

فرآیندهای هیدروژئوشیمیایی و شیمی گازهای محلول در آبخوان گاریز، جنوب غرب استان یزد

حسین پارسا صدر^۱، حمیدرضا ناصری^{۲*} و فرشاد علیجانی^۳

۱- دکتری هیدروژئولوژی، گروه زمین‌شناسی معدنی و آب، دانشکده علوم زمین، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران.

۲- استاد گروه زمین‌شناسی معدنی و آب، دانشکده علوم زمین، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران.

۳- استادیار گروه زمین‌شناسی معدنی و آب، دانشکده علوم زمین، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران.

* نویسنده مسئول: h-nassery@sbu.ac.ir

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۴۰۱/۰۶/۰۸

تاریخ دریافت مقاله: ۱۴۰۰/۰۳/۳۰

چکیده

نشت گازها، به‌طور عمده دی‌اکسید کربن، با منشأ طبیعی به آبخوان گاریز باعث افزایش غلظت گازهای محلول و کاهش کیفیت آب‌های زیرزمینی شده است. از این رو تأمین آب در بخش‌های مختلف از جمله کشاورزی، آشامیدنی، خانگی و صنعتی برای ساکنین این گستره با مشکلاتی همراه است. به‌منظور توصیف ویژگی‌های هیدروژئوشیمیایی آبخوان گازدار و تعیین ماهیت گازهای محلول طی دو دوره در تیرماه و مهرماه سال ۱۳۹۸ از آب‌های زیرزمینی نمونه‌برداری شده است. داده‌های آزمایشگاهی و صحرایی شامل غلظت آنیون‌ها و کاتیون‌های اصلی آب‌های زیرزمینی، غلظت گازهای محلول در نمونه‌های آب زیرزمینی و همچنین برخی از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آب‌های زیرزمینی است. بر اساس شیمی یون‌های اصلی آب زیرزمینی اکثر نمونه‌ها دارای تیپ بی‌کربناته-کلسیک (Ca-HCO_3)، کلروره-سدیک (Na-Cl) و کلروره-کلسیک (Ca-Cl) هستند، هرچند سایر تیپ‌های اختلاطی شناسایی شده است. مهم‌ترین فرآیندهای تأثیرگذار بر ترکیب شیمیایی آب‌های زیرزمینی آبخوان گاریز واکنش متقابل آب و سنگ، نشت سیالات غنی از CO_2 ، نفوذ آب‌های شور از طریق گسل‌ها و شکستگی‌ها و انحلال سیلیکات‌ها شناسایی شده است. تعامل سیالات غنی از CO_2 با آب‌های زیرزمینی باعث افزایش غلظت یون بی‌کربنات شده است. ترکیب گازهای محلول نیز نشان می‌دهد که CO_2 در اکثر نمونه‌ها فاز گازی غالب است که مقادیر آن تا ۲۱۰۰ برابر بیشتر از مقادیر اتمسفری است. غلظت بالای CO_2 محلول بیش از ۷۳۰ سانتی‌متر مکعب بر لیتر بیانگر نفوذ سیالات غنی از CO_2 با منشأ عمیق به آبخوان است. نسبت O_2/N_2 محلول در آبخوان پایین‌تر از آب اشباع از هوا است از این رو واکنش‌های اکسایش و کاهش مهم‌ترین عامل مصرف اکسیژن شناسایی شده است.

واژه‌های کلیدی: آبخوان گاریز، دی‌اکسید کربن، گازهای محلول، هیدروژئوشیمی.

مقدمه

باعث ایجاد مخاطرات زیست‌محیطی و کاهش کیفیت آب‌های زیرزمینی در منطقه شده است (Nassery and Raei, 2013). گازهای موجود در آب‌های زیرزمینی دارای منشأهای مختلفی از جمله گوشته‌ای، ماگمایی، کربناتی، فرآیندهای دگرگونی یا زیستی است (Mörner and Etiope, 2002). چنین گاز زدایی در مناطق فعال از نظر تکتونیکی عمدتاً از طریق آبخوان‌های محلی و انتشار در خاک رخ می‌دهد (Irwin and Barnes,)

آبخوان گاریز مهم‌ترین منبع تأمین‌کننده نیازهای آبی در بخش‌های کشاورزی، آشامیدنی، خانگی و صنعتی در منطقه گاریز است. بخش عمده آب‌های بهره‌برداری شده از این آبخوان در بخش کشاورزی جهت آبیاری باغات پسته استفاده می‌شود. عمده‌چاه‌های بهره‌برداری منطقه گاریز در مواجهه با غلظت بالای گازها، به‌طور عمده دی‌اکسید کربن، هستند. این پدیده

ایران در یک منطقه فعال از نظر تکتونیکی به نام قوس ماگمایی ارومیه دختر قرار گرفته است. گسل امتداد لغز راست گرد دهشیر در بخش جنوبی ارتفاعات شیرکوه به طول ۳۵۰ کیلومتر و زیرشاخه‌های آن مهم‌ترین ناپیوستگی‌های تأثیرگذار بر گستره مطالعاتی گاریز است. به طوری که زیرشاخه‌های گسل دهشیر، یال‌های شرقی و غربی توده نفوذی ارنان را قطع کرده و امکان نفوذ سیالات عمیق در این گستره را پدید آورده است. آب‌های غنی از CO_2 عمدتاً با رژیم‌های تکتونیکی در ارتباط هستند و معمولاً در مناطق لرزه‌خیز و فعال تکتونیکی چه در مقیاس منطقه‌ای و چه محلی و نیز در نزدیکی مناطق فعال آتش‌فشانی جائیکه شار حرارتی در پوسته زیاد است، یافت می‌شوند (Barnes et al. 1978). اما در آبخوان گاریز که در پهنه‌های فرورانش واقع شده است، انحلال کربنات‌ها و نهشته شدن کانی‌های سیلیکاته به واسطه سیالات^۱ نیز می‌تواند مکانیسمی جهت انتشار مقادیر عظیمی از CO_2 را فراهم کند (Ague and Nicolescu, 2014). در منطقه زاگرس (جنوب شرق ایران) نیز مشخص شده است که منشاء سیالات غنی از گاز در اثر انتشار کربن در عمق در رابطه با زون فرورانش است، به طوری که در اعماق سیالات غنی از آب در امتداد زون فرورانش با واحدهای کربناته در تعامل هستند و کربن‌زدایی را به واسطه سیالیتشان تسهیل می‌کنند (Muñoz-Montecinos et al. 2021). هر چند در ایران مرکزی وجود سیالات غنی از گاز می‌تواند در اثر گاز زدایی ماگما و دگرگونی مجاورتی سنگ‌های کربناته باشد (Delkhahi et al. 2020).

ارتفاع گستره مورد مطالعه از ۱۸۶۵ متر در بخش آبرفتی دشت تا ۲۸۹۲ متر از سطح دریا در قله کوه ارنان متغیر است. میانگین حداقل دمای سالانه ۶/۵ و میانگین حداکثر دمای سالانه ۲۱/۹ درجه سانتی‌گراد است. میانگین بارندگی سالانه در حدود ۹۸/۴ میلی‌متر است و از نظر اقلیمی طبق طبقه‌بندی دومارتون، این منطقه دارای آب‌وهوای خشک است.

بر اساس اطلاعات به‌دست‌آمده از حفاری‌های اکتشافی، آبخوان آبرفتی گاریز از نوع آزاد است (شرکت آب منطقه‌ای یزد، ۱۳۷۲) و عمدتاً از نهشته‌های کوهپایه‌ای جوان و تراس‌های رودخانه‌ای تشکیل شده است و حاوی مقادیر متفاوتی از ماسه، شن و سنگ‌ریزه با سیمان ضعیف و ماتریسی

تاکنون مطالعات متعددی درباره ویژگی‌های هیدروژئوشیمیایی آبخوان‌های گازدار و ماهیت گازها از جمله دی‌اکسید کربن در آب‌های زیرزمینی انجام شده است (Fourré et al. 2011; Grassa et al. 2006; Inguaggiato et al. 2005; Caliro et al. 2005; Caracausi and Sulli, 2019). همچنین بررسی ماهیت گازهای محلول نیز در آبخوان‌های سطح کشور مورد توجه برخی از پژوهشگران بوده است (امیری و همکاران، ۱۳۸۸؛ براتی، ۱۳۹۲؛ دلخواهی و همکاران، ۱۳۹۸ الف و ب؛ علیمردادی و همکاران، ۱۳۹۹؛ علوی و همکاران، ۱۳۹۸). اما علیرغم شرایط زیست‌محیطی حاکم بر منطقه مطالعاتی گاریز تاکنون در مورد فرآیندهای هیدروژئوشیمیایی حاکم و ماهیت گازهای موجود در آبخوان اطلاعات و دانش چندانی در دسترس نیست. در این پژوهش غلظت گازهای محلول و یون‌های اصلی آب زیرزمینی به همراه برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی چاه‌های انتخابی اندازه‌گیری شده است. هدف از این پژوهش تحلیل و توصیف فرآیندهای هیدروژئوشیمیایی حاکم بر آبخوان و بررسی ماهیت گازهای محلول موجود در آب‌های زیرزمینی آبخوان است.

