

ارزیابی هیدروشیمی آب زیرزمینی در آبخوان زرآباد (استان سیستان و بلوچستان) با هدف تعیین کیفیت آب برای مصرف کشاورزی

معصومه نیک‌بخت^{۱*}، محمد نخعی^۲، عطا شاکری^۳، وهاب امیری^۴

۱. دانشجوی دکتری، دانشکده علوم زمین، دانشگاه خوارزمی، کرج، ایران

۲. استاد، دانشکده علوم زمین، دانشگاه خوارزمی، کرج، ایران

۳. استاد، دانشکده علوم زمین، دانشگاه خوارزمی، کرج، ایران

۴. دانشیار، گروه زمین‌شناسی، دانشگاه یزد، یزد، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۱۰/۱۶

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۱/۰۱

چکیده

در این مطالعه، وضعیت هیدروشیمیایی و کیفیت منابع آب زیرزمینی آبخوان ساحلی زرآباد در جنوب شرق ایران مورد بررسی قرار گرفته است. فراوانی کاتیون‌ها و آنیون‌ها به ترتیب $K^+ > Mg^{2+} > Ca^{2+} > Na^+$ و $HCO_3^- > SO_4^{2-} > Cl^-$ است. متوسط غلظت EC و TDS به ترتیب بین $922 \mu S/cm$ تا 7140 و 545 mg/L تا 6426 است. تیپ آب اکثر نمونه‌ها Na-Cl (۷۸ درصد) است و دومین تیپ غالب نیز Ca-Mg-Cl (۲۲ درصد) است. تیپ آب، شاخص Chloro-alkaline، نسبت‌های یونی و موقعیت نمونه‌ها بر روی نمودار گیبس نشان می‌دهد که تبادل کاتیونی (مستقیم و معکوس)، هوازدگی سیلیکات‌ها، تبخیری‌ها و نفوذ آب شور فرایندهای اصلی کنترل کننده شیمی آب زیرزمینی هستند. نسبت‌های یونی SO_4^{2-}/Cl^- ، B/Cl^- و Na^+/Cl^- نشان می‌دهد که نفوذ آب شور با فاصله گرفتن از رودخانه رایج بویژه در قسمت‌های شمال غربی و جنوب شرقی افزایش می‌یابد. این می‌تواند منجر به کاهش کیفیت منابع آب شود. علاوه بر این کیفیت آب برای مصارف کشاورزی بر اساس برخی شاخص‌ها مانند EC، درصد سدیم ($Na\%$)، نسبت جذب سدیم (SAR)، کربنات سدیم باقیمانده (RSC)، نسبت جذب منیزیم (MAR)، شاخص نفوذپذیری (PI)، نسبت کلی (KR)، نمودار Wilcox و USSL مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان دادند که حدود ۶۰ درصد نمونه‌ها دارای کیفیت نامناسب برای آبیاری و در قسمت شمال غربی و جنوب شرقی دشت واقع شدند. حدود ۴۰ درصد نمونه‌ها نیز دارای کیفیت مناسب برای آبیاری و در مجاورت رودخانه رایج واقع شده است.

کلید واژه‌ها: کیفیت آب زیرزمینی، نسبت یونی، شوری، آبخوان ساحلی، آبیاری.

مقدمه

فرایندهای مختلف هیدروژئوشیمیایی که شامل مواد تشکیل دهنده آبخوان، سنگ و آب زیرزمینی هستند می‌توانند ژئوشیمی آب‌های زیرزمینی را تغییر دهند (Talabi et al., 2020). این فرایندهای کنترل کننده ترکیب شیمیایی آب‌های زیرزمینی، از نظر مکان و زمان متفاوت هستند (Subramani et al., 2010) و شامل رسوب، تبخیر، واکنش آب-سنگ، هوازگی سنگ منشأ، انحلال، نفوذ آب دریا، اکسیداسیون و احیا هستند (Akshitha et al., 2021; Du et al., 2021; Jamshidzadeh, 2020; Pazand et al., 2018; Subba Rao et al., 2017).

در مناطق خشک و نیمه‌خشک جهان، فعالیت‌های کشاورزی به عنوان یکی از مهم‌ترین فعالیت‌های اقتصادی ساکنان شناخته می‌شود و از این رو، آلاینده‌های ناشی از این گونه فعالیت‌ها دغدغه‌ای جدی در مدیریت منابع آب زیرزمینی است (Amiri et al., 2021; Malki et al., 2017). برای حفاظت و مدیریت بهتر منابع آب با ارزش در مناطق خشک و نیمه‌خشک، شناخت وضعیت هیدروشیمیایی و فرآیند کنترل تغییرات کیفی آنها با تجزیه و تحلیل ضروری است (Alaya et al., 2014; Amiri et al., 2021; Sohrabi et al., 2013; Xing et al., 2013). راهی و همکاران (El-Rawy et al., 2019) کیفیت آب زیرزمینی را با استفاده از روش‌های هیدروشیمیایی و GIS و تحلیل‌های آماری در غنا مورد ارزیابی قرار دادند. نتایج نشان می‌دهد که نمونه‌های آب زیرزمینی برای آشامیدن و کشاورزی مناسب است. لی و همکاران (S. Li et al., 2022) با ارزیابی ویژگی‌های هیدروشیمیایی و کیفیت آب زیرزمینی را در فلات لس در چین نشان دادند که هوازگی سیلیکات‌ها و کربنات در فصل مرطوب و هوازگی سیلیکات و انحلال تبخیری‌ها در فصل خشک بیشترین سهم را در شیمی آب زیرزمینی دارد و همچنین نشان داد که ۹۵ درصد نمونه‌ها برای آشامیدن و کشاورزی مناسب است. امیری و همکاران (Amiri et al., 2021) مکانیسم‌های کنترل کننده شیمی آب زیرزمینی و کیفیت آب زیرزمینی برای کشاورزی و صنعت در استان یزد مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که کیفیت آب برای آبیاری مناسب است و همچنین نشان داد بسیاری از نمونه‌ها پتانسیل کم تا زیاد برای خوردگی تجهیزات و خطوط لوله را دارد. ژو و همکاران (Xu et al., 2023) با بررسی کردن اثر فرایندهای ژئوشیمیایی بر شیمی آب زیرزمینی و ارزیابی ریسک سلامت غیرسرطان‌زا نترات در منطقه نیمه خشکی در چین نشان دادند که علاوه بر فعالیت‌های انسانی، انحلال کربنات‌ها عامل اصلی کنترل کننده شیمی آب زیرزمینی هستند. لال و همکاران (Lal et al., 2023) ژئوشیمی و کیفیت آب زیرزمینی را در در ناحیه‌ای از هند مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که هوازگی سیلیکات و تبادل کاتیونی از طریق واکنش آب-سنگ، منشأ یون‌ها در آب زیرزمینی هستند. دیمپل و همکاران (Dimple et al., 2023) با استفاده از نمودار گیبس و ویلکاکس، USSL و چادا به بررسی کیفیت آب برای آبیاری و دیگر خصوصیات هیدروشیمی در آبخوان سازندی در منطقه‌ای نیمه‌خشک پرداختند. نتایج نشان داد که کیفیت آب در محدوده خوب تا متوسط برای کشاورزی هستند. واکنش آب-سنگ و تبادل کاتیونی غالب کنترل کننده هیدروشیمی در منطقه مورد مطالعه است.

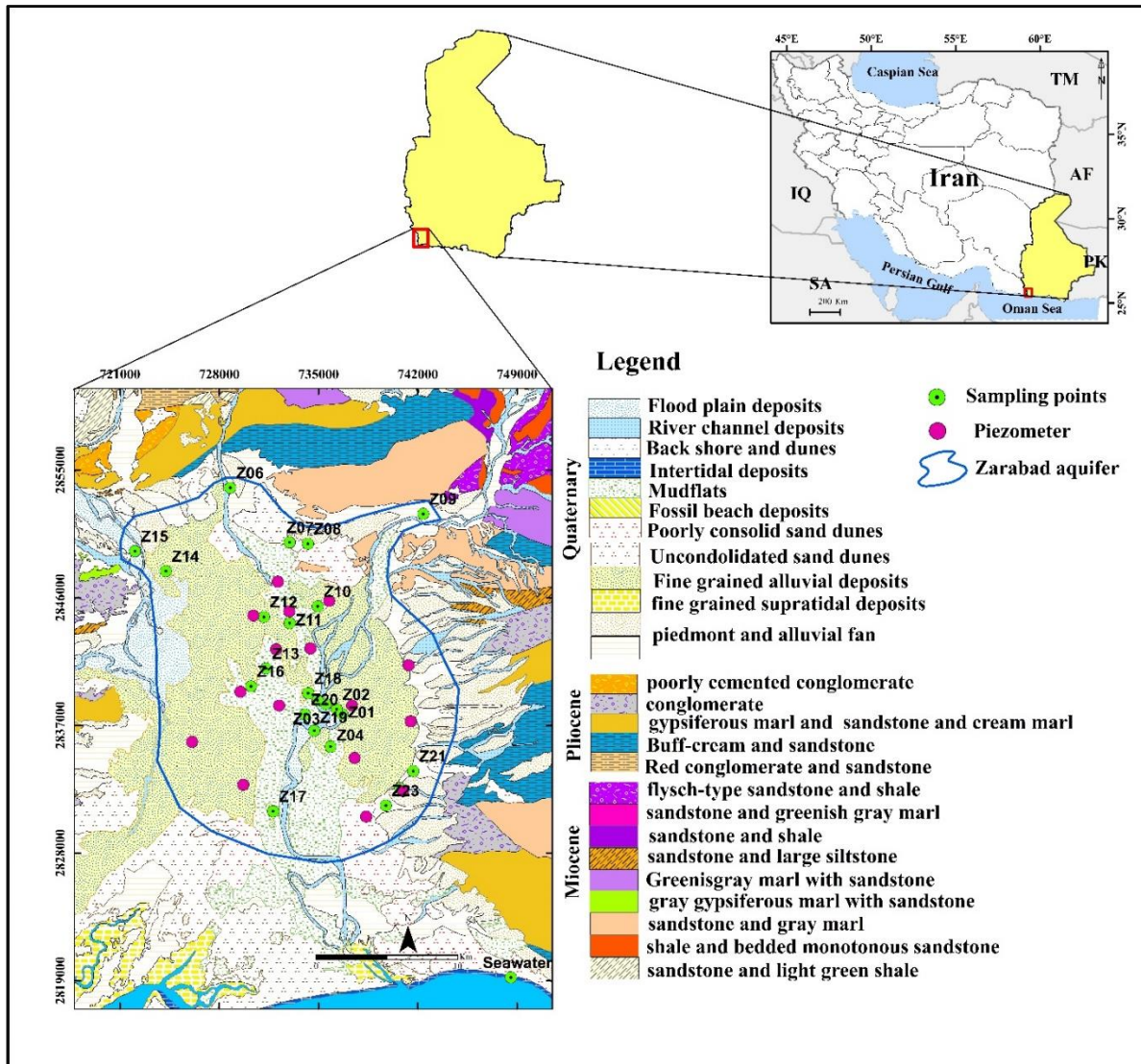
میانگین بارندگی سالانه در ایران حدود ۲۵۰ میلی‌متر است که جزو کشورهای کم‌آب دنیا بحساب می‌آید (Amiri et al., 2021; Esmaeili-Vardanjani et al., 2015). در مناطق خشک و نیمه‌خشک ایران که شامل بخش‌های شرقی، جنوبی و مرکزی می‌باشد، آب زیرزمینی مهم‌ترین منبع تأمین کننده آب شرب، صنعت و کشاورزی است (Pazand & Sarvestani, 2023).

2013). امروزه در ایران، کم‌آبی به یکی از مهمترین چالش‌های پیش‌روی دولت‌ها تبدیل شده است. بهره‌برداری بیش از حد از آب‌های زیرزمینی و خشکسالی‌های شدید در سال‌های اخیر باعث کاهش کیفیت و کمیت منابع آب زیرزمینی شده است. در این تحقیق سعی شده است، مکانیسم‌های کنترل کننده شیمی آب زیرزمینی و کیفیت آب زیرزمینی برای استفاده در بخش کشاورزی در آبخوان زرآباد در استان سیستان و بلوچستان را مورد بررسی قرار گیرد.

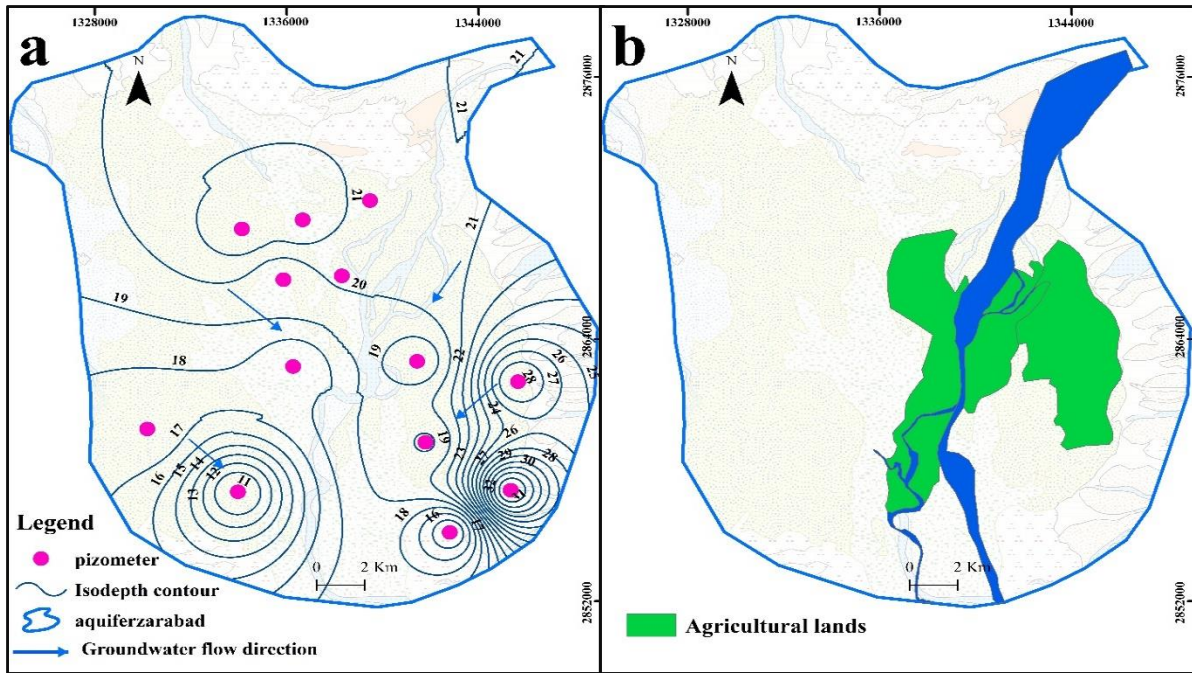
مواد و روش‌ها

منطقه مورد مطالعه

محدوده مطالعاتی زرآباد دارای عرض جغرافیایی $25^{\circ} 23' - 26^{\circ} 00' N$ و طول جغرافیایی $59^{\circ} 00' - 59^{\circ} 30' E$ است که در دو استان سیستان و بلوچستان و هرمزگان در جنوب شرقی ایران واقع شده است و از جنوب به دریای عمان محدود می‌شود. دشت زرآباد دارای آب و هوای گرم و مرطوب است (وحیدی فر و همکاران، ۱۳۹۸). میانگین بارندگی سالانه در ارتفاعات و دشت به ترتیب ۱۵۷ و ۱۴۰ میلی‌متر برآورد شده است و متوسط تبخیر سالانه در ارتفاعات و دشت به ترتیب ۳۰۰ و ۲۹۰۰ میلی‌متر است. میانگین دمای سالانه ۲۷ و بیشترین دمای میانگین ماهانه در تیرماه با مقدار $34/7$ درجه سانتی‌گراد است (آبکاووش سرزمین، ۱۳۹۵). فعالیت اصلی ساکنین منطقه کشاورزی و ماهیگیری است. محصولات کشاورزی منطقه موز و محصولات پیش فصل مثل گوجه و هندوانه است که بیشتر در نزدیکی و حاشیه رودخانه کشت می‌شود (وحیدی فر و همکاران، ۱۳۹۸) (شکل ۲). از نظر زمین‌شناسی منطقه مورد مطالعه در زون مکران قرار گرفته است و عمدتاً توسط رسوبات میوسن، پالئوسن (ماسه‌سنگ، کنگلومرا، شیل و مارن) و رسوبات کواترنری پوشیده شده است (شاکری و همکاران، ۱۳۹۵) (شکل ۱). در این منطقه دو رودخانه اصلی به نام رایج و کاشی وجود دارد که منابع آب سطحی را تامین می‌کنند. مطابق با منحنی‌های ترسیم شده جهت حرکت آب زیرزمینی تا حد زیادی منطبق با جریان‌ها و شیب سطحی و از شمال شرقی به سمت جنوب غربی است (شکل ۲).



