining area of Oumjrane, Southeastern Morocco, *Environ Earth Sci*, v. 74, p. 4787-4802.
- Ajdary, K. and Kazemi, G.A., 2014. Quantifying changes in groundwater level and chemistry in Shahrood, northeastern Iran, *Hydrogeology Journal*, v. 22, p. 469-480.
- Appelo, C.A.J. and Postma, D., 2005. *Geochemistry, groundwater, and pollution*, 2nd edn. Balkema, Delft. ISBN 9780415364218.
- Barzegar, R., Asghari Moghaddam, A. and Tziritis, E., 2017. Hydrogeochemical features of groundwater resources in Tabriz plain, northwest of Iran, *Applied Water Science*.
- Freeze, R.A. and Cherry, J.A., 1979. *Groundwater*. Prentice Hall Inc, Englewood Cliffs.
- Ghiglieri, G., Carletti, A. and Pittalis, D., 2012. Analysis of salinization processes in the coastal carbonate aquifer of Porto Torres (NW Sardinia, Italy), *J Hydrol*, v. 432, p. 43-51.
- He, Z., Maa, C., Zhoua, A., Qia, H., Liua, C., Caid, H. and Zhu, H., 2018. Using hydrochemical and stable isotopic ($\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{11}\text{B}$, and $\delta^{37}\text{Cl}$) data to understand groundwater evolution in an unconsolidated aquifer system in the southern coastal area of Laizhou Bay, China, *Applied Geochemistry*, v. 90, p. 129-141.
- Hounslow, A., 1995. *Water Quality Data: analysis and interpretation*. CRC press, 375 p.
- Jahanshahi, R. and Zare, M., 2017. Delineating the Origin of Groundwater in the Golgohar Mine Area of Iran Using Stable Isotopes of ^2H and ^{18}O and Hydrochemistry, *Mine Water Environ*, v. 36, p. 550-563.
- Jankowski, J., Shekarforoush, S. and Acworth, R.I., 1998. Reverse ion exchange in a deeply weathered porphyritic dacite fractured aquifer system, Yass, New South Wales, Australia, In arehord G. B. & Hulston R. (eds.) *Proceeding of 9th international symposium on water rock interaction*, Taupo, New Zealand, Rotterdam: Balkema, p. 243-246
- Kazemi, G.A., 2004. Temporal changes in the physical properties and chemical composition of the municipal water supply of Shahrood, northeastern Iran. *Hydrogeol J* v. 12, p. 723-734.
- Liu, J., Chen, Z., Wang, L., Zhang, Y., Li, Z., Xu, J. and Peng, Y., 2016. Chemical and isotopic constrains on the origin of brine and saline groundwater in Hetao plain, Inner Mongolia, *Environ Sci Pollut Res*, v. 23, p. 15003-15014.
- Meybeck, M., 1987. Global chemical weathering of surficial rocks estimated from river dissolved leads, *American Journal of Science*, v. 287, p. 401-428.
- Mohammadi, Z., Zare, M. and Sharifzade, B., 2012. Delineation of groundwater salinization in a coastal aquifer, Bousheher, South of Iran, *Environ Earth Sci*, v. 67(5), p. 1473-1484.
- Moller, P., Rosenthal, E., Geyer, S. and Flexer, A., 2007. Chemical evolution of saline waters in the Jordan-Dead Sea transform and in adjoining areas, *Int J Earth Sci*, v. 96(3), p. 593-597.
- Parkhurst, D.L. and Appelo, C.A.J., 2012. PHREEQC (Version 3.0.0), A Hydrogeochemical Transport Model.
- Richter, B.C. and Kreitler, C.W., 1993. *Geochemical Techniques for Identifying Sources of Ground-water Salinization*, CRC Press, Boca Raton, 485 p.