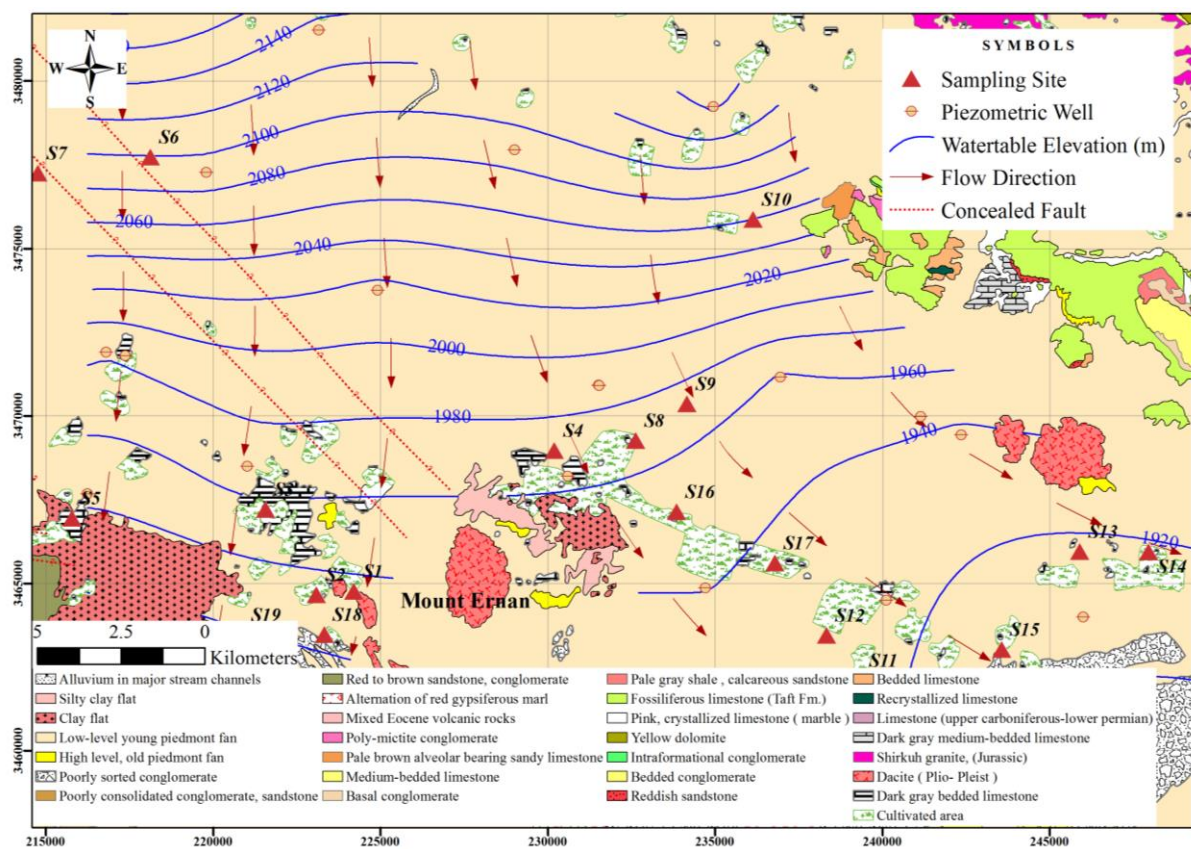
زمین‌شناسی و هیدروژئولوژی

آبخوان گاریز در جنوب غربی استان یزد در بخش میانی کویر درانجیر و کویر ابرقو-سیرجان ($25^{\circ}53'$ تا $55^{\circ}53'$ شرقی و $10^{\circ}31'$ تا $35^{\circ}31'$ شمالی) واقع شده است. آبخوان گاریز با مساحت حدود ۹۶۶ کیلومترمربع در بخش جنوبی گرانیتهای نفوذی شیرکوه، سنگ‌آهک‌های کرتاسه، رسوبات پالئوزوئیک و سنوزوئیک و در بخش شمالی سنگ‌های آتش‌فشانی دوره ترشیری است. این سنگ‌های آتش‌فشانی رسوبی عمدتاً از توف ریولیتی، گدازه‌های آندزیتی و تراکی آندزیتی و سنگ‌های آذرآواری تشکیل شده‌اند. از مهم‌ترین ویژگی‌های زمین‌شناسی گستره مطالعاتی نفوذ گنبد‌های داسیتی در دوره پالئوسن است. واحدهای کنگلومرایی و ماسه‌سنگی کرتاسه فوقانی و ماسه‌سنگ‌های توده‌ای تا متوسط لایه نیز از دیگر سازندهای زمین‌شناسی این گستره است. آبخوان گاریز در بخشی از کمربند مرکزی آتشفشانی-پلوتونیک

¹ Fluid-mediated reactions

گاریز منحنی‌های هم‌تراز سطح ایستابی رسم شده است. منحنی‌ها بر اساس میانگین داده‌های ماهانه تراز سطح ایستابی در سال آبی ۹۷-۱۳۹۶ رسم شده‌اند. جهت جریان عمومی آب‌های زیرزمینی در آبخوان گاریز از شمال به طرف جنوب است، اما تغییر جهت جریان آب زیرزمینی در اطراف توده نفوذی ارنان در امتداد یال‌ها به علت ویژگی‌های هیدرولیکی واحدهای آذرین و همچنین افزایش تمرکز چاه‌های کشاورزی در بخش‌های شرقی و غربی این توده قابل‌شناسایی است (شکل ۱).

از لای و رس تشکیل شده است. با استفاده از ستون زمین‌شناسی چاه‌های اکتشافی و اطلاعات به‌دست‌آمده از برداشت‌های ژئوالکتریک ضخامت آبخوان گاریز از کمتر از ۱۰ متر در امتداد کوهپایه‌های شمالی تا حدود ۳۰۰ متر در بخش جنوبی گستره مورد مطالعه تخمین زده شده است. عمق چاه‌های منطقه گاریز از حدود ۱۵ تا ۲۵۰ متر متغیر است، اما عمق اکثر چاه‌ها در حدود ۱۰۰-۱۸۰ متر است. مقادیر آبدهی چاه‌ها در آبخوان گاریز از حدود ۰/۳ لیتر در ثانیه تا بیش از ۵۰ لیتر در ثانیه متغیر است. به‌منظور بررسی وضعیت هیدروژئولوژی و تعیین جهت جریان آب زیرزمینی در آبخوان



شکل ۱- زمین‌شناسی، جهت جریان آب زیرزمینی و موقعیت نقاط نمونه‌برداری در آبخوان گاریز یزد (اقتباس از نقشه‌های زمین‌شناسی، نیر و دهشیر) (Chaichi and Haddadan, 2008; Ghomashi and Haddadan, 2008). منحنی‌های هم‌تراز سطح ایستابی بر اساس میانگین داده‌های ماهانه تراز سطح ایستابی در سال آبی ۹۷-۱۳۹۶ رسم شده‌اند.

ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی از جمله درجه حرارت ($T^{\circ}C$)، هدایت الکتریکی (EC) و اسیدیته (pH) با استفاده از دستگاه‌های قابل‌حمل هنگام نمونه‌برداری اندازه‌گیری شده است. به‌منظور اندازه‌گیری غلظت یون‌های اصلی آب زیرزمینی، نمونه‌ها با فیلتر پلی اتر سولفون سر سرنگی ۰/۴۵

مواد و روش‌ها

نمونه‌برداری و سنجش

به‌منظور سنجش فیزیکی و شیمیایی نمونه‌های آب در ماه‌های تیر و مهر سال ۱۳۹۸، از ۱۹ و ۱۶ حلقه چاه به مجموع ۳۵ نمونه آب زیرزمینی برداشت شده است (شکل ۱).