شکل ۱. نقشه زمین‌شناسی و موقعیت نقاط نمونه‌برداری در منطقه مورد مطالعه
 Fig 1. Geological map and location of sampling points in the study area



شکل ۲. جهت جریان آب زیرزمینی (a) و نقشه کاربری اراضی (b) در منطقه مورد مطالعه
 Fig 2. Groundwater flow direction (a) and Land use map (b) in study area

نمونه‌برداری و آنالیز داده‌ها

در این تحقیق از ۲۳ حلقه چاه برای نمونه‌برداری استفاده شد. عمق اکثر چاه‌ها بین ۸ تا ۴۰ متر است و عمدتاً برای کشاورزی استفاده می‌شود. نمونه‌ها در شرایط استاندارد نگهداری و برای نمونه‌برداری به آزمایشگاه منتقل شد (APHA, 1926). موقعیت مکانی نمونه‌ها در شکل ۱ نشان داده شده است.

پارامترهای اندازه‌گیری شده در این تحقیق شامل pH، B، SO_4^{2-} ، HCO_3^- ، Cl^- ، K^+ ، Mg^{2+} ، Sr^{2+} ، Na^+ ، Ca^{2+} ، کل مواد جامد محلول (TDS) و هدایت الکتریکی (EC) می‌باشد. پارامترهای صحرایی آب شامل pH، دما و EC در صحرا با استفاده از دستگاه مولتی‌متر HACH اندازه‌گیری شد. کاتیون‌ها شامل Na^+ ، K^+ ، Mg^{2+} ، Ca^{2+} و Sr^{2+} با استفاده از روش ICP-MS در آزمایشگاه زرآما اندازه‌گیری شد. آنالیز آنیون شامل Cl^- و SO_4^{2-} توسط کروماتوگرافی یونی و HCO_3^{2-} با تیتراسیون اندازه‌گیری شد.

برای بررسی صحت نتایج داده‌های هیدروشیمیایی از درصد خطای تعادل بار یونی^۱ (CBE) آنیون‌ها و کاتیون‌ها با فرمول زیر محاسبه شد.

$$(CBE\%) = \frac{|\sum \text{Cation} - \sum \text{Anion}|}{\sum \text{Cation} + \sum \text{Anion}} \quad (1)$$

¹Ion charge balance error

غلظت کاتیون‌ها و آنیون‌ها بر حسب میلی‌اکی‌والان بر لیتر است. نتایج محاسبه CBE در منطقه مورد مطالعه بین ± 5 درصد است که نشان می‌دهد که کیفیت داده‌های شیمیایی آب‌های زیرزمینی مورد قبول است (Domenico & Schwartz, 1997).

ارزیابی کیفیت آب زیرزمینی برای آبیاری

پارامترهای مختلف برای کیفیت آبیاری مانند SAR (Richards, 1954)، Na% (Wilcox, 1955)، RSC (Eaton, 1950)، PI (Doneen, 1962) و MHR (Raghunath, 1987)، KR (Kelley, 1963)، PS (Doneen, 1964)، گرفت. فرمول‌های محاسباتی برای کیفیت آب آبیاری در زیر آورده شده است.

$$SAR = \frac{Na^+}{\sqrt{Ca^{2+} + Mg^{2+}}/2} \quad (2)$$

$$Na\% = Na^+ / (Na^+ + K^+ + Ca^{2+} + Mg^{2+}) \times 100 \quad (3)$$

$$RSC = (HCO_3^- + CO_3^{2-}) - (Ca^{2+} + Mg^{2+}) \quad (4)$$

$$KR = \frac{Na^+}{Ca^{2+} + Mg^{2+}} \quad (5)$$

$$MAR = \frac{Mg^{2+}}{Ca^{2+} + Mg^{2+}} \times 100 \quad (6)$$

$$PI = \frac{Na^+ + \sqrt{HCO_3^-}}{Ca^{2+} + Mg^{2+} + Na^+} \times 100 \quad (7)$$

در معادلات بالا واحد تمامی یون‌ها بر حسب میلی‌اکی‌والان بر لیتر است. نمودار پایپر برای شناسایی رخساره هیدروژئوشیمیایی و نمودار USSL و Wilcox نیز برای مناسب بودن آب زیرزمینی برای آبیاری مورد محاسبه قرار گرفت.

نتایج و بحث

هیدروژئوشیمی آب‌های زیرزمینی

نتایج تجزیه و تحلیل کیفیت آب شامل K^+ ، Ca^{2+} ، Mg^{2+} ، Na^+ ، Sr^{2+} ، B ، SO_4^{2-} ، HCO_3^{2-} ، Cl^- ، TDS، EC و pH است. خلاصه آماری پارامترهای فیزیکوشیمیایی در جدول ۱ ارائه شده است. pH بین ۷/۱ تا ۷/۸ با میانگین ۷/۴ متغیر است که بیانگر این است که آب‌های زیرزمینی منطقه مورد مطالعه بطور کلی قلیایی هستند. EC از ۹۲۲ تا ۷۱۴۰ $\mu S/cm$ متغیر است که براساس جدول ۲ تقریباً ۳۹ و ۲۶ درصد نمونه‌ها به ترتیب در محدوده آب شور و لب شور قرار دارد. TDS بین ۵۴۵ و ۶۴۲۶ mg/L با میانگین ۲۲۹۷/۵ متغیر است که نشان دهنده این است که ۶۵ درصد نمونه‌ها در محدوده لب شور قرار دارند (جدول ۲). مقدار بالای EC و TDS در نمونه‌های آب زیرزمینی با فاصله گرفتن از رودخانه رابچ و در قسمت شمال غربی و جنوب شرقی دشت دیده می‌شود که احتمال نفوذ آب شور را در منطقه مورد مطالعه نشان می‌دهد (شکل ۲ الف و ب).

همانطور که در جدول ۱ نشان داده شده است، فراوان‌ترین آنیون‌ها Cl^- و پس از آن به ترتیب SO_4^{2-} و HCO_3^- است در حالیکه Na^+ دارای بیشترین فراوانی برای کاتیون‌هاست و پس از آن به ترتیب Ca^{2+} ، Mg^{2+} و K^+ است. عمدتاً سدیم و کلراید یون‌های اصلی آب دریا و کلسیم و بی‌کربنات یون‌های اصلی آب شیرین هستند (Chandrasekar et al., 2014; Hem, 1982). بنابراین غلظت بالاتر یون‌های سدیم و کلراید در آب‌های زیرزمینی ساحلی نشان دهنده‌ی تاثیر معنی‌دار نفوذ آب شور است. غلظت بالای سدیم در آب‌های زیرزمینی معمولاً در مناطق ساحلی جاییکه نفوذ آب دریا رخ می‌دهد و در مناطق خشک که عمق آب‌زیرزمینی کم و تبخیر شدید وجود دارد، مشاهده می‌شود (Wu et al., 2014). غلظت سدیم در نمونه‌های آب‌های زیرزمینی از ۱۵۸ تا ۱۴۸۹ با میانگین ۵۱۳ mg/L متغیر است. غلظت بالای سدیم در نمونه‌های آب‌های زیرزمینی ممکن است به دلیل نفوذ آب شور و یا تبخیر شدید آب‌های زیرزمینی به دلیل عمق کم سطح آب‌زیرزمینی باشد. منشأ کلراید در سفره‌های ساحلی عمدتاً به دلیل نفوذ آب دریا، انحلال هالیت (NaCl)، رسوبات تبخیری، آب شور قدیمی محبوس در رسوبات و منشأ انسانی مانند استفاده از هالیدها، فاضلاب‌های صنعتی و کودهای شیمیایی است (Raja et al., 2021). غلظت کلراید بین ۱۷۵/۳ تا ۲۵۴۳/۲ با میانگین ۸۸۲/۹ mg/L است. سولفات (SO_4^{2-}) یک آنیون رایج در آب‌های زیرزمینی است که از اکسیداسیون گوگرد تشکیل شده است و ممکن است منشأ آن‌ها سولفات‌های موجود در آب باران، انحلال ژئوس و انیدریت و نفوذ آب شور باشد و یا از منابع انسانی شامل فاضلاب خانگی، شوینده‌ها و یا کودهای کشاورزی نشأت گرفته باشد (Raja et al., 2021). غلظت سولفات در نمونه‌های آب زیرزمینی بین ۲۰۳/۱ و ۲۳۵۱/۶ با میانگین ۷۲۳/۲ mg/L متغیر است.

غلظت B و Sr^{2+} در نمونه‌های آب زیرزمینی به ترتیب بین ۰/۴۹ mg/L تا ۲/۸۱ و ۱/۲۱ mg/L تا ۱۷/۸۵ متغیر است. بطور کلی غلظت B و Sr^{2+} در آب‌های زیرزمینی شیرین کم و در آب‌های شور زیاد است (Mondal et al., 2011; Saxena et al., 2004; Seddique et al., 2019).

جدول ۱. نتایج آنالیز هیدروژئوشیمیایی در آبخوان زرآباد (واحد یون‌ها برحسب mg/L، $\mu\text{S/cm}$ EC و pH بدون بعد)

Table 1. The hydrogeochemical analysis results of the Zarabad aquifer (all variables in mg/L except for EC which is in $\mu\text{S/cm}$ and pH that is dimensionless)

variable	Min	Max	Mean	Std	Tests of Normality					
					Kolmogorov-Smirnov ^a			Shapiro-Wilk		
					Statistic	df	Sig.	Statistic	df	Sig.
EC	992	7140	2726.52	1773.77	0.18	23	0.06	0.86	23	0.01
TDS	545.6	6426	2297.49	1738.3	0.16	23	0.14	0.88	23	0.01
pH	7.11	7.8	7.43	0.17	0.1	23	.200*	0.99	23	0.97
Ca^{2+}	46	594	220.9	154.63	0.19	23	0.04	0.88	23	0.01
Mg^{2+}	18.47	222	70.44	54.43	0.19	23	0.03	0.86	23	0
Na^+	158	1489	513.22	357.64	0.16	23	0.13	0.87	23	0.01
K^+	6.31	26.9	12.68	5.21	0.16	23	0.14	0.89	23	0.02
Sr^{2+}	1.21	17.85	7.31	4.75	0.14	23	0.2	0.89	23	0.2
B	0.49	2.81	1.36	0.68	0.16	23	0.12	0.9	23	0.06
HCO_3^-	85.71	212.7	155.27	34.7	0.11	23	.200*	0.97	23	0.65

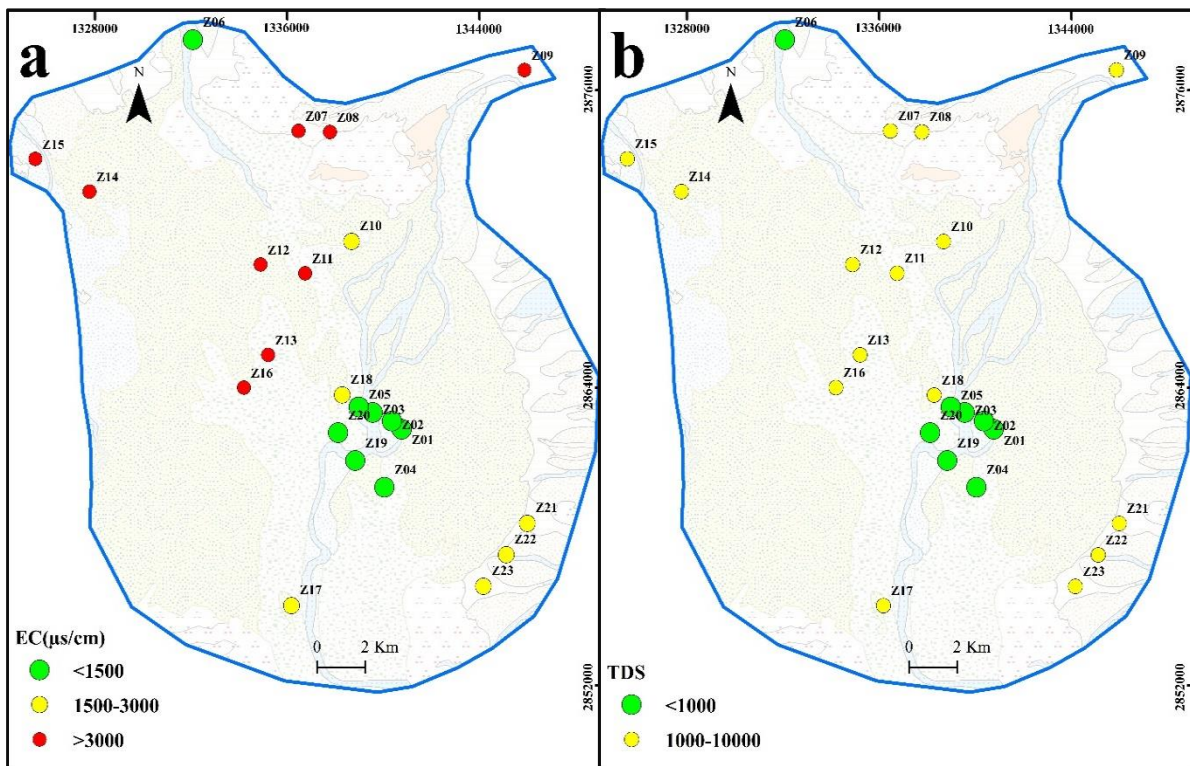
Cl ⁻	175.35	2543.2	882.91	702.79	0.16	23	0.15	0.86	23	0
SO ₄ ²⁻	203.13	2351.6	723.27	530.56	0.21	23	0.01	0.83	23	0

*. This is a lower bound of the true significance, a. Lilliefors Significance Correction

جدول ۲. طبقه‌بندی آب زیرزمینی براساس EC و TDS

Table 2. Classification of groundwater based on the EC and TDS (Kanagaraj et al., 2018).

Category	Values EC (µs/cm)	percentage of the samples
Fresh-water	<1500	35
brackish water	1500-3000	26
saline water	>3000	39
TDS (mg/l)		
Fresh-water	0-1000	35
brackish water	1000-10000	65
saline water	10000-100000	0



شکل ۲. توزیع مکانی غلظت (a) EC و (b) TDS در منطقه مورد مطالعه

Fig. 2. Spatial distribution of (a) EC and (b) TDS concentration in the study area

برای تعیین نرمال بودن داده‌ها از آزمون کولموگروف-اسمیرنوف^۲ و آزمون شاپیرو-ویلک^۳ استفاده شد (Kitsos et al., 2015). جدول ۱ آزمون نرمال بودن متغیرهای فیزیکو-شیمیایی را نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که مقدار p بدست آمده برای تمام متغیرها به جزء pH، HCO_3^- و Sr^{2+} صفر است که به این ترتیب فرضیه نرمال بودن اکثر متغیرها رد می‌شود. برای داده‌های کمتر ۲۰۰۰ مورد، آزمون شاپیرو-ویلک مورد استفاده قرار می‌گیرد و در غیر اینصورت باید از آزمون کولموگروف-اسمیرنوف بهره گرفت (Amiri et al., 2015). در این تحقیق به دلیل اینکه تعداد نمونه‌ها کم است از آزمون شاپیرو-ویلک استفاده شده است و به دلیل اینکه داده‌ها توزیع نرمال ندارند از همبستگی اسپیرمن بعنوان تحلیل ناپارامتریک استفاده شد (جدول ۳). ارزیابی آماری با استفاده از نرم‌افزار SPSS 26.0 (IBM, Chicago, IL, USA) انجام شد. همبستگی قوی بین Na^+ و Cl^- ($r=0.97$) نشان می‌دهد که نفوذ آب دریا و انحلال تبخیری‌ها عوامل مهمی هستند که به غنی‌سازی آب‌های زیرزمینی توسط این عناصر شیمیایی کمک می‌کنند و نشان دهنده وجود آب شور در منطقه مورد مطالعه است (Maurya et al., 2019). علاوه بر این، همبستگی مثبت بین کاتیون‌های اصلی (Ca^{2+} ، Mg^{2+} ، K^+ و Na^+) و SO_4^{2-} نشان می‌دهد که سولفات می‌تواند از سیلیکات‌ها، سنگ‌های نمکی و انحلال و هوازدگی کانی‌های سولفات (مانند گچ و انیدریت) نشأت بگیرد (Elmeknassi et al., 2022; X. Li et al., 2013; Maurya et al., 2019).

جدول ۳. ضریب همبستگی اسپیرمن بین پارامترهای فیزیکو-شیمیایی

Table 3. The Spearman correlation coefficient between physicochemical parameters.

	EC	TDS	pH	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	Sr^{2+}	HCO_3^-	Cl^-	B	SO_4^{2-}
EC	1											
TDS	0.99**	1										
pH	-0.11	-0.09	1									
Ca^{2+}	0.83**	0.81**	-0.31	1								
Mg^{2+}	0.97**	0.96**	-0.2	0.81**	1							
Na^+	0.95**	0.96**	-0.05	0.68**	0.94**	1						
K^+	0.84**	0.83**	-0.29	0.78**	0.85**	0.77**	1					
Sr^{2+}	0.91**	0.88**	-0.30	0.88**	0.94**	0.83**	0.88**	1				
HCO_3^-	0.26	0.28	-0.14	0.07	0.26	0.29	0.32	0.40	1			
Cl^-	0.94**	0.94**	-0.02	0.70**	0.94**	0.96**	0.78**	0.84**	0.19	1		
B	0.77**	0.76**	-0.26	0.77**	0.76**	0.75**	0.74**	0.77**	0.08	0.69**	1	
SO_4^{2-}	0.86**	0.85**	-0.14	0.92**	0.82**	0.77**	0.77**	0.84**	0.09	0.74**	0.85**	1

** Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed).

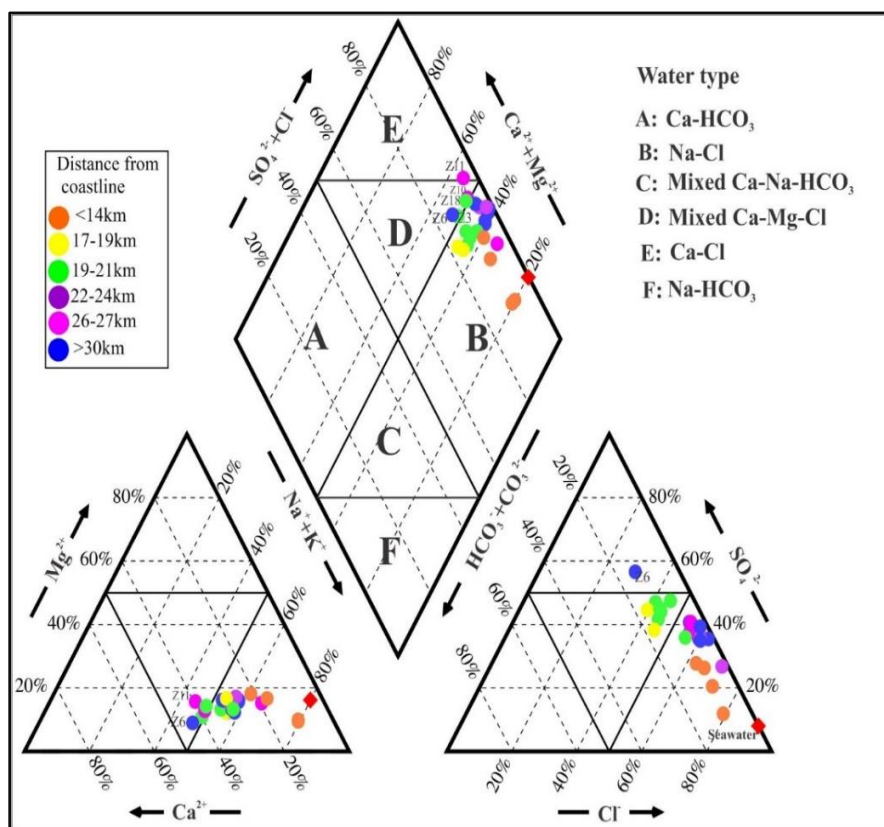
تکامل رخساره‌های هیدروشیمیایی

رخساره‌های هیدروشیمیایی به جداسازی منشأ، انواع آب، تیپ آب، تغییر فاز آب، پیدایش پارامترهای شیمیایی و مکانیسم جریان آب زیرزمینی کمک می‌کند (Raja et al., 2021). تکامل ژئوشیمیایی آب‌های زیرزمینی را می‌توان با رسم غلظت

² Kolmogorov-Smirnov test

³ Shapiro-Wilk test

کاتیون‌ها و آنیون‌های اصلی در نمودار پایپر نشان داد (Piper, 1944). ماهیت و توزیع رخساره‌های هیدروشیمیایی را می‌توان با ارائه بینش‌هایی در مورد چگونگی تغییر کیفیت آب زیرزمینی در داخل و بین سفره‌های زیرزمینی تعیین کرد. نمودار مثلثی را می‌توان برای ترسیم رخساره‌های هیدروشیمیایی استفاده کرد زیرا آن‌ها بصورت گرافیکی روابط بین مهمترین اجزای محلول در مجموعه‌ای از نمونه‌های آب زیرزمینی نشان می‌دهد. هیدروژئوشیمی آب‌های زیرزمینی در منطقه مورد مطالعه با استفاده از غلظت کاتیون‌های اصلی (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{2+} , and K^{+}) و آنیون‌ها (CO_3^{2-} , HCO_3^{-} , SO_4^{2-} , and Cl^{-}) برحسب میلی‌اکی‌والان بر لیتر مورد ارزیابی قرار گرفت. طبقه‌بندی رخساره‌های هیدروژئوشیمیایی برای آب‌های زیرزمینی در شکل ۳ نشان داده شده است. این نمودار دو نوع تیپ آب را مشخص می‌کند. در گروه اول موقعیت داده‌ها نشان دهنده تیپ Na-Cl (حدود ۷۸ درصد) است که در آن کلراید و سدیم کاتیون و آنیون اصلی هستند. این گروه نشان دهنده نفوذ آب دریاست. در گروه دوم موقعیت داده‌ها نشان دهنده نوع مختلط (Ca-Mg-Cl) هستند (حدود ۲۲ درصد) که کلسیم و منیزیم کاتیون‌های اصلی و کلراید آنیون اصلی است. این رخساره نشان دهنده این است که نمونه‌های آب زیرزمینی با یون‌های قلیایی خاکی مانند کلسیم و منیزیم و آنیون‌های اسیدی قوی مانند کلراید و سولفات مرتبط هستند. چنین آب‌های از نوع مختلط نشان دهنده انحلال کانی‌ها هستند (Akshitha et al., 2021; Senthilkumar et al., 2017).



شکل ۳. رخساره ژئوشیمیایی آب‌های زیرزمینی
Fig 3. Geochemical facies of groundwater

تبادل کاتیونی

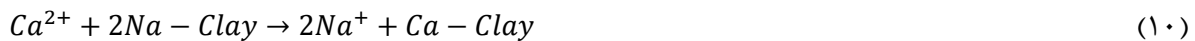
تبادل کاتیونی یکی از فرایندهایی است که می‌تواند ژئوشیمی آب‌های زیرزمینی را در منطقه مورد مطالعه تحت تأثیر قرار دهد. شاخص کلر-قلیائیت^۴ برای اندازه‌گیری میزان واکنش یونی بین مواد آبخوان و آب زیرزمینی مورد استفاده قرار می‌گیرد (Schoeller, 1965). این شاخص معمولاً برای تعیین فرایندهای تبادل یونی که شیمی آب زیرزمینی را کنترل می‌کند استفاده می‌شود. شاخص CAI توسط فرمول زیر تعیین می‌شود (Subramani et al., 2010).

$$CAI = \frac{Cl^{-} - (Na^{+} + K^{+})}{Cl^{-}} \quad (8)$$

که در آن همه یون‌ها برحسب میلی‌اکی‌والان بر لیتر بیان می‌شود. اگر $CAI > 0$ باشد فرایند سخت‌سازی^۵ رخ می‌دهد که در آن یون‌های سدیم و پتاسیم موجود در آب زیرزمینی با یون‌های کلسیم و منیزیم فاز جامد مبادله می‌شود که نشان دهنده فرایند تبادل کاتیونی معکوس مطابق معادله زیر است (Abu-Alnaeem et al., 2018; Argamasilla et al., 2017; Jamshidzadeh, 2020).



فرایند نرم‌سازی^۶ ($CAI < 0$)، تبادل یونی بین یون‌های کلسیم و منیزیم در آب زیرزمینی و یون‌های سدیم و پتاسیم در مواد آبخوان رخ می‌دهد که نشان دهنده تبادل کاتیونی مستقیم است (Abu-Alnaeem et al., 2018; Argamasilla et al., 2017; Jamshidzadeh, 2020). معادله زیر فرایند تبادل کاتیونی مستقیم در آبخوان حاوی خاک رس مونت‌موریلونیت را بیان می‌کند:



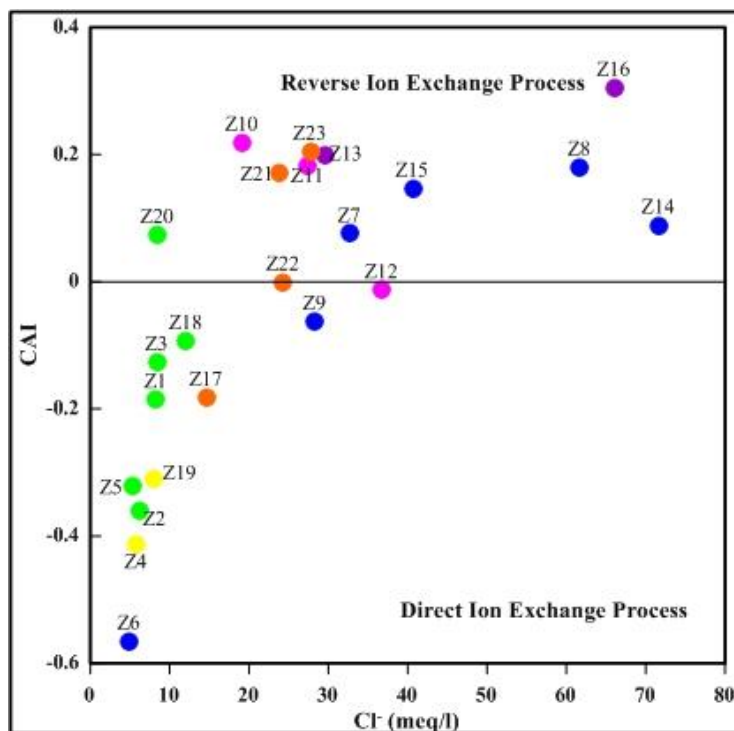
اگر شاخص CAI نزدیک به صفر باشد، عدم وجود فرایند تبادل یونی را نشان می‌دهد (Abu-Alnaeem et al., 2018). معمولاً مناطق با شوری کم دارای CAI منفی هستند که نشان می‌دهد آب زیرزمینی در این مناطق در معرض فرایندهای شیرین‌شدگی هستند که همراه با خروج سدیم از مواد آبخوان (Taylor, 2016) و جایگزین با کلسیم آب زیرزمینی است. در مناطق ساحلی، محتوی باران شبیه به ترکیب آب دریا (NaCl) اما با TDS کم است. بنابراین زمانیکه بارندگی آبخوان را در این مناطق تغیه می‌کند، واکنش هیدروژئوشیمیایی مورد انتظار بین این نوع آب و مواد کربناته آبخوان، فرایند تبادل کاتیونی معکوس است ($CAI > 0$).

همانطور که در شکل ۴ نشان داده شده است حدود ۴۸ درصد از نمونه‌ها فرایند سخت‌سازی ($CAI > 0$) و حدود ۴۳ درصد از نمونه‌ها نیز فرایند نرم‌سازی یعنی $CAI < 0$ را نشان می‌دهد که نشان دهنده این است که فرایند تبادل کاتیونی معکوس و مستقیم بین مواد آبخوان و آب زیرزمینی در منطقه مورد مطالعه رخ می‌دهد. حدود ۸ درصد نمونه دارای $CAI = 0$ است که نشان دهنده تعادل بین فرایندهای تبادل کاتیونی و تبادل کاتیونی معکوس بین آب زیرزمینی و فاز جامد آبخوان است.