و دمای استاندارد^۲ (دمای ۲۵ سانتی‌گراد و فشار ۱ اتمسفر) بخشی از گاز داخل ظرف نمونه برای تجزیه و تحلیل کروماتوگرافی گازی استخراج شده است. بدین منظور از دو سرنگ پلاستیکی با شیر سر سرنگی استفاده شده است به طوری که مقداری آب با سرنگ به داخل ظرف نمونه تزریق شده و هم‌زمان حجم گاز معادل آن از طریق سرنگ دیگر برداشت شده است. به منظور اندازه‌گیری غلظت گازهای استخراج شده از نمونه از دستگاه کروماتوگرافی گازی Agilent GC 7890B استفاده شده است. این دستگاه از آرگون به عنوان گاز حامل استفاده می‌کند و مجهز به آشکارساز دوتایی (TCD-FID) است. پس از اندازه‌گیری غلظت گونه‌های مختلف گازی با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی مقادیر گازهای محلول در هر لیتر آب با استفاده از رابطه ۱ محاسبه شده است:

$$C_i = \left[\frac{X_i \times (G + \gamma_i \times w)}{w} \right] \times 10^3 \quad (1)$$

به طوری که C_i برابر غلظت i مین گونه گاز بر حسب سانتی‌متر مکعب بر لیتر (cc/liter) در شرایط استاندارد فشار و دما است و X_i برابر کسر مولی i مین گونه گاز در فاز گازی، G برابر حجم گازهای استخراج شده بر حسب سانتی‌متر مکعب در شرایط استاندارد فشار و دما، w برابر با حجم آب موجود در نمونه بر حسب میلی‌لیتر و γ_i برابر با ضریب حلالت هر یک از گازها است که بر حسب سانتی‌متر مکعب بر لیتر در شرایط استاندارد فشار و دما ارائه می‌شود. لازم به ذکر است سنجش‌های آزمایشگاهی در آزمایشگاه‌های موسسه ملی ژئوفیزیک و آتش‌فشان‌شناسی (INGV)^۴ واقع در شهر پالرمو، کشور ایتالیا، انجام شده است. در شکل ۲، روش مورد استفاده در این پژوهش در قالب فلوجارت نشان داده شده است.

نتایج و بحث

ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آب‌های زیرزمینی

برای ایجاد درک بهتر و مقایسه بصری شیمی آب‌های زیرزمینی آبخوان گاریز با ویژگی‌های مختلف نتایج تجزیه و تحلیل‌های شیمیایی با استفاده از روش گرافیکی نمودار استیف در شکل ۳ ارائه شده است. متوسط دمای سالانه گستره مطالعاتی گاریز در حدود ۱۴/۲ درجه سانتی‌گراد و تغییرات دمایی در نمونه‌های آب زیرزمینی جمع‌آوری شده از ۱۸/۳ تا

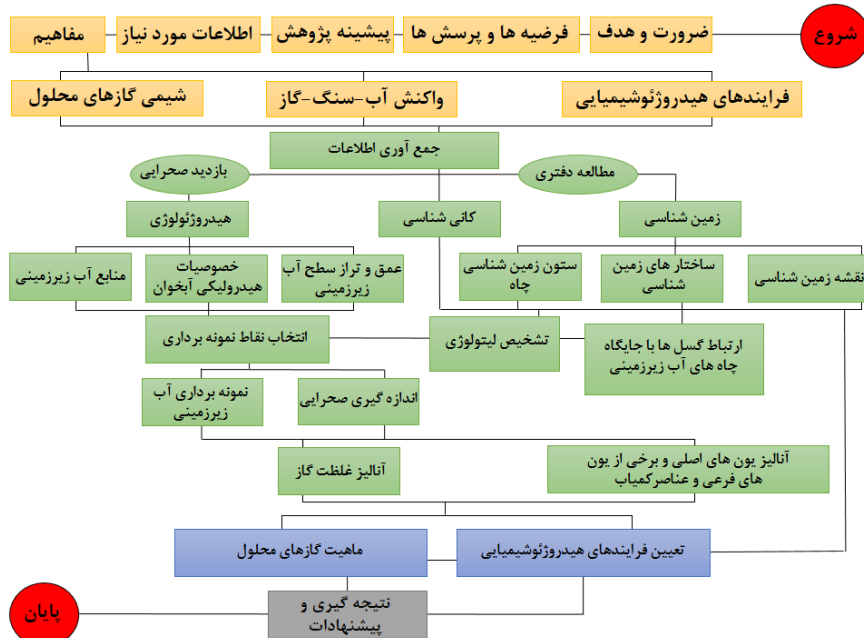
میکرون (PES 0.45 μm) در هنگام نمونه‌برداری فیلتر و در بطری‌های پلی‌اتیلن (HDPE) ۲۰ میلی‌لیتری جمع‌آوری شده‌اند. نمونه‌هایی که به منظور تعیین غلظت کاتیون‌ها جمع‌آوری شده‌اند علاوه بر فیلتراسیون توسط اسید نیتریک خالص اسیدی شده‌اند. غلظت یونی نمونه‌های آب زیرزمینی با استفاده از روش کروماتوگرافی یونی توسط دستگاه Dionex ICS-1100 اندازه‌گیری شده است. قلیائیت نمونه‌های آب زیرزمینی نیز با استفاده از تیتراسیون سنجش حجمی توسط دستگاه تیتراتور (G20 Compact Titrator) با اسید هیدروکلریک (HCl 0.1N) اندازه‌گیری شده است. به منظور اندازه‌گیری غلظت گازهای محلول، نمونه‌های آب زیرزمینی در بطری‌های شیشه‌ای ۱۱۶ میلی‌لیتری با سرپوش لاستیکی (شیشه پنی‌سیلین) جمع‌آوری شده است. غلظت گازهای محلول در نمونه‌های آب زیرزمینی با استفاده از روش پیشنهادی (Capasso and Inguaggiato (1998) تعیین شده است. این روش بر اساس تفکیک تعادلی^۲ گازها بین مایع و فاز گازی است. در این روش با استفاده از ضرایب تفکیک گونه‌های مختلف، می‌توان غلظت اولیه گازهای محلول در فاز مایع را از مقادیر غلظت فاز گازی استخراج شده توسط یک گاز میزبان از محلول برآورد کرد. بدین منظور در آزمایشگاه هفت سانتی‌متر مکعب آرگون خالص به عنوان یک گاز میزبان به هر یک از نمونه‌ها تزریق و اجازه داده شده حجم آب معادل آن از طریق یک سوزن خارج شود. به منظور جلوگیری از اتلاف احتمالی گاز به‌ویژه گاز هلیوم از طریق سوراخ‌های ایجاد شده در درب لاستیکی توسط سوزن، بطری‌های نمونه تا زمان تجزیه و تحلیل وارونه نگه‌داشته شدند. از آنجاکه فازهای گاز محلول در نمونه‌ها می‌توانند در شرایط فوق اشباع یا تحت اشباع باشند، قبل از استخراج، بازگرداندن فشار اتمسفر داخل ظرف نمونه ضروری است. این فرآیند از طریق افزودن یا کاستن چند میلی‌لیتر آب به ظرف وارونه نمونه که توسط یک لوله پر از آب در معرض فشار اتمسفری قرار گرفته، انجام شده است. به منظور برقراری تعادل بین گازهای محلول و گاز میزبان، ظروف نمونه در دمای ثابت در حدود ۱۲ ساعت در داخل ظرفی حاوی ۳ تا ۵ لیتر آب قرار گرفته است. پس از بازگرداندن نمونه‌ها به شرایط فشار

⁴ Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia, Sezione di Palermo

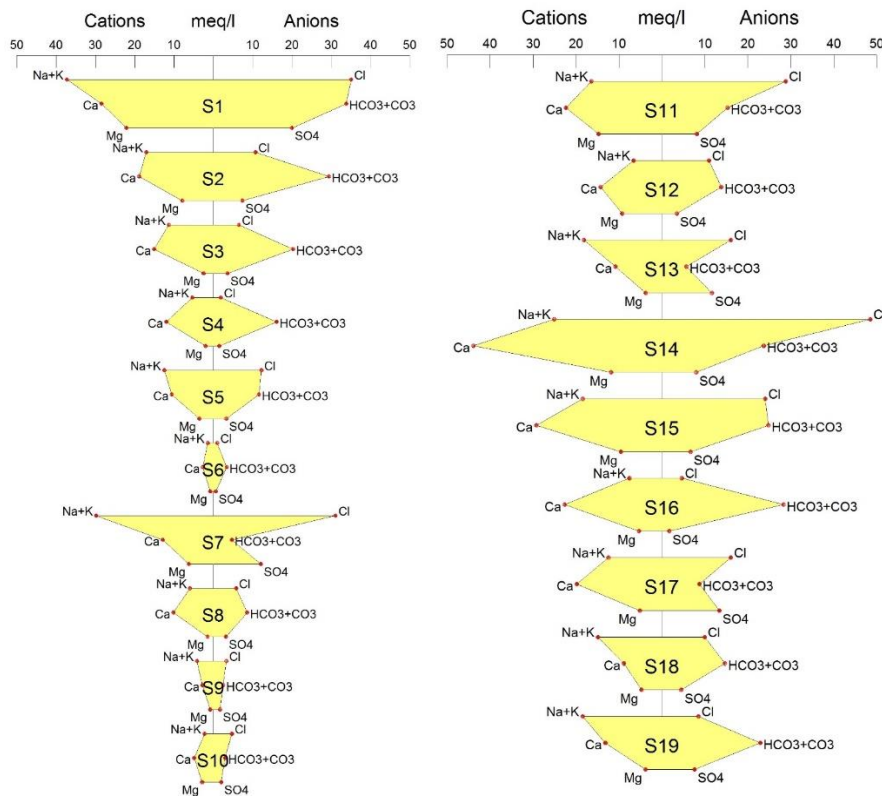
² Equilibrium partition

³ Standard Temperature and Pressure (STP)

۲۴/۹ درجه سانتی‌گراد است. محدوده تغییرات اسیدیته نمونه‌ها نیز از کمی اسیدی تا نسبتاً خنثی ($pH < 7/245$) متغیر است. بازه تغییرات سختی کل (TH) نیز از ۱۷۲/۵ تا ۲۷۹۱/۵ میلی‌گرم در لیتر متغیر است. از این نظر حدود ۹۴ درصد از نمونه‌ها عمدتاً به دلیل افزایش قابلیت انحلال آهک در اثر وجود CO_2 خیلی سخت و سایر نمونه‌ها در رسته آب‌های سخت طبقه‌بندی می‌شوند. مقادیر کل مواد جامد محلول (TDS) از ۳۸۲ تا ۵۹۹۱ میلی‌گرم بر لیتر متغیر است.