⁴ Chloro-alkaline index (CAI)

⁵ hardening

⁶ softening



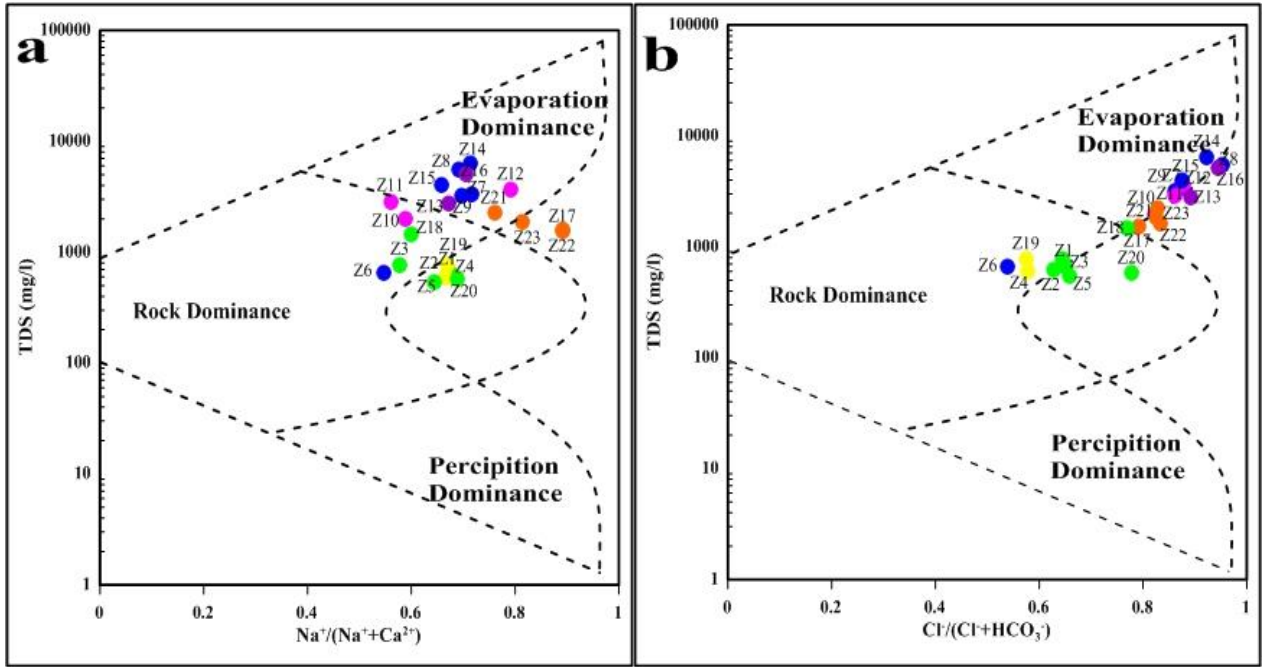
شکل ۴. نمودار CAI در مقابل Cl^- (بر حسب میلی‌اکی‌والان بر لیتر) برای نمونه‌های آب زیرزمینی

Fig 4. Scatter plot of CAI (meq/L) for groundwater samples

فرایندهای واکنش آب-سنگ

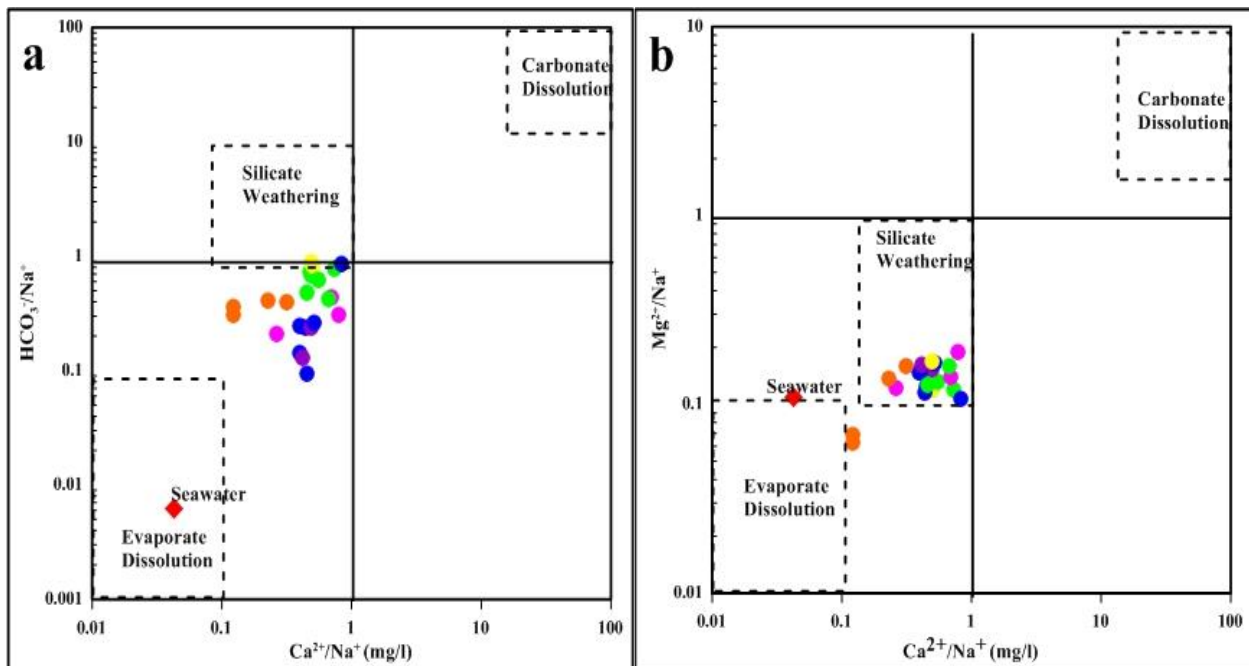
واکنش آب-سنگ می‌تواند بصورت طبیعی ترکیبات شیمیایی آب زیرزمینی را تغییر دهد (Tóth, 1999). در سفره‌های ساحلی، شیمی آب زیرزمینی توسط واکنش آب-سنگ مانند فرایند تبادل کاتیونی و انحلال مواد محلول تغییر می‌کند (Abu-Alnaeem et al., 2018; Monjerezi et al., 2011).

در این مطالعه برای درک مکانیسم‌های کنترل کننده ژئوشیمی آب‌های زیرزمینی در منطقه مورد مطالعه از نمودار گیبس (Gibbs, 1970) استفاده شد. این نمودار برای نشان دادن مکانیسم‌های کنترل کننده شیمی آب‌های سطحی جهان در ابتدا توسط گیبس پیشنهاد شد. لی و همکاران (P. Li et al., 2015) و مارندیا و شاند (Marandi & Shand, 2018) برخی از محدودیت‌های این نمودار را در تفسیر فرایندهای پیچیده که ژئوشیمی آب‌های زیرزمینی مانند تأثیرات انسانی و فرایندهای تبدیلی را کنترل می‌کند برجسته کردند. با این حال، این نمودار می‌تواند برخی از اطلاعات اولیه در مورد مکانیسم‌های اصلی را ارائه دهد. باتوجه به نتایج بدست آمده، نمونه‌های آب زیرزمینی در ناحیه تبخیر و واکنش آب-سنگ قرار گرفتند (شکل ۵) که نشان دهنده این است که تبخیر و واکنش آب-سنگ عوامل اصلی کنترل کننده شیمی آب زیرزمینی هستند.



شکل ۵. نمودار گیبس نمونه‌های آب زیرزمینی
 Fig 5. Gibbs diagram of groundwater samples.

برای درک بیشتر تأثیر هوازدگی سنگ بر ژئوشیمی آب‌های زیرزمینی، از نسبت‌های هیدروشیمیایی Ca^{2+}/Na^+ در مقابل Mg^{2+}/Na^+ و HCO_3^-/Na^+ در این مطالعه استفاده شد. نتایج بدست آمده در شکل ۶ نشان می‌دهد که نمونه‌های آب زیرزمینی ساحلی در آبخوان زرآباد بین منطقه متوسط انحلال تبخیر جهانی و هوازدگی سیلیکات قرار گرفته است که نشان دهنده انحلال تبخیری و هوازدگی سیلیکات به طور همزمان در آبخوان زرآباد است.



شکل ۶. نمودار (a) $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ در مقابل $\text{HCO}_3^-/\text{Na}^+$ و (b) $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ در مقابل $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$

Fig 6. Plot of (a) $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ vs $\text{HCO}_3^-/\text{Na}^+$, (b) $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ vs $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$

نسبت‌های یونی هیدروشیمیایی و شواهدی از تأثیر نفوذ آب دریا

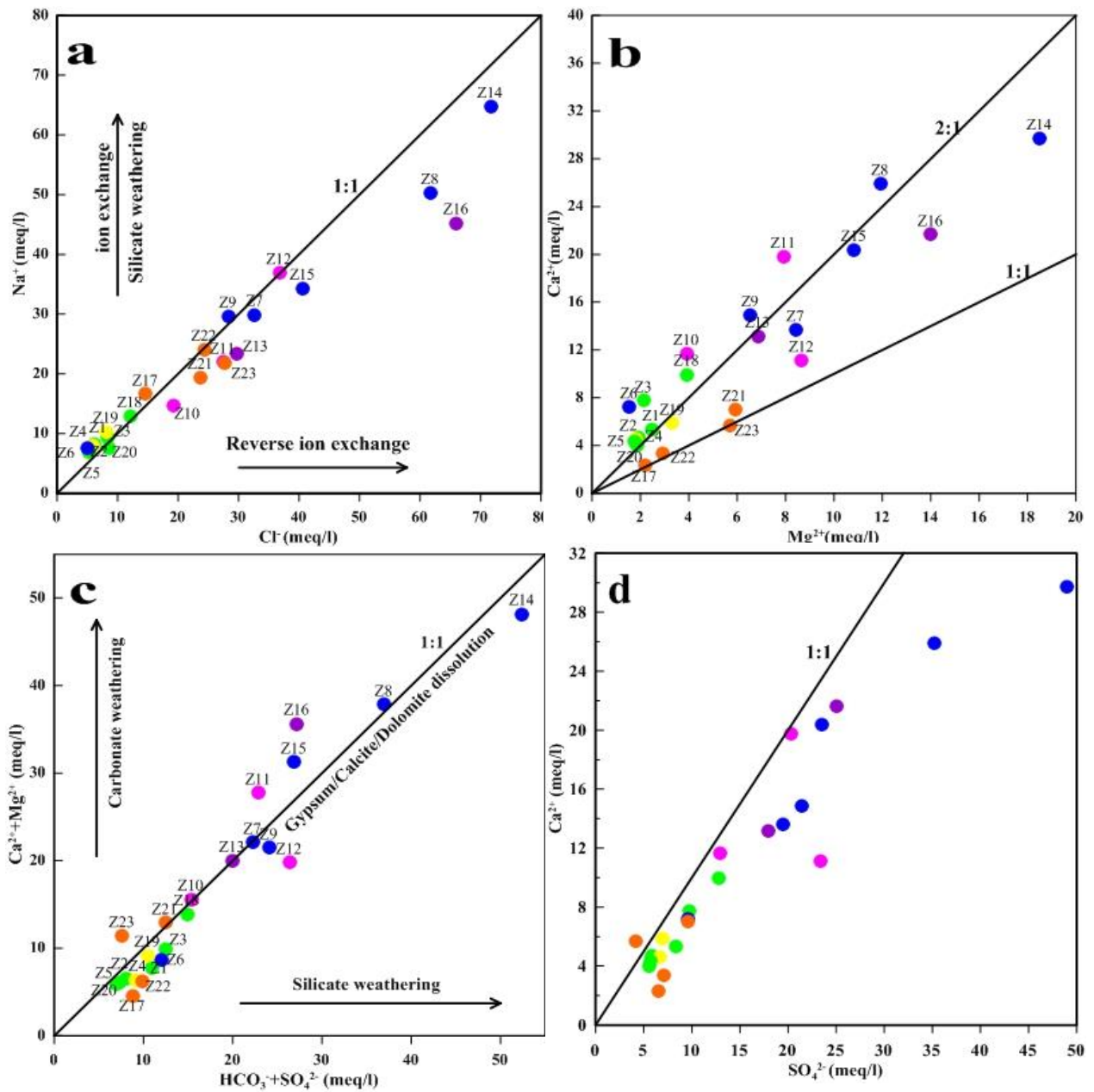
نسبت‌های یونی معمولاً برای ارزیابی نفوذ آب شور و منشأ و ماهیت شوری موجود در سفره‌های ساحلی استفاده می‌شود (Kim et al., 2003; Moujabber et al., 2006; Seddique et al., 2019). شکل ۷ روابط بین برخی از یون‌های اصلی آب زیرزمینی را نشان می‌دهد. منشأ اصلی کلراید در آب‌های زیرزمینی مربوط به انحلال هالیت یا نفوذ آب دریا است درحالی‌که سدیم را می‌توان از منابع دیگری مانند انحلال آل‌بیت-پلاژیوکلاز یا هوازدگی سنگ‌های سیلیکاته بدست آورد (Jamshidzadeh, 2020). اگر منشأ سدیم انحلال هالیت باشد نسبت Na^+/Cl^- برحسب میلی‌اکی‌والان بر لیتر باید برابر با یک باشد. اگر $\text{Na}^+/\text{Cl}^- > 1$ باشد منشأ سدیم می‌تواند از هوازدگی کانی‌های سیلیکاته یا فرایند نرم‌سازی باشد و اگر $\text{Na}^+/\text{Cl}^- < 1$ باشد و $\text{TDS} > 500 \text{ mg/L}$ باشد، آب دریا یا تبادل یونی معکوس منشأ شوری است (Jamshidzadeh, 2020). ۴۸ درصد نمونه‌ها دارای $\text{Na}^+/\text{Cl}^- < 1$ و $\text{TDS} > 500 \text{ mg/L}$ است که نشان دهنده نفوذ آب شور یا تبادل کاتیونی معکوس در منطقه مورد مطالعه است (شکل ۷الف).

نسبت $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ منشأ یون‌های Ca^{2+} و Mg^{2+} را در آب‌های زیرزمینی نشان می‌دهد. اگر نسبت انحلال $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+} = 1$ و $\text{TDS} > 500 \text{ mg/L}$ باشد نشان دهنده انحلال دولومیت در آب و اگر $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+} > 2$ باشد نشان دهنده انحلال کلسیت است، درحالی‌که $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+} > 2$ نشان می‌دهد که شیمی آب زیرزمینی تحت تأثیر هوازدگی سیلیکات‌ها است (Jamshidzadeh, 2020; Katz et al., 1997; Liu et al., 2019). شکل ۷ب نشان می‌دهد که اکثر نمونه‌ها بالای خط

۱:۱ قرار دارند. ۳۵ درصد نمونه‌ها بین خط ۱:۱ و ۲:۱ قرار گرفتند که نشان دهنده انحلال سنگ‌های کربناته حاوی کلسیت است و حدود ۴۸ درصد نمونه‌ها بالاتر از خط ۲:۱ قرار گرفتند که نشان می‌دهد که Ca^{2+} و Mg^{2+} احتمالاً از هوازگی سیلیکات‌ها ناشی می‌شود مشروط به اینکه HCO_3^-/SiO_2 کمتر از ۵ باشد، در غیر این صورت هوازگی کربنات، شیمی آب زیرزمینی را کنترل می‌کند (Jamshidzadeh, 2020).