شکل ۲- فلوجارت روش انجام پژوهش.

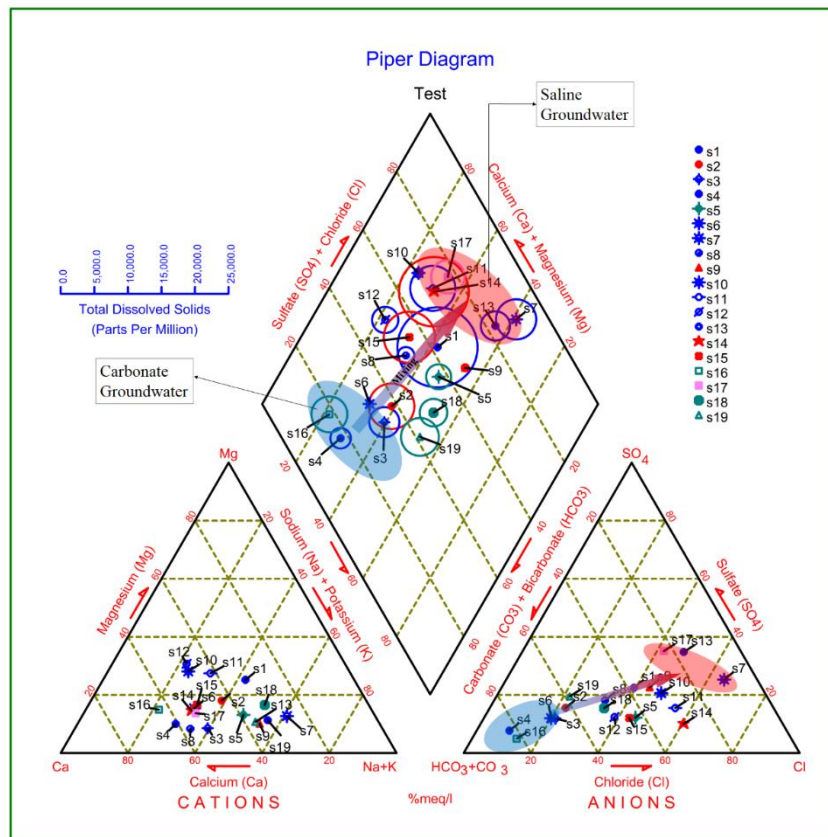


شکل ۳- نمودارهای استیف نمونه‌های آب زیرزمینی آبخوان گاریز (تیرماه سال ۱۳۹۸).

فرآیندهای هیدروژئوشیمیایی

قابلیت انحلال آهک در آب‌های غنی از CO_2 باشد. به عبارتی نفوذ سیالات غنی از CO_2 به آبخوان باعث افزایش تعامل آب و سنگ و افزایش غلظت بی‌کربنات محلول می‌شود (Grassa et al., 2006). نمونه S16 نیز که کاملاً بی‌کربنات کلسیک به دلیل قابلیت انحلال زیاد آهک دارای TDS برابر 2675 mg/l است که تقریباً هشت برابر حد رسیدن به تعادل انحلال کانی‌های کربنات است. در سه نمونه آب شیرین ($TDS < 1000 \text{ mg/l}$ ؛ S10، S9، S6) همان‌طور که TDS به ترتیب از ۳۸۴، ۵۲۶ به 650 mg/l افزایش می‌یابد، تیپ آب‌ها از بی‌کربنات کلسیک به سمت کلروره (بی‌کربنات) - کلسیک (منیزیک) تکامل یافته است. نفوذ عمقی آب‌های شور کلروره با زمان ماندگاری زیاد از طریق گسل‌ها و شکستگی‌ها و همچنین نفوذ سیالات غنی از CO_2 عمیق به آبخوان آبرفتی گاریز عمدتاً در محدوده توده نفوذی اران باعث برهم‌خوردگی روند تکامل هیدروژئوشیمی طبیعی آبخوان گاریز شده است هرچند که اختلاط این آب‌ها در مثلث آنیونی و بخش لوزی شکل پایپر استنباط می‌شود.

بر اساس نمودار پایپر^۵ تیپ اکثر نمونه‌های آب زیرزمینی در تیرماه سال ۱۳۹۸ بی‌کربنات-کلسیک ($Ca-HCO_3$)، کلروره-سدیک ($Na-Cl$) و کلروره-کلسیک ($Ca-Cl$) است، هرچند سایر تیپ‌های اختلاطی قابل‌شناسایی است (شکل ۴). در مثلث آنیونی نمودار پایپر نمونه‌های آب زیرزمینی از بی‌کربنات به سمت کلروره (بی‌کربنات) تکامل می‌یابند و نمونه S7 کاملاً کلروره سدیک و جدا از سایر نمونه‌ها قرار دارد. نمونه‌های S13 و S17 نیز دارای تیپ کلروره (سولفات) می‌باشند اما نمونه S13 یون سدیم و نمونه S17 یون کلسیم غالب است. برخلاف انتظار بیشترین TDS مربوط به نمونه S1 با تیپ کلروره (بی‌کربنات) - سدیک (کلسیک) می‌باشد و برابر 6001 mg/l است، در حالی که TDS آب S7 که عضو انتهایی کلروره می‌باشد برابر 3040 mg/l است. علی‌رغم غلظت کلراید تقریباً مشابه در نمونه‌های S1 و S7، غلظت بی‌کربنات S1 حدوداً 7 برابر S7 است. این حالت می‌تواند به دلیل افزایش

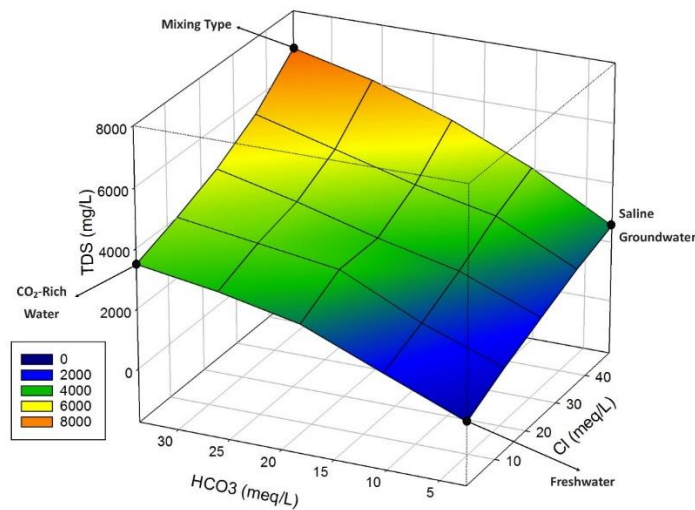


شکل ۴- نمودار پایپر نمونه‌های آب زیرزمینی آبخوان گاریز (تیرماه سال ۱۳۹۸).

⁵ Piper Diagram

حدود ۳۰۰۰-۴۰۰۰ mg/l هستند که تحت تأثیر نفوذ عمقی آب‌های شور گسلی می‌باشند و اثری از نفوذ CO₂ مشاهده نمی‌شود. نمونه‌هایی که حداقل مقادیر کلراید و بی‌کربنات را دارند آب‌های تازه‌ای هستند که روند طبیعی تکامل هیدروژئوشیمیایی را طی می‌کنند و نمونه‌هایی که حداکثر مقادیر TDS، کلر و بی‌کربنات را دارند در بخش میانی روند تکاملی هیدروژئوشیمیایی آبخوان قرار دارند و متأثر از آب‌های کلروره عمیق و همچنین نفوذ CO₂ هستند.

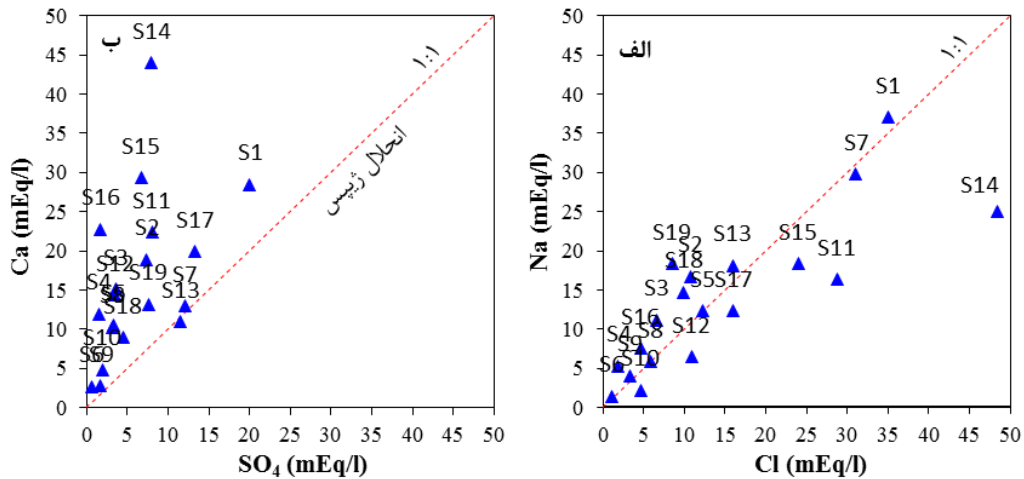
با توجه به آنومالی بالای TDS در نمونه‌های بی‌کربناته و بی‌کربناته (کلروره) نمودار سه‌بعدی روند تغییرات TDS در مقابل بی‌کربنات و کلراید تهیه شده است (شکل ۵). در این نمودار نمونه‌های با کلراید کم و بی‌کربنات زیاد مقادیر TDS در حدود ۳۰۰۰ mg/l است که این مقدار بسیار بیشتر از تعادل کربناته است. چنین آنومالی مثبتی در اثر افزایش قابلیت انحلال آهک در اثر نفوذ گاز CO₂ به آبخوان رخ داده است. در مقابل نمونه‌های کلروره با غلظت بی‌کربنات کم دارای TDS



شکل ۵- نمودار سه‌بعدی روند تغییرات TDS در برابر HCO₃ و Cl، آبخوان گاریز.

همبستگی تقریباً مثبتی بین Na و Cl را نشان می‌دهد. ۲۶ درصد از نمونه‌ها نزدیک به خط انحلال هالیت (۱:۱) هستند و نسبت Na/Cl آن‌ها در بازه تغییرات ۰/۹ تا ۱/۱ است اما اکثر نمونه‌ها در محدوده بالایی خط (۱:۱) قرار دارند؛ بنابراین چنین استنباط می‌شود که بخشی از Na در اثر هوازدگی سیلیکات‌ها وارد آب‌های زیرزمینی شده است. فرآیند انحلال ژپس در آب‌های زیرزمینی باعث افزایش غلظت Ca و SO₄ به نسبت مساوی می‌شود (Liu et al. 2020). از این رو قرار گرفتن نمونه‌ها بالای خط انحلال ژپس (۱ = Ca/SO₄، شکل ۶-ب) بیانگر این است که Ca مازاد دارای منشأ متفاوت است. عموماً Ca مازاد در اثر انحلال کربنات‌ها و یا هوازدگی کانی‌ها وارد آب‌های زیرزمینی می‌شوند.

در نمودار Na در مقابل Cl (شکل ۶-الف)، می‌توان نمونه‌ها را به سه گروه مجزا تفکیک نمود، گروه اول مقادیر سدیم و کلراید کمتر از ۲۰ meq/L است و نمونه‌ها در امتداد خط روند تکامل هیدروژئوشیمیایی طبیعی آبخوان قرار دارند. گروه دوم (S5 و S11) مقادیر سدیم و کلراید در اثر نفوذ آب شور از طریق گسل‌ها و ناپیوستگی‌ها افزایش یافته است و از سایر نمونه‌ها جدا شده‌اند. گروه سوم (S1، S7 و S14) با بیشترین شوری آب‌هایی هستند که سهم بیشتری از آب‌های شور گسلی دارند با این تفاوت که در نمونه S1 به واسطه نفوذ گاز CO₂ نسبت به نمونه S7، S14 غلظت کربنات‌ها افزایش یافته است. نسبت Na/Cl نزدیک به ۱ نیز بیانگر انحلال هالیت است و افزایش غلظت Na نسبت به Cl عموماً در اثر آزاد شدن سدیم در اثر هوازدگی سیلیکات‌هاست (Meybeck, 1987). شکل ۶-الف

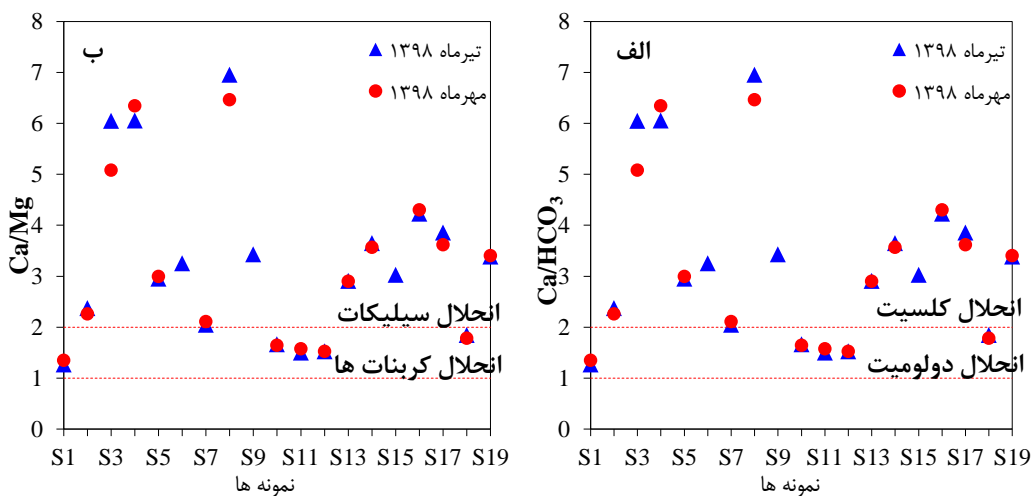


شکل ۶- ارتباط غلظت یون‌های نمونه‌های آب زیرزمینی (الف) Na در مقابل Cl (ب) Ca در مقابل SO₄ (تیرماه سال ۱۳۹۸)

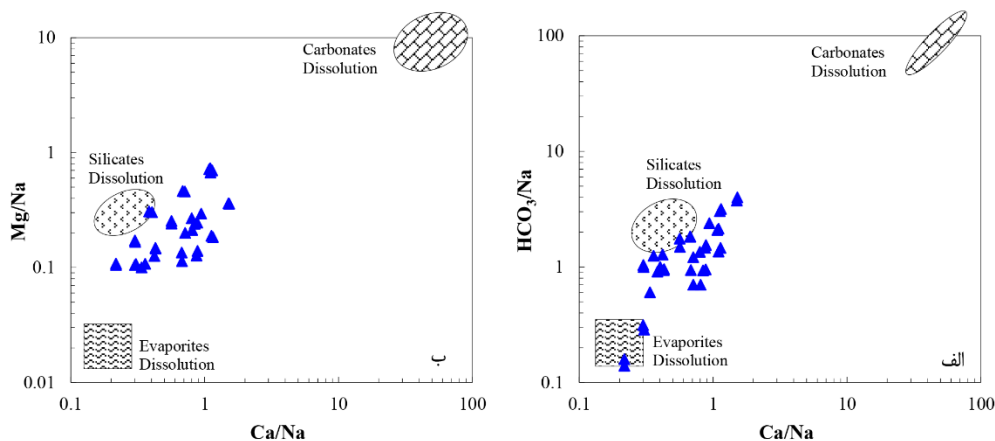
سیلیکات و سایر نمونه‌ها بین خطوط انحلال کلسیت و سیلیکات قرار گرفته‌اند. موقعیت نمونه‌ها بر روی شکل ۷-ب نشان‌دهنده این است که انحلال کربنات‌ها رخ داده است اما انحلال سیلیکات‌ها فرآیند اصلی در ترکیب هیدروشیمیایی آب‌های زیرزمینی است.

از نسبت‌های مولی Ca/Na در مقابل Mg/Na و HCO₃/Na می‌توان به‌منظور تمایز بین فرآیندهای هوازدگی سنگ که هیدروشیمی آب‌های زیرزمینی را کنترل می‌کنند، استفاده کرد (Gaillardet et al. 1999). همان‌طور که در شکل ۸ نشان داده شده است، انحلال کانی‌های تبخیری تا حدودی قابل‌مشاهده است اما آب‌های زیرزمینی بیشتر تحت تأثیر انحلال سیلیکات‌ها قرار دارند.