منشأ کلسیم در آب‌های زیرزمینی می‌تواند از انحلال کلسیت ($CaCO_3$) و دولومیت ($CaCO_3.MgCO_3$) باشد. شکل ۷ ج نسبت $Ca^{2+}+Mg^{2+}$ در مقابل $HCO_3^-+SO_4^{2-}$ را نشان می‌دهد. نمونه‌هایی که بر روی خط ۱:۱ قرار می‌گیرند به علت انحلال کلسیت، دولومیت و ژپیس است. از طرفی دیگر افزایش $Ca^{2+}+Mg^{2+}$ تبادل کاتیونی معکوس را به دلیل هوازگی کانی‌های کربناته و افزایش $HCO_3^-+SO_4^{2-}$ تبادل کاتیونی را بعلت هوازگی کانی‌های سیلیکاته نشان می‌دهد (Cerling et al., 1989; Fisher & Mullican, 1997; Kanagaraj et al., 2018).

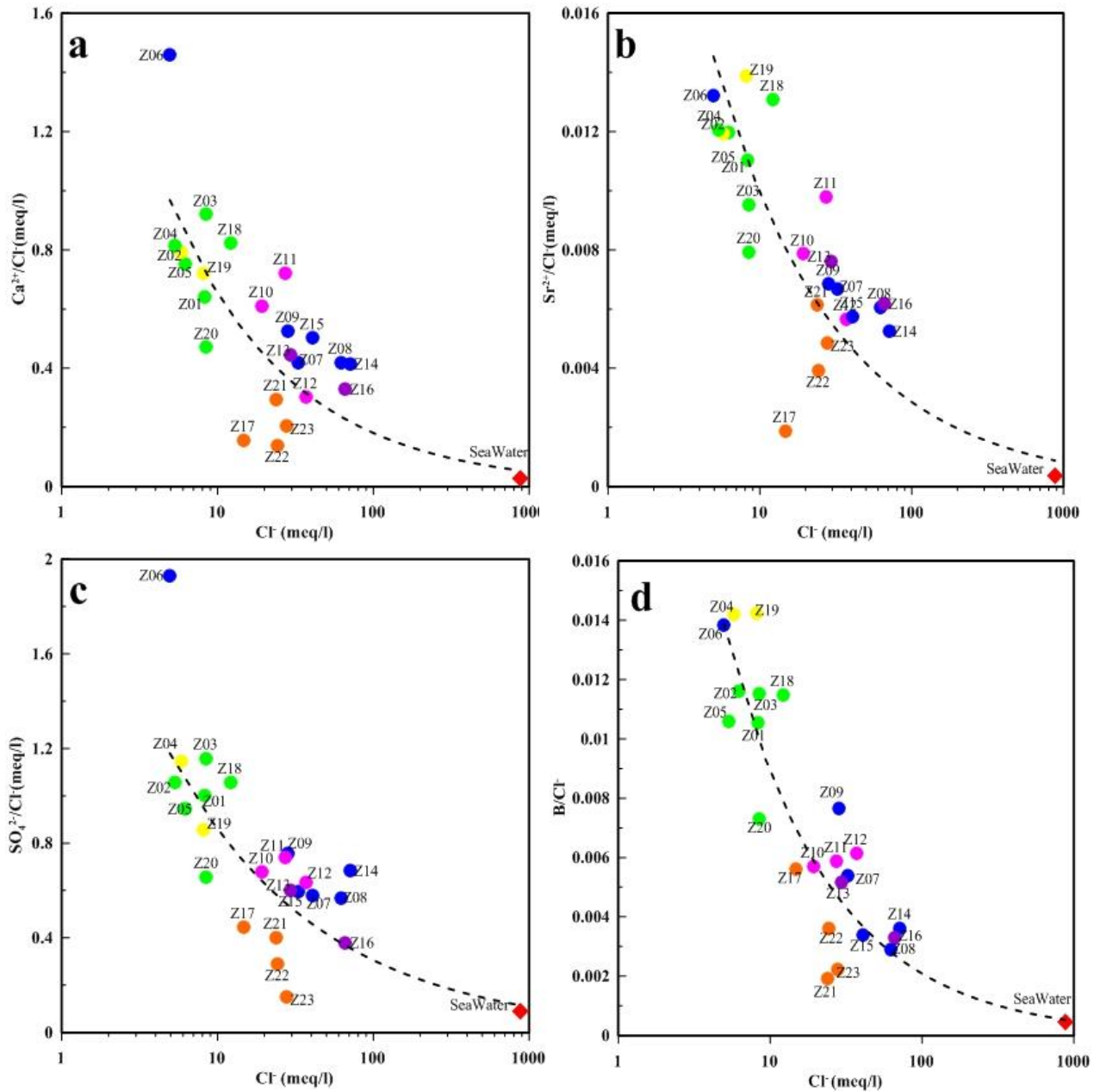
نمودارهای دومتغیره نرمال شده با سدیم (شکل ۶) نشان می‌دهد که ممکن است هوازگی سیلیکات وجود داشته باشد. علاوه بر این، تبادل یونی ممکن است منبع سدیم اضافی باشد که ممکن است باعث کاهش کلسیم نسبت به سولفات شود (شکل ۵۷). اگر فقط ژپیس در آب زیرزمینی حل شود، نسبت کلسیم به سولفات ۱:۱ خواهد بود. شکل ۷ نشان می‌دهد که اکثر نمونه‌ها زیر خط ۱:۱ هستند که نشان دهنده غلبه سولفات به کلسیم است.



شکل ۷. نمودار پراکندگی: (a) Na^+ در مقابل Cl^- ; (b) Ca^{2+} در مقابل Mg^{2+} ; (c) $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ در مقابل $\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$; (d) Ca^{2+} در مقابل $\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$.

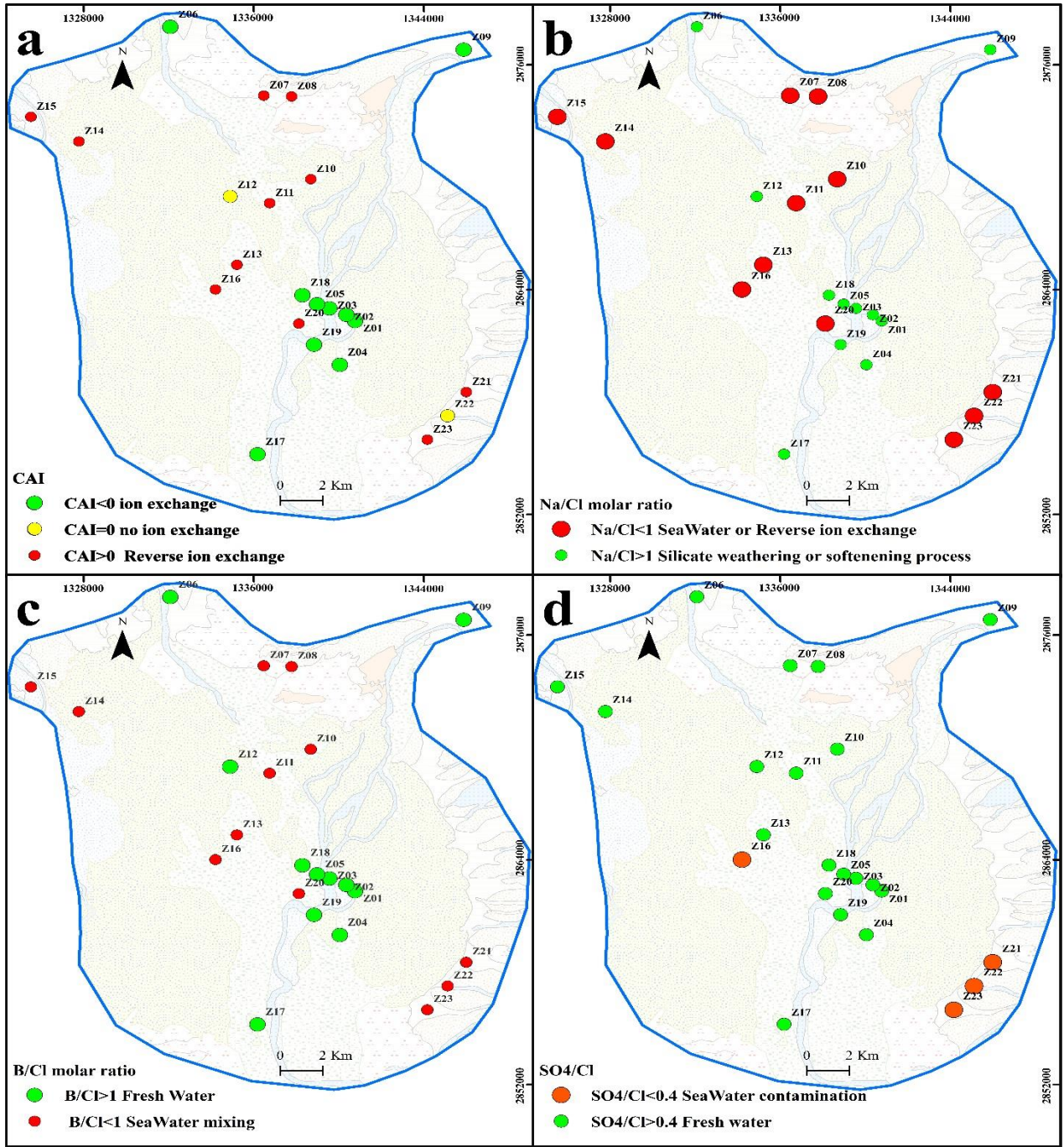
نسبت $\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-$ نمونه‌های آب زیرزمینی بالاتر از نسبت $\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-$ آب دریاست (شکل ۸ الف). بیشتر نمونه‌های آب زیرزمینی که بالای خط اختلاط بین آب شیرین و آب دریا هستند، نشان دهنده غنی‌سازی کلسیم ناشی از آزاد شدن کلسیم از ماتریس سنگ در نتیجه نفوذ آب دریا و یا برهمکنش آب-سنگ است (Petelet-Giraud et al., 2016). استرانسیوم (Sr^{2+}) یک

عنصر کمیاب قلیایی خاکی است که رفتاری مشابه کلسیم دارد زیرا می‌تواند آن را در شبکه کریستالی مواد معدنی جایگزین کند. در شکل ۸ نسبت Sr^{2+}/Cl^{-} برای نمونه‌های آب زیرزمینی مشابه آب دریا برای نمونه‌های با غلظت Cl^{-} بالا (بیشتر از 40 meq/L) است. نمونه‌های دیگر نسبت Sr^{2+}/Cl^{-} مشابه نسبت Ca^{2+}/Cl^{-} است که نشان دهنده این است که غلظت Sr^{2+} در آب‌های زیرزمینی می‌تواند هم از طریق تبادل یونی و هم برهمکنش آب-سنگ کنترل شود (Petelet-Giraud et al., 2016). همبستگی مثبت معنی‌داری بین Sr^{2+} و Ca^{2+} ($r=0.88$) وجود دارد. در شکل ۸ ج نسبت SO_4^{2-}/Cl^{-} در مقابل Cl^{-} را نشان می‌دهد. با افزایش Cl^{-} این نسبت کاهش پیدا کند که نشان دهنده نفوذ آب شور در نمونه‌های Z21, Z22, Z23 و Z16 است (شکل ۸ ج و ۵۹). شکل ۸ د غلظت B/Cl^{-} در مقابل Cl^{-} را نشان می‌دهد، آب دریای محلی دارای $B/Cl^{-}=0.0004$ است. برخی از نمونه‌ها شامل Z1, Z3, Z4, Z5, Z6, Z18 در آبخوان زرآباد با نسبت بالای B/Cl^{-} و Na^{+}/Cl^{-} شواهدی از شیرین‌شدگی و دیگر نمونه‌ها مانند Z8, Z10, Z11, Z13, Z15, Z16, Z21, Z23 با نسبت پایین B/Cl^{-} و Na^{+}/Cl^{-} شواهدی از نفوذ آب شور را نشان می‌دهد (Amiri et al., 2016; Dotsika et al., 2006) (شکل ۹ ب و ۹ ج). B با جذب شدن روی مواد رسی (و همچنین اکسیدها) از محلول حذف می‌شود، این امر به ویژه در شرایط بسیار شور اتفاق می‌افتد (Petelet-Giraud et al., 2016). نمونه‌هایی که نسبت B/Cl^{-} اضافی نسبت به آب دریا دارند احتمالاً مربوط به برهمکنش آب با ماتریس سنگ می‌باشد.



شکل ۸. نمودار پراکندگی (a) Ca²⁺/Cl⁻, (b) Sr²⁺/Cl⁻, (c) SO₄²⁻/Cl⁻ و (d) B/Cl⁻ در مقابل Cl⁻

Fig. 8. Scatter plot of: (a) Ca²⁺/Cl⁻, (b) Sr²⁺/Cl⁻, (c) SO₄²⁻/Cl⁻ and (d) B/Cl⁻ vs. Cl⁻



شکل ۹. توزیع مکانی نسبت‌های یونی (a) در مقابل Cl^- ، (b) Na/Cl ، (c) B/Cl و SO_4^{2-}/Cl^- نمونه‌های آب زیرزمینی در منطقه مورد مطالعه
 Fig. 9. Spatial distribution ionic ratios (a) CAI vs. Cl^- , (b) Na^+/Cl^- (c) B/Cl^- and (d) SO_4^{2-}/Cl^- groundwater samples in the study area

کیفیت آب برای آبیاری

در این مطالعه کیفیت آب‌های زیرزمینی برای مصرف در بخش کشاورزی با استفاده از برخی شاخص‌های شناخته شده ارزیابی شده است. در اینجا به برخی از مهمترین ویژگی‌های مصرف آب در کشاورزی اشاره شده است:

هدایت الکتریکی^۷ (EC)

بر اساس مقدار EC، نمونه‌های آب زیرزمینی به کلاس‌های مختلف تقسیم‌بندی می‌شود (Handa, 1969). نتایج نشان می‌دهد که حدود ۵۲ درصد نمونه‌ها دارای کیفیت مجاز و ۴۸ درصد نمونه‌ها از کیفیت مناسب برای مصرف در بخش کشاورزی برخوردار نیستند (جدول ۴).

نسبت جذب سدیم^۸ (SAR)

یکی دیگر از پارامترهای مؤثر بر کیفیت آب برای مصارف کشاورزی، غلظت سدیم است (Gupta et al., 2009). غلظت بالای سدیم در آب به دلیل افزایش قابلیت تبادل کاتیونی و کاهش نفوذپذیری زمین، سرعت زهکشی و گردش هوا در خاک باعث تجمع سدیم در سطح ذرات جامد خاک می‌شود (Amiri et al., 2021). علاوه بر این SAR به عنوان یک شاخص خوب برای تعیین غلظت نسبی سدیم در آبخوان شناخته می‌شود. استفاده طولانی مدت از آب با SAR بالا برای آبیاری، ساختار خاک را از بین می‌برد و نفوذپذیری خاک را تحت تأثیر قرار می‌دهد و در نتیجه باعث فشردگی خاک می‌شود (Salifu et al., 2017). درجه‌های کیفی آب مورد استفاده برای آبیاری با توجه به دامنه‌های مختلف SAR به چهار گروه تقسیم می‌شود. نتایج ارزیابی کیفیت آب آبیاری با استفاده از شاخص SAR نشان می‌دهد که نزدیک به ۷۴ درصد نمونه‌ها دارای کیفیت عالی و ۲۶ درصد نمونه‌ها دارای کیفیت خوب هستند (جدول ۴).