از نسبت Ca/HCO₃ به‌عنوان شاخصی در بررسی انحلال کلسیت و دولومیت در آب‌های زیرزمینی استفاده می‌شود (Chen et al. 2020). به‌طوری‌که نسبت‌های نزدیک به یک و دو به ترتیب نشان‌دهنده انحلال کلسیت و دولومیت است. شکل ۷-الف نشان می‌دهد که ۵۱ درصد از نمونه‌ها در بالای خط انحلال کلسیت و سایر نمونه‌ها بین دو خط قرار دارند. این پراکندگی بیانگر این است که انحلال کربنات‌ها در روند تکامل هیدروشیمیایی آب‌های زیرزمینی مؤثرند اما فرآیند غالب نیستند. نسبت Ca/Mg تولیدشده در اثر انحلال دولومیت برابر با یک است درحالی‌که انحلال کلسیت ممکن است نسبت Ca/Mg بالاتر از یک تولید کند. علاوه بر این نسبت Ca/Mg تولیدشده در اثر انحلال سیلیکات‌ها عموماً بیش از دو است. با توجه به شکل ۷-ب اکثر نمونه‌ها (۷۱٪) بالای خط انحلال



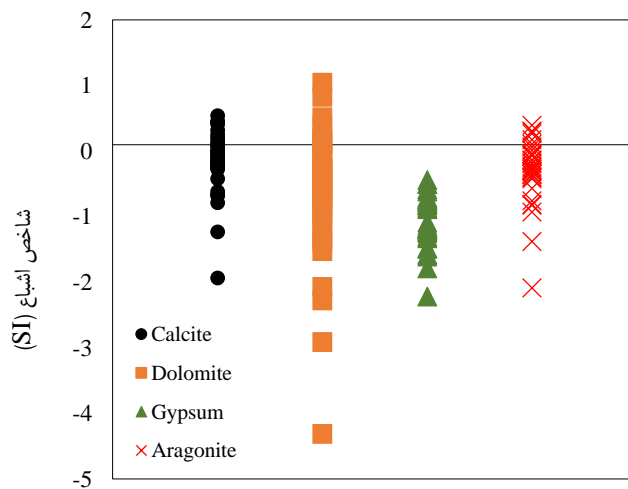
شکل ۷- نمودار پراکندگی نسبت مولی نمونه‌های آب زیرزمینی (الف) Ca/HCO₃ (ب) Ca/Mg.



شکل ۸- نمودار اختلاط الف (Ca/Na در مقابل Mg/Na) ب (Ca/Na در مقابل HCO₃/Na).

قرار دارند. لازم به ذکر است فشار منفی هنگام پمپاژ و تماس آب زیرزمینی با اتمسفر باعث گاز زدایی و خروج دی‌اکسید کربن می‌شود، این فرآیند باعث نهشته شدن سیمان کربناته در محل خروجی برخی از چاه‌ها شده است.

شاخص اشباع (SI) نمونه‌های آب زیرزمینی نسبت به کانی‌های مختلف از جمله کلسیت، دولومیت، ژپیس و آراگونیت با استفاده از نرم‌افزار PHREEQC محاسبه شده است (Parkhurst and Appelo, 1999). شکل ۹ نشان می‌دهد که اکثر نمونه‌ها نسبت به کانی‌های مذکور در محدوده غیراشباع



شکل ۹- شاخص اشباع نمونه‌های زیرزمینی نسبت به کلسیت، دولومیت، ژپیس و آراگونیت.

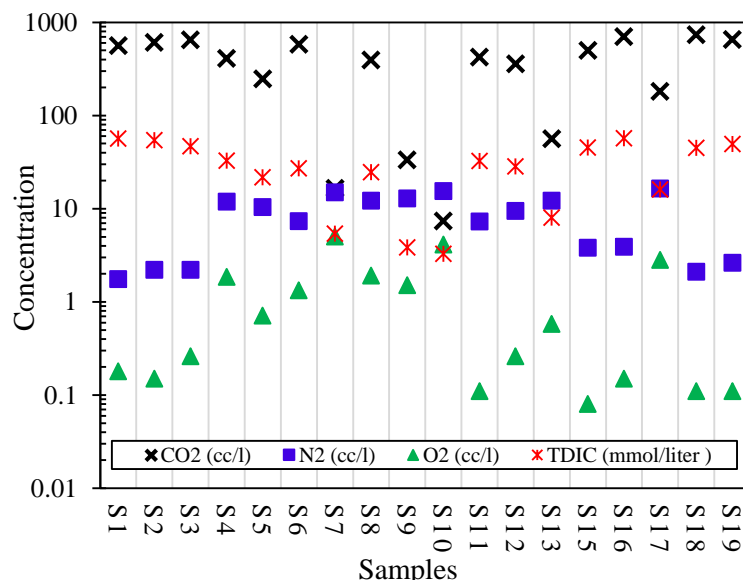
در شکل ۱۰ ارائه شده است. غلظت CO₂ در اکثر نمونه‌ها نسبت به سایر گازها بیشتر و به عبارتی دی‌اکسید کربن، فاز گازی غالب در اکثر نمونه‌ها است. به طوری که P_{CO2} در برخی از نمونه‌ها تا بیش از ۲۱۰۰ برابر از مقادیر اتمسفری (atm^{-۳/۴}) است. غلظت بسیار بالای CO₂ محلول نسبت به اتمسفر بیانگر نفوذ سیالات غنی از CO₂ به آبخوان است. غلظت گازهای محلول در نقاط مختلف آبخوان گاریز متفاوت است،

گازهای محلول

در مطالعات زیادی از ترکیب شیمیایی گونه‌های گازی محلول به‌عنوان یک ردیاب مناسب در آب‌های زیرزمینی به‌منظور بررسی تأثیر متقابل سیالات عمیق و آب‌های زیرزمینی بهره برده شده است (Capasso et al. 2001; D'Alessandro et al. 1997; Federico et al. 2002; Grassa et al. 2006; Inguaggiato et al. 2005). ترکیب شیمیایی گازهای محلول در آب‌های زیرزمینی گستره مطالعاتی گاریز

مقادیر غلظت کربن غیر آلی محلول کل (TDIC^۷) برآورد شده است. بازه تغییرات TDIC از ۵۹/۴ میلی مول بر لیتر (mmol/liter) در بخش‌های غربی توده نفوذی ارنان تا ۳/۲۷ در بخش‌های شمالی و شمال غربی آبخوان، نزدیک و محدوده تغذیه آبخوان متفاوت است (شکل ۱۱-ت). الگوی پراکندگی غلظت TDIC در آبخوان گاریز با الگوی پراکندگی غلظت CO₂ محلول نسبتاً مطابقت دارد. چنین تطابق بیانگر این است که عامل اصلی کنترل‌کننده مقادیر غلظت کربن غیر آلی محلول در آبخوان گاریز نفوذ سیالات عمیق غنی از CO₂ به آبخوان است و واکنش‌های هیدروشمیایی بین آب و سنگ (انحلال کربنات‌ها) از اهمیت کمتری برخوردار است. همچنین با توجه به مقادیر اندک نهشته‌های تبخیری از جمله ژئوسلکس الگوی تغییرات گاز SO₂ با CO₂ در محدوده آبخوان گاریز مشابه است (ناصری و راعی، ۱۳۹۲). این تشابه نیز نفوذ سیالات عمیق به آبخوان را تأیید می‌کند. بر اساس نتایج این پژوهش مدل مفهومی انتشار گاز دی‌اکسید کربن و نفوذ آب‌های شور گسلی به آبخوان گاریز و روند احتمالی اختلاط آب زیرزمینی با تیپ‌های مختلف با یکدیگر در شکل ۱۳ ارائه شده است.