درصد سدیم^۹ (Na%)

میزان سدیم موجود در محیط بصورت درصد سدیم (Na%) بیان می‌شود. ارزیابی کیفی آب‌های زیرزمینی بر اساس درصد سدیم (Wilcox, 1995) نشان می‌دهد که حدود ۸۳ درصد نمونه‌ها در محدوده مجاز قرار می‌گیرند و تنها ۱۷ درصد نمونه‌ها دارای کلاس مشکوک هستند (جدول ۶).

کربنات سدیم باقیمانده^{۱۰} (RSC)

در نمونه‌های آب زیرزمینی، غلظت بالای کربنات و بی‌کربنات نسبت به منیزیم و کلسیم می‌تواند بر نفوذپذیری خاک تأثیر بگذارد (Esmaeili-Vardanjani et al., 2015). این رفتار را می‌توان با استفاده از RSC نشان داد. مقدار RSC بالای ۲ meq/L آب را برای آبیاری نامناسب می‌کند (Richards, 1954). نتایج نشان می‌دهد که مقدار RSC در تمامی نمونه‌ها کمتر از ۲/۵ meq/L است و این نشان دهنده مناسب بودن کیفیت آن‌ها برای آبیاری است (جدول ۴).

⁷ Electrical conductivity

⁸ Sodium absorption ratio

⁹ Sodium percentage

¹⁰ Residual sodium carbonate

نسبت جذب منیزیم^{۱۱} (MAR)

شاخص دیگری که برای ارزیابی کیفیت آب آبیاری استفاده می‌شود، نسبت جذب منیزیم است. براساس مقادیر (MAR%)، نمونه‌ها به دو گروه مناسب یا مجاز ($MAR \leq 50$) و نامناسب ($MAR > 50$) تقسیم می‌شود. نتایج نشان می‌دهد که همه نمونه‌ها دارای کیفیت خوب و در محدوده مناسب قرار می‌گیرند (جدول ۴).

شاخص نفوذپذیری^{۱۲} (PI)

استفاده طولانی مدت از آب با کیفیت‌های مختلف می‌تواند بر نفوذپذیری خاک تأثیر بگذارد (Doneen, 1964). PI همچنین ابزار مفیدی برای ارزیابی پتانسیل تغییر نفوذپذیری خاک به دلیل استفاده از آب با کیفیت‌های مختلف در بخش کشاورزی است. اگر PI بیش از ۷۵ درصد باشد، نشان دهنده کیفیت عالی آب برای مصارف کشاورزی است. همچنین مقادیر PI بین ۲۵ تا ۷۵ و کمتر از ۲۵ درصد به ترتیب بیانگر کیفیت خوب و ضعیف آب است (Al-Amry, 2008). نتایج نشان می‌دهد که تقریباً همه نمونه‌ها دارای کیفیت عالی و خوب هستند (جدول ۴).

نسبت کلی^{۱۳} (KR)

KR نسبت یونی دیگری است که برای تعیین کیفیت آب آبیاری استفاده می‌شود و غلظت یون در آن برحسب میلی‌اکی‌والان بر لیتر است (Kelley, 1963). اگر $KR < 1$ باشد نشان دهنده کیفیت مناسب و اگر $KR > 1$ باشد نشان دهنده کیفیت نامناسب آب برای آبیاری به دلیل افزایش میزان سدیم و تأثیر بر نفوذپذیری خاک است (Naseem et al., 2010). نتایج نشان می‌دهد که حدود ۲۲ درصد نمونه‌ها دارای کیفیت مناسب ($KR < 1$) و حدود ۷۸ درصد نمونه‌ها دارای کیفیت نامناسب ($KR > 1$) هستند (جدول ۴).

جدول ۴. وضعیت کیفیت آب زیرزمینی برای مصارف کشاورزی

Fig 4. Status of groundwater quality for agricultural use.

parameter	range	Quality status/class	# of samples	percent
EC ($\mu\text{S/cm}$)	0-250	low (excellent quality)	0	0
	251-750	Medium (good quality)	0	0
	751-2250	High (permissible quality)	12	52.17
	2251-6000	Very high	9	39.13
	6001-10000	Extremely high	2	8.69
	10001-20000	Brines weakly concentration	0	0
	20001-50000	Brines moderately concentration	0	0
Na%	<20	Excellent	0	0

¹¹ Magnesium absorption ratio

¹² Permeability index

¹³ Kelly's ratio

parameter	range	Quality status/class	# of samples	percent
	20-40	Good	0	0
	40-60	Permissible	19	82.6
	60-80	Doubtful	4	17.4
	>80	Unsuitable	0	0
SAR	<10	Excellent	17	74
	10-18.0	Good	6	26
	18-26	Doubtful	0	0
	>26	Unsuitable	0	0
RSC	≤ 2.5	Suitable	23	100
	>2.5	Unsuitable	0	0
KR	<1	Suitable	5	21.7
	>1	Unsuitable	18	78.3
MH	≤ 50	Permissible	23	100
	>50	Unsuitable	0	0
PI	>75	Excellent	1	4.3
	75-25	Good	22	95.7
	<25	Unsuitable	0	0

نمودار ویلکاکس^{۱۴}

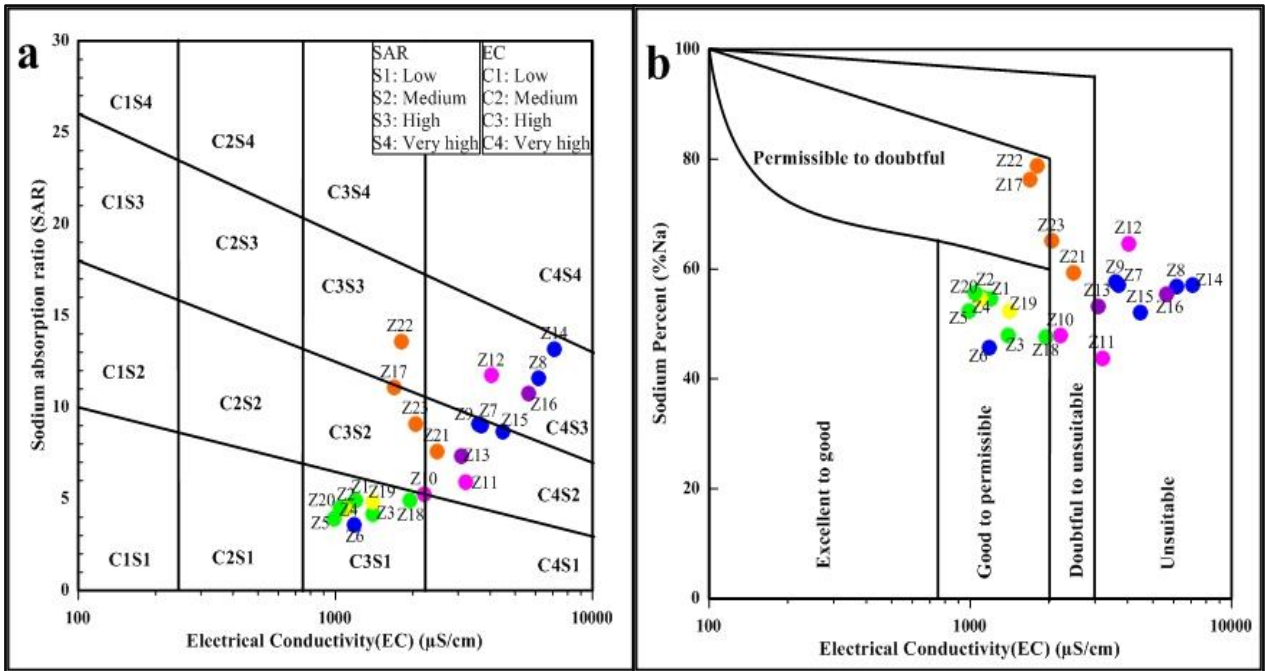
ویلکاکس (Wilcox, 1955) استفاده همزمان از % Na و EC آب زیرزمینی را به عنوان ابزاری قدرتمند برای تعیین کیفیت آب برای آبیاری معرفی کرده است. در این نمودار، نمونه‌ها در یکی از پنج گروه تعیین شده قرار می‌گیرند. نتایج نشان می‌دهد که ۸ نمونه (حدود ۳۵ درصد) که دارای مقادیر EC بیشتر از $3000 \mu\text{S}/\text{cm}$ است در گروه نامناسب قرار می‌گیرند. حدود ۶۵ درصد نمونه‌ها دارای کیفیت خوب تا مشکوک هستند (شکل ۱۰ الف و ۱۱ الف). بنظر می‌رسد نمودارهایی مانند نمودار ویلکاکس با در نظر گرفتن یک یا چند مؤلفه کیفیت آب، دقت بیشتری نسبت به شاخص‌های بالا دارد.

نمودار آزمایشگاه شوری ایالات متحده^{۱۵} (USSL)

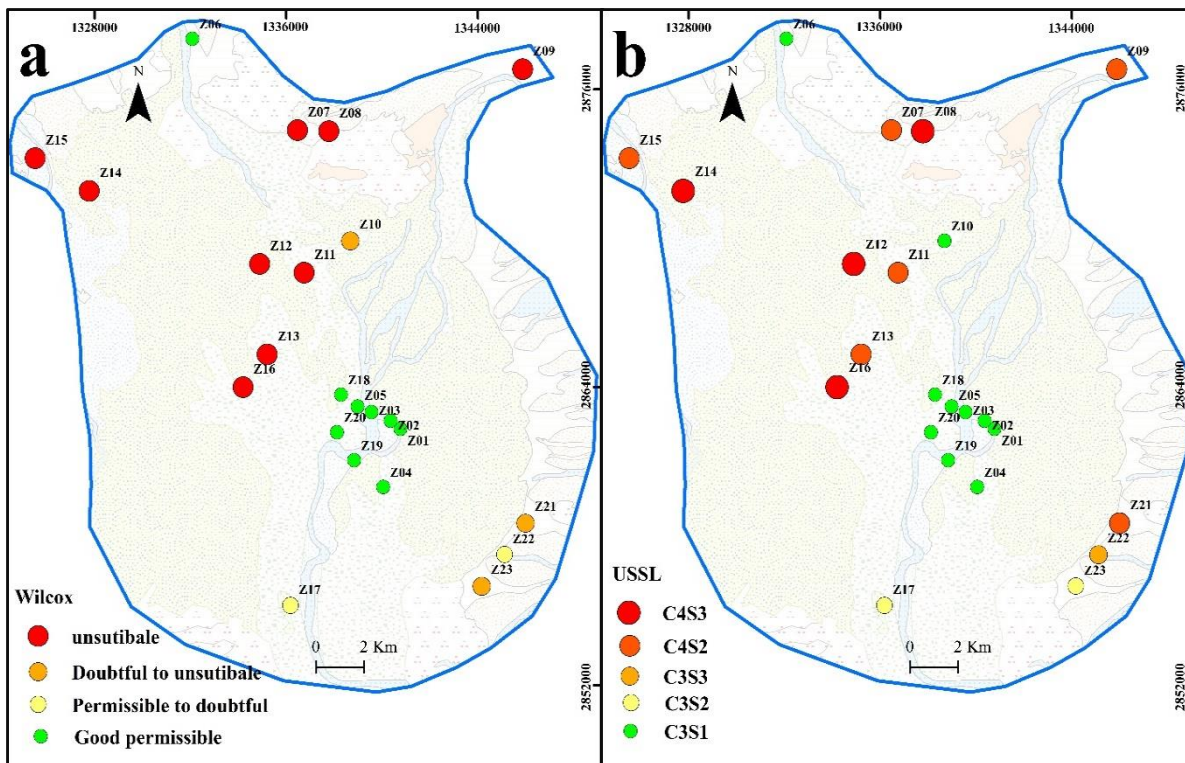
¹⁴ Wilcox diagram

¹⁵ United States Salinity Laboratory

نمودار USSL به طور گسترده‌ای برای ارزیابی جامع کیفیت آب آبیاری بر اساس SAR و EC استفاده می‌شود و براساس استانداردهای طبقه‌بندی به ۱۶ منطقه طبقه‌بندی می‌شود. بیشتر نمونه‌ها در ناحیه C3-S1 (ناحیه با خطر شوری زیاد و خطر جذب سدیم کم)، ناحیه C4-S2 (ناحیه با خطر شوری خیلی زیاد و خطر جذب سدیم متوسط) و ناحیه C4-S3 (ناحیه با خطر شوری زیاد و خطر جذب سدیم بالا) قرار می‌گیرد (شکل ۱۰ ا و ب).



شکل ۱۰. نمودار USSL (a) و نمودار Wilcox (b) برای بررسی کیفیت آب زیرزمینی برای اهداف آبیاری
 Fig 10. USSL diagram (a) and Wilcox diagram (b) to investigate the groundwater quality for irrigation purposes



شکل ۱۱. توزیع کیفیت آب در منطقه مورد مطالعه بر اساس (a) نمودار ویلکاکس و (b) نمودار USSL
 Fig 11. Distribution of water quality in the study area based on (a) Wilcox diagram and (b) USSL diagram

نتیجه گیری

در این مقاله از روش‌های آماری چند متغیره و روش‌های هیدرووشیمیایی برای شناسایی ویژگی‌های هیدرووشیمیایی و مکانیسم‌های کنترل آب زیرزمینی و از شاخص‌های مشخصه چندگانه برای ارزیابی مناسب بودن آب‌های زیرزمینی برای مصارف آبیاری در منطقه مورد مطالعه استفاده شد. نتایج به شرح زیر است:

- Na-Cl اصلی‌ترین رخساره هیدرووشیمیایی آب زیرزمینی در منطقه مورد مطالعه است.
- موقعیت نمونه‌ها بر روی نمودار گیبس نشان می‌دهد که برهمکنش آب-سنگ و انحلال تبخیری‌ها فرایند اصلی کنترل کننده شیمی آب زیرزمینی است.
- نتایج روش گرافیکی و نسبت‌های یونی نشان می‌دهد که تبادل کاتیونی (مستقیم و معکوس)، هوازگی سیلیکات‌ها و نفوذ آب دریا عوامل اصلی کنترل کننده شیمی آب زیرزمینی هستند.
- آب‌های زیرزمینی در منطقه مورد مطالعه با فاصله گرفتن از رودخانه رایج در قسمت شمال غربی و جنوب شرقی دارای نسبت پایین B/Cl^- ، Na^+/Cl^- و $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ نسبت به نمونه‌هایی که در مجاورت رودخانه قرار دارند هست که نشان دهنده نفوذ آب شور در این مناطق است.