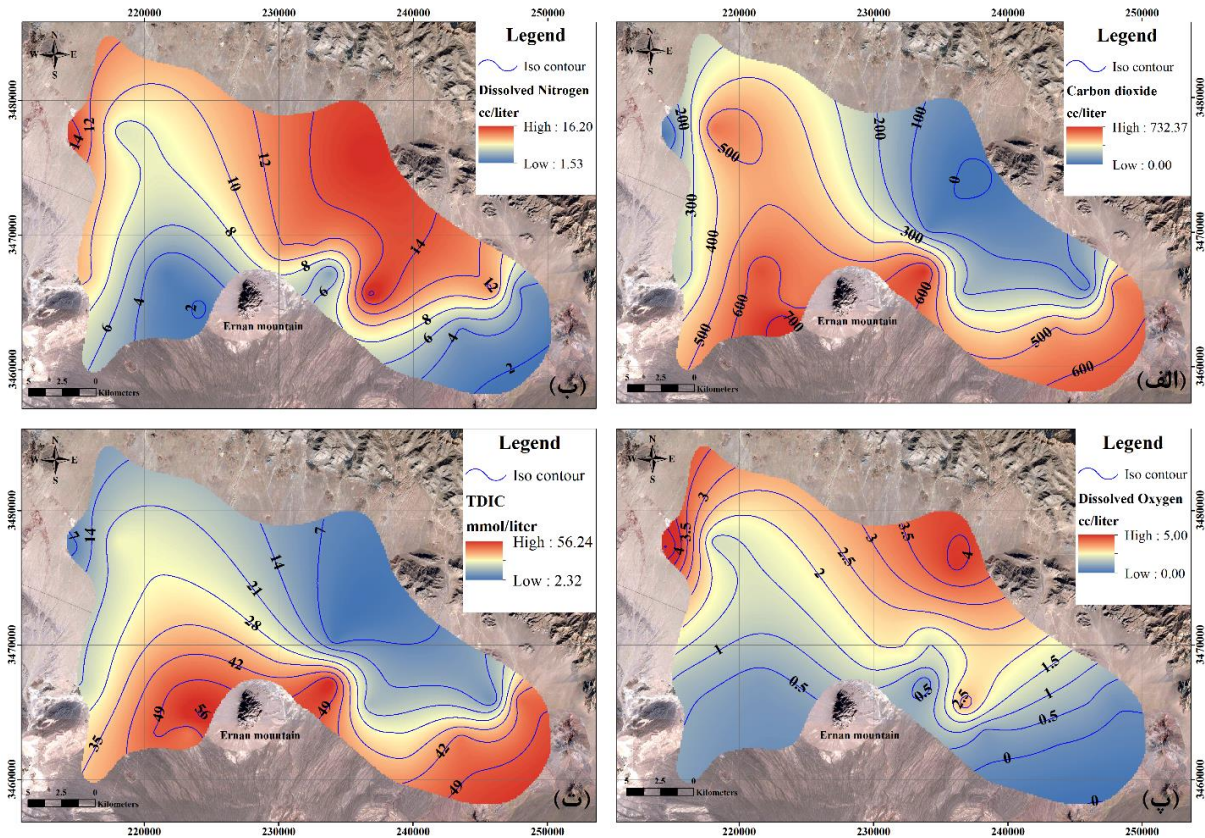
به عبارتی نرخ تغییرات نسبتاً زیادی در محتوی گازهای محلول در آبخوان قابل مشاهده است (شکل ۱۱). شرایط پیچیده و ناهمگن هیدروژئولوژی و سیستم پیچیده گسل‌هایی که انتقال سیالات عمیق را کنترل می‌کنند از مهم‌ترین عوامل موجود در تغییرات غلظت گازهای محلول در نقاط مختلف آبخوان گاریز است. غلظت گازهای محلول از جمله CO₂ در چاه‌های اطراف توده نفوذی ارنان، در گستره‌ای از آبخوان که زیرشاخه‌های گسل دهشیر-بافت توسعه دارد، افزایش یافته است (شکل ۱۱-الف). در حالی که مقادیر غلظت O₂ و N₂ در این گستره‌ها تا حدودی کاهش یافته است (شکل ۱۱-ب و شکل ۱۱-پ). نسبت O₂/N₂ نیز در همه نمونه‌ها کمتر از مقادیر آب اشباع‌شده از هوا (ASW^۶) است (شکل ۱۲). کاهش اکسیژن نسبت به نیتروژن می‌تواند به دلیل مصرف اکسیژن در طی واکنش‌های اکسایش و کاهش باشد. همچنین مصرف اکسیژن توسط موجودات زنده و فعالیت‌های ارگانیکی نیز هرچند اندک می‌تواند از دیگر علل کاهش سطح غلظت اکسیژن محلول در آبخوان گاریز باشد. با استفاده از مجموع غلظت مولی گونه‌های مختلف کربن (CO₂، HCO₃⁻ و CO₃²⁻) در آب‌های زیرزمینی



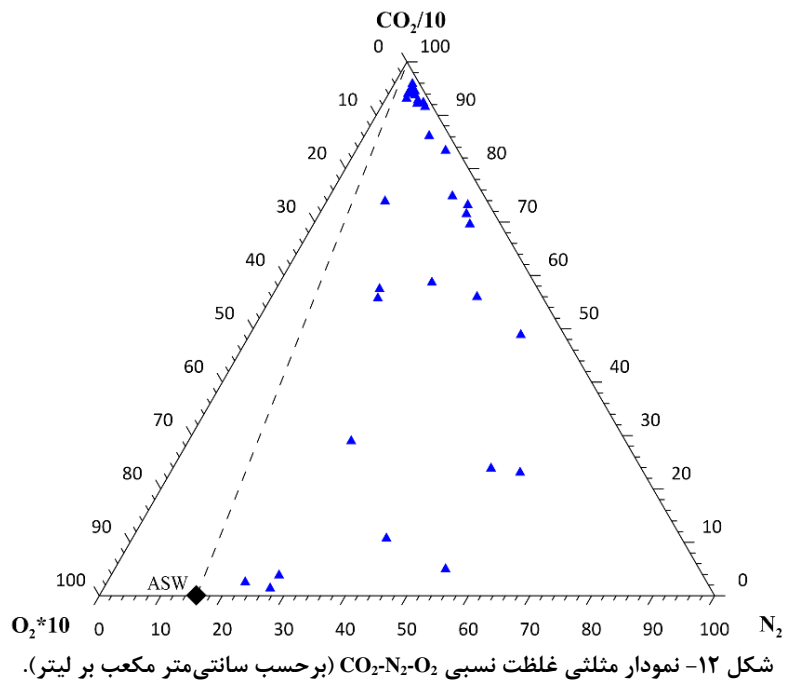
شکل ۱۰- ترکیب شیمیایی گازهای محلول نمونه‌های آب زیرزمینی آبخوان گاریز (تیرماه سال ۱۳۹۸).

⁷ Total Dissolved Inorganic Carbon

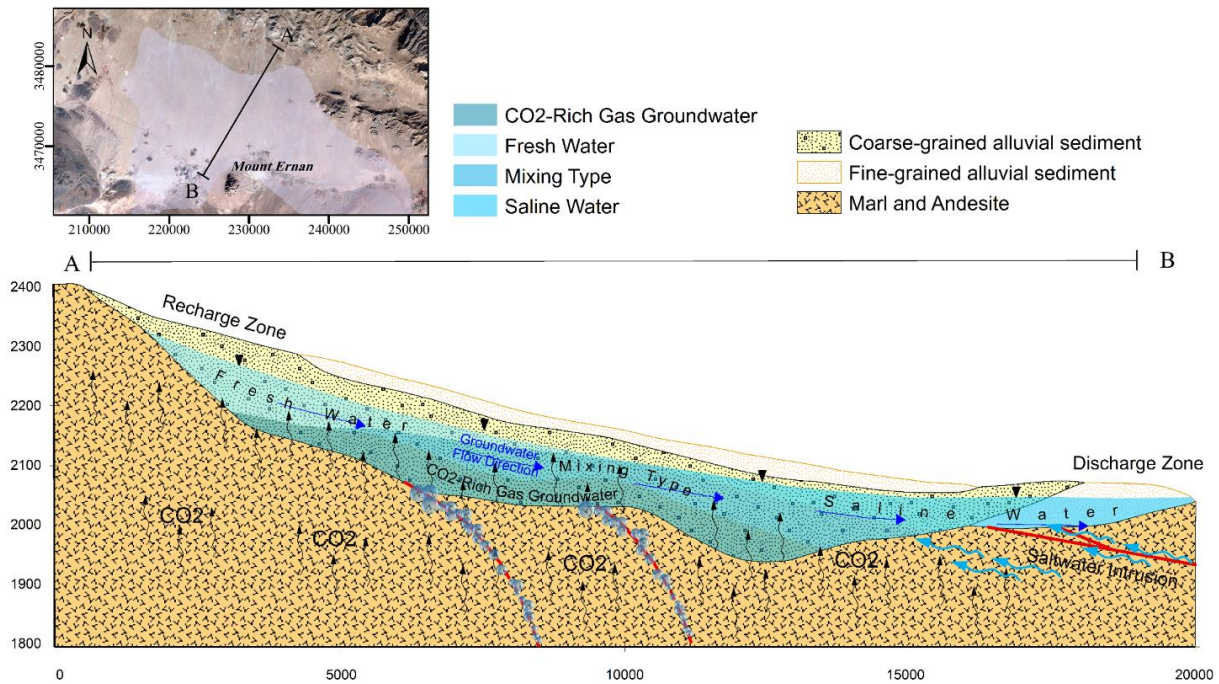
⁶ Air Saturated Water



شکل ۱۱- توزیع غلظت گونه‌های گازی مختلف و کربن غیر آلی در آبخوان گارینز: (الف) دی‌اکسید کربن محلول، (ب) نیتروژن محلول، (پ) اکسیژن محلول و (ت) کربن غیر آلی محلول کل.



شکل ۱۲- نمودار مثلثی غلظت نسبی $CO_2-N_2-O_2$ (برحسب سانتی‌متر مکعب بر لیتر).



شکل ۱۳- مدل مفهومی ساده شده اختلاط آب زیرزمینی و انتشار گاز دی اکسید کربن و نفوذ آب های شور گسلی به آبخوان گاریز.