• ارزیابی ریسک و مناسب بودن آب زیرزمینی برای آبیاری با اندازه‌گیری SAR، Na%، RSC، MAR، PI، KR، Wilcox و مورد ارزیابی قرار گرفت. اکثر نمونه‌ها براساس SAR و Na% در محدوده خوب و مجاز قرار می‌گیرند. نمودار USSSL نشان می‌دهد که اکثر نمونه‌ها متعلق به C3-S1 (ناحیه با خطر شوری زیاد و خطر جذب سدیم کم)، C4-S2 (ناحیه با خطر شوری زیاد و خطر جذب سدیم متوسط) و ناحیه C4-S3 (ناحیه با خطر شوری زیاد و خطر جذب سدیم بالا) هستند که نشان دهنده لزوم زهکشی و یا آسیب دیدن خاک است و اگر زهکشی به خوبی انجام گیرد، این آب مناسب همه گیاهان است. همچنین نمودار ویلکاکس نشان می‌دهد که حدود ۳۵ درصد نمونه‌های آب زیرزمینی به دلیل شوری زیاد برای آبیاری نامناسب هستند. بنابراین لازم است نظارت مستمر بر کیفیت آب زیرزمینی تقویت شود و به تغییرات کیفی آب زیرزمینی در آینده برای توسعه پایدار و سلامت انسان توجه بیشتری شود.

منابع

- آب‌کاووش سرزمین، ۱۳۹۵. گزارش مطالعات بهنگام سازی بیلان منابع آب محدوده‌های مطالعاتی حوزه آبریز رودخانه‌های بلوچستان جنوبی (بین سدیچ و مرز پاکستان). جلد پنم: ارزیابی منابع آب، پیوست شماره ۲: گزارش بیلان منابع آب محدوده مطالعاتی لاش (زرآباد).
- شاکری، ع.، رضایی، م.، دولتی، ا.، ۱۳۹۵. بررسی نفوذ آب شور به آبخوان ساحلی زرآباد با استفاده از مطالعات هیدروشیمیایی و ایزوتوپی. گزارش نهایی طرح پژوهشی، معاونت پژوهش و فناوری دانشگاه خوارزمی، ۲۰۶ص.
- وحیدی‌فر، ز.، شاکری، ع.، رضایی، م.، اشجاری، ج.، ۱۳۹۸. تکامل هیدروژئوشیمیایی، کیفیت آب زیرزمینی و ارزیابی ریسک سلامت آرسنیک، کروم، نیکل و سرب در آبخوان زرآباد، استان سیستان و بلوچستان. نشریه علوم زمین خوارزمی، جلد ۵ (۱): ۱۳۷-۱۱۹.
- Abu-Alnaeem, M. F., Yusoff, I., Ng, T. F., Alias, Y., & Raksmei, M. 2018. Assessment of groundwater salinity and quality in Gaza coastal aquifer, Gaza Strip, Palestine: An integrated statistical, geostatistical and hydrogeochemical approaches study. *Science of the Total Environment*, 615, 972–989.
- Akshitha, V., Balakrishna, K., & Udayashankar, H. N. 2021. Assessment of hydrogeochemical characteristics and saltwater intrusion in selected coastal aquifers of southwestern India. *Marine Pollution Bulletin*, 173, 112989.
- Al-Amry, A. S. 2008. Hydrogeochemistry and groundwater quality assessment in an arid region: A case study from Al Salameh Area, Shabwah, Yemen. the 3rd international conference on water resources and arid environments, the 1st Arab water Forum.
- Alaya, M. B., Saidi, S., Zemni, T., & Zargouni, F. 2014. Suitability assessment of deep groundwater for drinking and irrigation use in the Djeffara aquifers (Northern Gabes, south-eastern Tunisia). *Environmental Earth Sciences*, 71, 3387–3421.
- American Public Health Association. 1926. Standard methods for the examination of water and wastewater (Vol. 6). American Public Health Association.
- American Public Health Association. 2005. Standard methods for the examination of water and wastewater 21st Edition Method 2540 D. Total suspended solids. In *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (pp. 2–58). APHA, AWWA, WEF Washington DC, USA.
- Amiri, V., Bhattacharya, P., & Nakhaei, M. 2021. The hydrogeochemical evaluation of groundwater resources and their suitability for agricultural and industrial uses in an arid area of Iran. *Groundwater for Sustainable Development*, 12, 100527.

- Amiri, V., Nakhaei, M., Lak, R., & Kholghi, M. 2016. Geophysical, isotopic, and hydrogeochemical tools to identify potential impacts on coastal groundwater resources from Urmia hypersaline Lake, NW Iran. *Environmental Science and Pollution Research*, 23, 16738–16760.
- Amiri, V., Sohrabi, N., & Dadgar, M. A. 2015. Evaluation of groundwater chemistry and its suitability for drinking and agricultural uses in the Lenjanat plain, central Iran. *Environmental Earth Sciences*, 74, 6163–6176.
- Argamasilla, M., Barberá, J., & Andreo, B. 2017. Factors controlling groundwater salinization and hydrogeochemical processes in coastal aquifers from southern Spain. *Science of the Total Environment*, 580, 50–68.
- Cerling, T., Pederson, B., & Von Damm, K. 1989. Sodium-calcium ion exchange in the weathering of shales: Implications for global weathering budgets. *Geology*, 17(6), 552–554.
- Chandrasekar, N., Selvakumar, S., Srinivas, Y., John Wilson, J. S., Simon Peter, T., & Magesh, N. S. 2014. Hydrogeochemical assessment of groundwater quality along the coastal aquifers of southern Tamil Nadu, India. *Environmental Earth Sciences*, 71(11), 4739–4750. <https://doi.org/10.1007/s12665-013-2864-3>
- Dimple, Singh, P. K., Kothari, M., Yadav, K. K., & Bhakar, S. R. 2023. Groundwater quality analysis using different water quality indices in the hard rock aquifer region in semi-arid environment. *Water Supply*, 23(7), 2727–2744.
- Domenico, P. A., & Schwartz, F. W. 1997. *Physical and chemical hydrogeology*. John Wiley & sons.
- Doneen, L. 1962. The influence of crop and soil on percolating water. 156–163.
- Doneen, L. 1964. Notes on water quality in agriculture, Water Science and Engineering Paper 4001, Dept. Of Water. Science and Engineering, Univ. of California, Davis, USA.
- Dotsika, E., Poutoukis, D., Michelot, J., & Kloppmann, W. 2006. Stable isotope and chloride, boron study for tracing sources of boron contamination in groundwater: Boron contents in fresh and thermal water in different areas in Greece. *Water, Air, and Soil Pollution*, 174, 19–32.
- Du, D., Liu, H., Zhang, J., Miao, J., & Cao, X. 2021. Groundwater Chemical Characteristics and Salinization Mechanism in the Coastal Plain of the South Bank of Laizhou Bay. 697(1), 012026.
- Eaton, F. M. 1950. Significance of carbonates in irrigation waters. *Soil Science*, 69(2), 123–134.
- Elmeknassi, M., Bouchaou, L., El Mandour, A., Elgettafi, M., Himi, M., & Casas, A. 2022. Multiple stable isotopes and geochemical approaches to elucidate groundwater salinity and contamination in the critical coastal zone: A case from the Bou-areg and Gareb aquifers (North-Eastern Morocco). *Environmental Pollution*, 300, 118942.
- El-Rawy, M., Ismail, E., & Abdalla, O. 2019. Assessment of groundwater quality using GIS, hydrogeochemistry, and factor statistical analysis in Qena Governorate, Egypt. *Desalin Water Treat*, 162, 14–29.
- Esmaeili-Vardanjani, M., Rasa, I., Amiri, V., Yazdi, M., & Pazand, K. 2015. Evaluation of groundwater quality and assessment of scaling potential and corrosiveness of water samples in Kadkan aquifer, Khorasan-e-Razavi Province, Iran. *Environmental Monitoring and Assessment*, 187, 1–18.
- Fisher, R. S., & Mullican, I., William F. 1997. Hydrochemical evolution of sodium-sulfate and sodium-chloride groundwater beneath the northern Chihuahuan Desert, Trans-Pecos, Texas, USA. *Hydrogeology Journal*, 5, 4–16.
- Gibbs, R. J. 1970. Mechanisms controlling world water chemistry. *Science*, 170(3962), 1088–1090.
- Gupta, R., Sharma, K. K., & Kuhad, R. C. 2009. Separate hydrolysis and fermentation (SHF) of *Prosopis juliflora*, a woody substrate, for the production of cellulosic ethanol by *Saccharomyces cerevisiae* and *Pichia stipitis*-NCIM 3498. *Bioresource Technology*, 100(3), 1214–1220.
- Hem, J. D. (1982). **FACTORS AFFECTING STREAM WATER QUALITY, AND WATER-QUALITY TRENDS IN FOUR DRAINAGE BASINS IN THE CONTERMINOUS UNITED STATES, 1905–90**. US Geological Survey Water-Supply Paper, 2400, 67.

- Jamshidzadeh, Z. 2020. An Integrated Approach of Hydrogeochemistry, Statistical Analysis, and Drinking Water Quality Index for Groundwater Assessment. *Environmental Processes*, 7(3), 781–804. <https://doi.org/10.1007/s40710-020-00450-7>
- Kanagaraj, G., Elango, L., Sridhar, S. G. D., & Gowrisankar, G. 2018. Hydrogeochemical processes and influence of seawater intrusion in coastal aquifers south of Chennai, Tamil Nadu, India. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(9), 8989–9011. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0910-5>
- Katz, B. G., Coplen, T. B., Bullen, T. D., & Davis, J. H. 1997. Use of Chemical and Isotopic Tracers to Characterize the Interactions Between Ground Water and Surface Water in Mantled Karst. *Groundwater*, 35(6), 1014–1028. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.1997.tb00174.x>
- Kelley, W. 1963. Use of saline irrigation water. *Soil Science*, 95(6), 385–391.
- Kim, Y., Lee, K.-S., Koh, D.-C., Lee, D.-H., Lee, S.-G., Park, W.-B., Koh, G.-W., & Woo, N.-C. 2003. Hydrogeochemical and isotopic evidence of groundwater salinization in a coastal aquifer: A case study in Jeju volcanic island, Korea. *Journal of Hydrology*, 270(3–4), 282–294.
- Kitsos, C. P., Oliveira, T. A., Rigas, A., & Gulati, S. 2015. *Theory and Practice of Risk Assessment: ICRA 5*, Tomar, Portugal, 2013 (Vol. 136). Springer.
- Lal, B., Sengar, S. S., Singh, R., Jhariya, M. K., & Raj, A. 2023. Hydrogeochemistry and groundwater quality assessment in Ambagarh Chowki, Chhattisgarh, India. *Environmental Monitoring and Assessment*, 195(1), 43.
- Li, P., Wu, J., & Qian, H. 2015. Hydrochemical appraisal of groundwater quality for drinking and irrigation purposes and the major influencing factors: A case study in and around Hua County, China. *Arabian Journal of Geosciences*, 9(1), 15. <https://doi.org/10.1007/s12517-015-2059-1>
- Li, S., Su, H., & Li, Z. 2022. Hydrochemical characteristics and groundwater quality in the thick loess deposits of China. *Environmental Science and Pollution Research*, 1–20.
- Li, X., Gan, Y., Zhou, A., Liu, Y., & Wang, D. 2013. Hydrological controls on the sources of dissolved sulfate in the Heihe River, a large inland river in the arid northwestern China, inferred from S and O isotopes. *Applied Geochemistry*, 35, 99–109.
- Liu, J., Hao, Y., Gao, Z., Wang, M., Liu, M., Wang, Z., & Wang, S. 2019. Determining the factors controlling the chemical composition of groundwater using multivariate statistics and geochemical methods in the Xiqu coal mine, North China. *Environmental Earth Sciences*, 78, 1–11.
- Malki, M., Bouchaou, L., Hirich, A., Brahim, Y. A., & Choukr-Allah, R. 2017. Impact of agricultural practices on groundwater quality in intensive irrigated area of Chtouka-Massa, Morocco. *Science of the Total Environment*, 574, 760–770.
- Marandi, A., & Shand, P. 2018. Groundwater chemistry and the Gibbs Diagram. *Applied Geochemistry*, 97, 209–212.
- Maurya, P., Kumari, R., & Mukherjee, S. 2019. Hydrochemistry in integration with stable isotopes ($\delta^{18}\text{O}$ and δD) to assess seawater intrusion in coastal aquifers of Kachchh district, Gujarat, India. *Journal of Geochemical Exploration*, 196, 42–56.
- Mondal, N. C., Singh, V. P., Singh, S., & Singh, V. S. 2011. Hydrochemical characteristic of coastal aquifer from Tuticorin, Tamil Nadu, India. *Environmental Monitoring and Assessment*, 175(1), 531–550. <https://doi.org/10.1007/s10661-010-1549-6>
- Monjerezi, M., Vogt, R. D., Aagaard, P., & Saka, J. D. 2011. Hydro-geochemical processes in an area with saline groundwater in lower Shire River valley, Malawi: An integrated application of hierarchical cluster and principal component analyses. *Applied Geochemistry*, 26(8), 1399–1413.
- Moujabber, M. E., Samra, B. B., Darwish, T., & Atallah, T. 2006. Comparison of different indicators for groundwater contamination by seawater intrusion on the Lebanese coast. *Water Resources Management*, 20, 161–180.

- Naseem, S., Hamza, S., & Bashir, E. 2010. Groundwater geochemistry of Winder agricultural farms, Balochistan, Pakistan and assessment for irrigation water quality. *European Water*, 31, 21–32.
- Pazand, K., Khosravi, D., Ghaderi, M. R., & Rezvanianzadeh, M. R. 2018. Identification of the hydrogeochemical processes and assessment of groundwater in a semi-arid region using major ion chemistry: A case study of Ardestan basin in Central Iran. *Groundwater for Sustainable Development*, 6, 245–254.
- Pazand, K., & Sarvestani, J. F. 2013. Hydrogeochemical investigation in an arid region of Iran (Tabas, Central Iran). *Environmental Earth Sciences*, 70, 743–752.
- Petelet-Giraud, E., Négrel, P., Aunay, B., Ladouche, B., Bailly-Comte, V., Guerrot, C., Flehoc, C., Pezard, P., Lofi, J., & Dörfliger, N. 2016. Coastal groundwater salinization: Focus on the vertical variability in a multi-layered aquifer through a multi-isotope fingerprinting (Roussillon Basin, France). *Science of the Total Environment*, 566, 398–415.
- Piper, A. M. 1944. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses. *Eos, Transactions American Geophysical Union*, 25(6), 914–928.
- Raja, P., Krishnaraj, S., Selvaraj, G., Kumar, S., & Francis, V. 2021. Hydrogeochemical investigations to assess groundwater and saline water interaction in coastal aquifers of the southeast coast, Tamil Nadu, India. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(5), 5495–5519. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10870-5>
- Richards, L. 1954. Diagnosis and improvement of saline and alkaline soils. *Agricultural handbook 60*. US Department of Agriculture (USDA), Washington, DC, USA.
- Salifu, M., Aidoo, F., Hayford, M. S., Adomako, D., & Asare, E. 2017. Evaluating the suitability of groundwater for irrigational purposes in some selected districts of the Upper West region of Ghana. *Applied Water Science*, 7, 653–662.
- Saxena, V., Mondal, N., & Singh, V. 2004. Identification of sea-water ingress using strontium and boron in Krishna Delta, India. *Current Science*, 586–590.
- Schoeller, H. 1965. Qualitative evaluation of groundwater resources. *Methods and Techniques of Groundwater Investigations and Development*. UNESCO, 5483.
- Seddique, A. A., Masuda, H., Anma, R., Bhattacharya, P., Yokoo, Y., & Shimizu, Y. 2019. Hydrogeochemical and isotopic signatures for the identification of seawater intrusion in the paleobeach aquifer of Cox's Bazar city and its surrounding area, south-east Bangladesh. *Groundwater for Sustainable Development*, 9, 100215.
- Senthilkumar, S., Balasubramanian, N., Gowtham, B., & Lawrence, J. 2017. Geochemical signatures of groundwater in the coastal aquifers of Thiruvallur district, South India. *Applied Water Science*, 7, 263–274.
- Sohrabi, N., Chitsazan, M., Amiri, V., & Nezhad, T. M. 2013. Evaluation of groundwater resources in alluvial aquifer based on MODFLOW program, case study: Evan plain (Iran). *International Journal of Agriculture and Crop Sciences (IJACS)*, 5(11), 1164–1170.
- Subba Rao, N., Marghade, D., Dinakar, A., Chandana, I., Sunitha, B., Ravindra, B., & Balaji, T. 2017. Geochemical characteristics and controlling factors of chemical composition of groundwater in a part of Guntur district, Andhra Pradesh, India. *Environmental Earth Sciences*, 76, 1–22.
- 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(1), 123–137. <https://doi.org/10.1007/s10661-009-0781-4>
- Talabi, A., Abdu-Raheem, Y., Afolagboye, L., Oguntuase, M., & Akinola, O. 2020. Hydrogeochemistry of shallow groundwater in Ado-Ekiti Area, Southwestern Nigeria. *Groundwater for Sustainable Development*, 11, 100386.
- Taylor, S. L. 2016. The hydrogeochemistry of shallow groundwater in Western Sydney: A study of salinisation processes in shallow groundwater. In *The hydrogeochemistry of shallow groundwater in Western Sydney: A study of salinisation processes in shallow groundwater*. <http://hdl.handle.net/2123/16115>

- Tóth, J. 1999. Groundwater as a geologic agent: An overview of the causes, processes, and manifestations. *Hydrogeology Journal*, 7, 1–14.
- Wilcox, Lv. 1955. Classification and use of irrigation waters (Issue 969). US Department of Agriculture.
- Wu, J., Li, P., Qian, H., & Fang, Y. 2014. Assessment of soil salinization based on a low-cost method and its influencing factors in a semi-arid agricultural area, northwest China. *Environmental Earth Sciences*, 71, 3465–3475.
- Xing, L., Guo, H., & Zhan, Y. 2013. Groundwater hydrochemical characteristics and processes along flow paths in the North China Plain. *Journal of Asian Earth Sciences*, 70, 250–264.
- Xu, D., Li, P., Chen, X., Yang, S., Zhang, P., & Guo, F. 2023. Major ion hydrogeochemistry and health risk of groundwater nitrate in selected rural areas of the Guanzhong Basin, China. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 29(3–4), 701–727.

Evaluating groundwater hydrochemistry in the Zarabad aquifer (Sistan and Baluchistan province) to determine the quality of the water for agricultural use

Masoumeh Nikbakht^{*1}, Mohammad Nakhaei², Ata Shakeri³, Vahab Amiri⁴

1. Ph.D. student, Faculty of Earth Science, Kharazmi University, Karaj, Iran
2. Professor, Faculty of Earth Science, Kharazmi University, Karaj, Iran
3. Professor, Faculty of Earth Science, Kharazmi University, Karaj, Iran
4. Associate Professor, Department of Geology, Yazd University, Yazad, Iran

Received: 6 Jan 2023

Accepted: 21 Jan 2023

Abstract

In this study, the hydrogeochemical and qualitative status of groundwater resources of the Zarabad coastal aquifer in southeast Iran has been investigated. The decreasing order of cations and anions is $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$ and $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^-$, respectively. The two most water type are Na-Cl (78%) and Ca-Mg-Cl (22%). The water type, chlorine-alkalinity index, ion ratios, and position of the samples on the Gibbs diagram show that cation exchange (direct and reverse), weathering of silicates and evaporites, and seawater intrusion are the main controlling processes of water chemistry. The ionic ratios of $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$, B/Cl^- , and Na^+/Cl^- indicate that saltwater infiltration increases as the distance from the Rabach River increases, particularly in the northwest and southeast regions. This can lead to a decrease in the quality of water resources. Moreover, the water quality for agricultural use is assessed based on some indices, including electrical conductivity (EC), sodium percentage (Na%), sodium absorption ratio (SAR), residual sodium carbonate (RSC), magnesium absorption ratio (MAR), permeability index (PI), Kelly's ratio (KR), and USSL and Wilcox diagrams. The results showed that about 60% of the samples had unsuitable quality for irrigation. These samples were located in the northwestern and southeastern parts of the plain. About 40% of the samples have suitable quality for irrigation and are located in the vicinity of the Rabach River.

Keywords: Groundwater quality, Ionic ratios, Salinization, Coastal aquifer, Irrigation

Introduction

Since agriculture is one of the main economic pursuits for people living in arid and semi-arid regions of the world, pollution from it poses a significant threat to the management of groundwater resources (Amiri et al., 2021; Malki et al., 2017). To better protect and manage valuable water resources in arid and semi-arid regions, it is necessary to understand their hydrochemical status and the process of controlling qualitative changes through analysis. Extensive research has been addressed to determine the quality of groundwater and hydrochemical processes in coastal aquifers (Abu-Alnaeem et al.,

*Corresponding author: nikbakht.ms@gmail.com

DOI: <http://doi.org/10.22034/JEG.2023.16.4.1019221>

2018; Jamshidzadeh, 2020; S. Li et al., 2022; Liu et al., 2019; Osiakwan et al., 2021; Senthilkumar et al., 2017; Zhang et al., 2022).

The average annual rainfall in Iran is approximately 250 mm, making it one of the world's most water-scarce countries (Amiri et al., 2021; Esmaeili-Vardanjani et al., 2015). In arid and semi-arid regions of Iran, groundwater is the most important source of drinking water, industry, and agriculture (Pazand & Sarvestani, 2013). In Iran, water scarcity is a critical challenge for governments. Excessive exploitation of underground water and severe droughts in recent years have reduced the quality and quantity of underground water resources. In this research, an attempt has been made to investigate the mechanisms controlling groundwater chemistry and groundwater quality for use in the agricultural sector in the Zarabad aquifer in Sistan and Baluchistan provinces.

materials and methods

study area

Zarabad region is located in Sistan and Baluchistan province in the southeast of Iran. It is bounded by the Oman Sea from the south. The average annual rainfall and evaporation in the studied area ranges between 140 to 57 and 2900 to 3000 mm, respectively. This area is geographically located in the arid and semi-arid region and has a dry and hot climate. The average annual temperature is 27°C and the highest temperature is in June with an average of 34.7°C. Geologically, the studied area is mainly covered by Miocene, Paleocene (e.g. sandstone, conglomerate, shale, and marl), and Quaternary deposits.

Sampling and evaluation

In April 2020, groundwater samples were taken. In the Zarabad area, 23 groundwater samples were obtained using working hand pumps and placed in prewashed polyethylene bottles before being kept on-site at 4 °C until analysis. After fifteen to twenty minutes of pumping each well, groundwater samples were taken when the flowing groundwater displayed stable hydrogen ion concentrations and electrical conductivity values (APHA, 1926). The groundwater sample locations in the research region are depicted in Fig.1.

pH and electrical conductivity (EC) values were measured in the field using a HACH Multimetric device (HACH, USA). The usual methods APHA (2005) outlined were used to determine all other chemical parameters. Chemical investigations for Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , K^+ , Na^+ , and B were carried out at the Zarazma Mineral Investigations Company in Iran using the ICP-MS (High Performance,

Model-Quadrupole, 4500). At the laboratory, chloride (Cl^-), sulfate (SO_4^{2-}), bicarbonate (HCO_3^-), and carbonate (CO_3^{2-}) were measured using ion chromatography (Model- Metrohm, Switzerland). The computed charge balance error (CBE) was found to be below the permissible limit of $\pm 5\%$ (Domenico and Schwartz, 1990).

Assessing the quality of groundwater for irrigation purposes

It is crucial to assess the quality of groundwater before using it for irrigation. As a result, the following equations were used to calculate Kelly's ratio (KR), sodium adsorption ratio (SAR), sodium percentage (Na%), residual sodium carbonate (RSC), permeability index (PI), magnesium absorption ratio (MRI), and other parameters related to irrigation groundwater quality. Likewise, Piper diagram was calculated to identify the hydrogeochemical facies and USSL and Wilcox's charts were also calculated for the suitability of groundwater for irrigation.

Results

pH levels range from 7.1 to 7.8 (with an average of 7.4), indicating alkaline groundwater in the study area. According to Table 2, EC value ranges from 922 to 7140 $\mu\text{S}/\text{cm}$ with an average of 2726.5 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Approximately 39% and 26% of the samples fall within the saline water and brackish water ranges, respectively. The total dissolved solids (TDS) vary between 545 and 6426 mg/L, with an average of 2297.5 mg/L, which indicates that 65% of the samples are in the saline range (Table 2). The groundwater samples in the northwest and southeast of the plain, as well as those away from the Rabach River, exhibit high values of EC and TDS. This indicates that there is a possibility of saltwater infiltration in the studied area (Fig. 2a,b). The abundance of cations and anions is $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$ and $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^-$, respectively.

The high correlation of Na^+ and Cl^- ($r=0.97$) suggests that the presence of saltwater in the study area is due to infiltration of seawater and the dissolution of evaporites. These chemical elements play a crucial role in enriching the groundwater, highlighting their importance in indicating the presence of saltwater in the area (Table 3) (Maurya et al., 2019). In addition, the positive correlation between the main cations (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , and Na^+) and SO_4^{2-} shows that sulfate can come from silicates, salt rocks, and dissolution and weathering of sulfate minerals (e.g. gypsum and anhydrite) (Elmeknassi et al., 2022; Li et al., 2013; Maurya et al., 2019).

Evolution of hydrochemical facies

The classification of hydrogeochemical facies for groundwater is shown in Fig. 3. This diagram shows two types of water. In the first group, the position of the data shows the Na-Cl type (about 78%) where chloride and sodium are the main cations and anions. This group shows the influence of seawater. In the second group, the data shows the mixed type (Ca-Mg-Cl) (about 22%), where calcium and magnesium are the main cations and chloride is the main anion. These facies indicate that the groundwater samples are associated with alkaline soil ions such as calcium and magnesium and strong acidic anions such as chloride and sulfate. Such mixed waters indicate the dissolution of minerals (Akshitha et al., 2021; Senthilkumar et al., 2017).

Cation exchange

As shown in Fig. 4, approximately 48% of the samples exhibit the hardening process ($CAI > 0$), while around 43% of the samples show the softening process ($CAI < 0$). This suggests that the reverse and base ion exchange occurs between the groundwater and the aquifer material in the study area. About 8% of the samples have $CAI = 0$, indicating that there is a balance between cation exchange and reverse cation exchange processes between the groundwater and the solid materials of the aquifer.

Water-rock reaction processes

Figure 5 indicates that groundwater samples were located in the area of evaporation and water-rock interaction, suggesting that these are the primary factors controlling groundwater chemistry. Groundwater samples in the Zarabad aquifer are located between the zones of global evaporative dissolution and silicate weathering, indicating the simultaneous occurrence of these processes (Fig. 6).

Hydrochemical ion ratios and evidence of seawater intrusion

48% of the samples have $Na^+/Cl^- < 1$ and $TDS > 500$ mg/L, which indicates seawater intrusion or reverse cation exchange in the studied area (Fig. 7a). Figure 7b shows that most of the samples are above the 1:1 line. 35% of the samples were between the 1:1 and 2:1 line, which indicates the dissolution of carbonate rocks containing calcite, and about 48% of the samples were above the 2:1 line, which indicates that Ca^{2+} and Mg^{2+} probably come from the weathering of silicates (Jamshidzadeh, 2020). Figure 7c shows that the samples placed on the 1:1 line are a result of the dissolution of calcite, dolomite, and gypsum. An increase in $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ indicates a reverse cation exchange due to the weathering of carbonate minerals, while an increase in $HCO_3^- + SO_4^{2-}$ indicates a cation exchange due to the weathering of silicate minerals (Cerling et al., 1989; Fisher & Mullican,

1997; Kanagaraj et al., 2018). Figure 7d shows that most of the samples are below the 1:1 line, which indicates the dominance of sulfate over calcium.

In groundwater samples, the $\text{Sr}^{2+}/\text{Cl}^-$ ratio is similar to $\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-$, suggesting that Sr^{2+} in groundwater is controlled by ion exchange and water-rock interaction (Fig. 8a,b) (Petelet-Giraud et al., 2016). Figure 8c displays the ratio of $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ versus Cl^- . This ratio decreases with increasing chloride, indicating saltwater penetration in samples Z21, Z22, Z23, and Z16 (Figures 8c and 9d). In Figure 8d, the concentration of B/Cl^- is plotted against Cl^- . The B/Cl^- ratio of the local seawater is 0.0004. Some samples include Z1, Z3, Z4, Z5, Z6, and Z18 in the Zarabad aquifer with a high ratio of B/Cl^- and Na^+/Cl^- evidence of freshening, and other samples such as Z8, Z10, Z11, Z13, Z15, Z16, Z21, and Z23 with low B/Cl^- and Na^+/Cl^- ratios show evidence of saltwater intrusion (Fig. 9 b,c).

Water quality for irrigation

The water quality for agricultural use is assessed based on some indices, including electrical conductivity (EC), sodium percentage (Na%), sodium absorption ratio (SAR), residual sodium carbonate (RSC), magnesium absorption ratio (MAR), permeability index (PI), Kelly's ratio (KR), and USSL and Wilcox diagrams (Table. 4). Generally, SAR, RSC, MAR, and PI indicators show that water quality for irrigation purposes is of excellent to good quality. EC and KR show that 48 and 78% of the samples have unsuitable quality, respectively. In addition, the USSL chart shows that most of the samples fall in C3-S1 quality rank (high salinity risk and low sodium absorption risk), C4-S2 (very high salinity risk and moderate sodium absorption risk), and C4-S3 (high salinity and high sodium absorption) (Fig.10b and 11b), and the Wilcox chart shows that 36% of the samples have inappropriate quality for irrigation (10a and 11a).

Conclusion

- The main hydrochemical facies of underground water in the study area is Na-Cl.
- the position of the samples on the Gibbs diagram indicates that groundwater chemistry is mainly controlled by water-rock interaction and evaporite dissolution.
- the results of the graphical method and ion ratios show that cation exchange (direct and reverse), weathering of silicates, and seawater infiltration are the main factors controlling the chemistry of groundwater. the groundwaters in the study area, located at a distance from the Rabch River in the northwest and southeast, have lower ratios of B/Cl^- , Na^+/Cl^- , and $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ compared to the samples located near the river. This indicates that saltwater has penetrated these areas.

- Based on SAR and Na%, most samples are within the permissible range. The USSL diagram indicates that the soil needs drainage, and if the drainage is done well, this water is suitable for all plants. Also, the Wilcox diagram shows that about 35% of groundwater samples are unsuitable for irrigation due to their high salinity. Therefore, it is necessary to strengthen continuous monitoring of underground water quality and pay more attention to the quality changes of groundwater in the future for sustainable development and human health.