هیدروژئوشیمی حاکم بر آبخوان گاریز شناسایی شده است اما این پژوهش نمی تواند سهم نسبی هر یک از فرایندها را نسبت به عمق بر کیفیت آب های زیرزمینی آبخوان گاریز را مشخص کند و تحقیقات آتی می تواند به روشن شدن این موضوع کمک کند.

منابع

امیری، م.، اسدیان، ق.، مروت امیری، ع.، ۱۳۸۸. علل گازدار شدن چاه های آب کشاورزی در دشت های شمالی استان همدان و خورندگی تجهیزات آن ها. پژوهش آب ایران، ۳(۴): ۵۱-۶۲.

براتی، م.، ۱۳۹۲. بررسی منشأ گاز در چاه های آب دشت بهار، شمال همدان (یادداشت فنی). تحقیقات منابع آب ایران، ۹(۳): ۹۹-۱۰۲.

دلخواهی، ب.، ناصری، ح.ر.، علیجانی، ف.، ۱۳۹۸ الف. تأثیر نشت گاز دی اکسید کربن بر نوسان غیرعادی سطح آب زیرزمینی در آبخوان های شمال استان همدان. تحقیقات منابع آب ایران، ۱۵(۴): ۳۶۶-۳۸۰.

دلخواهی، ب.، ناصری، ح.م.، نخعی، م.، علیجانی، ف.، ۱۳۹۸. تأثیر نشت گاز دی اکسید کربن بر تحرک

نتیجه گیری

آب های زیرزمینی آبخوان گاریز دارای تیپ های Ca-HCO₃، Na-Cl و Ca-Cl₂، هرچند سایر تیپ های اختلاطی قابل شناسایی است. واکنش متقابل آب و سنگ، نشت سیالات غنی از CO₂، نفوذ آب های شور گسلی و انحلال سیلیکات ها مهم ترین فرآیندهای تأثیرگذار بر ترکیب شیمیایی آب های زیرزمینی آبخوان گاریز است. ترکیب گازهای محلول نشان می دهد که CO₂ فاز گازی محلول غالب و مقدار آن بسیار بیشتر از آب در تعادل با اتمسفر است. از این رو چنین استنباط می شود که CO₂ محلول داری منشأ عمیق و غیر اتمسفری است. همچنین غلظت گازهای محلول نشان می دهد که همه نمونه ها دارای نسبت O₂/N₂ پایین تر از آب اشباع از هوا هستند، بنابراین فرآیندهای ژئوشیمیایی از جمله واکنش های اکسایش و کاهش دلیل مصرف اکسیژن محلول است. نرخ تغییرات غلظت گازهای محلول در آبخوان گاریز نشان می دهد که سیستم های گسلی و شبکه محلی ناپیوستگی های تکتونیکی نقش مهمی در مهاجرت گازهای عمیق به آبخوان سطحی ایفا می کنند به طوری که سیستم های ناپیوستگی عامل تسهیل کننده اصلی در جهت مهاجرت سیالات عمیق به آبخوان گاریز است. هرچند در این پژوهش بر اساس شیمی یون های اصلی آب زیرزمینی و غلظت گازهای محلول فرآیندهای

- from volcanism: the role of continental delamination. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 20(4): 2007-2020.
- Chen, S., Tang, Z., Wang, J., Wu, J., Yang, C., Kang, W., Huang, X., 2020. Multivariate Analysis and Geochemical Signatures of Shallow Groundwater in the Main Urban Area of Chongqing, Southwestern China. *Water*, 12(10): 2833.
- D'Alessandro, W., De Gregorio, S., Dongarrà, G., Gurrieri, S., Parello, F., Parisi, B., 1997. Chemical and isotopic characterization of the gases of Mount Etna (Italy). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 78(1-2): 65-76.
- Delkhahi, B., Nassery, H.R., Vilarrasa, V., Alijani, F., Ayora, C., 2020. Impacts of natural CO₂ leakage on groundwater chemistry of aquifers from the Hamadan Province, Iran. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 96, 103001.
- Federico, C., Aiuppa, A., Allard, P., Bellomo, S., Jean-Baptiste, P., Parello, F., Valenza, M., 2002. Magma-derived gas influx and water-rock interactions in the volcanic aquifer of Mt. Vesuvius, Italy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(6): 963-981.
- Fourré, E., Di Napoli, R., Aiuppa, A., Parello, F., Gaubi, E., Jean-Baptiste, P., Allard, P., Calabrese, S., Mamou, A.B., 2011. Regional variations in the chemical and helium-carbon isotope composition of geothermal fluids across Tunisia. *Chemical geology*, 288(1-2): 67-85.
- Gaillardet, J., Dupré, B., Louvat, P., Allegre, C., 1999. Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chemical geology*, 159(1-4): 3-30.
- Ghomashi, A., Haddadan, M., 2008. Geological Map of DEHSHIR, Scale: 1/100,000. Geological Survey and Mineral Exploration of Iran.
- Grassa, F., Capasso, G., Favara, R., Inguaggiato, S., 2006. Chemical and isotopic composition of waters and dissolved gases in some thermal springs of Sicily and adjacent volcanic islands, Italy. *Pure and applied geophysics*, 163(4): 781-807.
- Inguaggiato, S., Martin-Del Pozzo, A., Aguayo, A., Capasso, G., Favara, R., 2005. Isotopic, chemical and dissolved gas constraints on spring water from Popocatepetl volcano (Mexico): evidence of gas-water interaction between magmatic component and shallow fluids. *Journal of volcanology and geothermal research*, 141(1-2): 91-108.
- Irwin, W.P., Barnes, I., 1980. Tectonic relations of carbon dioxide discharges and earthquakes. پذیرى عناصر نادر در آبخوان‌هاى آبرفتى بخش شمالى استان همدان. *هیدروژئولوژی*، ۴(۲): ۱-۱۷.
- شرکت آب منطقه‌اى یزد، ۱۳۷۲. مطالعات آب‌هاى زیرزمینى زیر حوضه على‌آباد ارنان، ۱۸۸ ص.
- علوى، س.غ.، ناصرى، ح.، جمادى، م.، پرخیال، س.، ۱۳۹۸. هیدروژئوشیمی سیالات گرمابى مخازن ژئوترمال غرب سبلان - شمال غرب ایران. *هیدروژئولوژی*، ۴(۱): ۸۰-۹۶.
- علیمرداى، ص.، ناصرى، ح.م.، علیجانی، ف.، کریمی، ح.، ۱۳۹۹. تعیین منشا و سازوکارهاى تشکیل چشمه‌هاى گوگردى و آبگرم تاقدیس سیاهکوه، جنوب غرب ایران، با استفاده از خصوصیات هیدروژئوشیمی و ایزوتوبى. *هیدروژئولوژی*، ۵(۲)، ۱۶-۳۱.
- ناصرى، ح.ر.، راعى، م.، ۱۳۹۲. ماهیت و منشاء گازهاى موجود در آبخوان گاریز (یزد، ایران). هفدهمین همایش انجمن زمین‌شناسى ایران، ۷ الی ۹ آبان ماه، تهران، ایران، ۲۶۴-۲۷۱.
- Ague, J.J., Nicolescu, S., 2014. Carbon dioxide released from subduction zones by fluid-mediated reactions. *Nature Geoscience*, 7(5): 355-360.
- Barnes, I., Irwin, W.P., White, D.E., 1978. Global distribution of carbon dioxide discharges, and major zones of seismicity. *US Geological Survey, Water Resources Division*, 78(39).
- Chaichi, Z., Haddadan, M., 2008. Geological Map of NIR, Scale: 1/100,000. Geological Survey and Mineral Exploration of Iran.
- Caliro, S., Chiodini, G., Avino, R., Cardellini, C., Frondini, F., 2005. Volcanic degassing at Somma-Vesuvio (Italy) inferred by chemical and isotopic signatures of groundwater. *Applied Geochemistry*, 20(6): 1060-1076.
- Capasso, G., D'Alessandro, W., Favara, R., Inguaggiato, S., Parello, F., 2001. Interaction between the deep fluids and the shallow groundwaters on Vulcano Island (Italy). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 108(1-4): 187-198.
- Capasso, G., Inguaggiato, S., 1998. A simple method for the determination of dissolved gases in natural waters. An application to thermal waters from Vulcano Island. *Applied Geochemistry*, 13(5): 631-642.
- Caracausi, A., Sulli, A., 2019. Outgassing of mantle volatiles in compressional tectonic regime away

- hydrofracturing and large-scale flushing along deep subduction interfaces :Implications for fluid transfer and carbon recycling (Zagros Orogen, southeastern Iran). *Chemical Geology* 571: 120173.
- Nassery, H.R., Raei, M., 2013. Nature and source of gas specious in gariz aquifer (Yazd, Iran), 2nd International Conference on Hydrology and Groundwater Expo, DoubleTree by Hilton, Raleigh, NC, USA, p. 54.
- Parkhurst, D.L., Appelo, C., 1999. User's guide to PHREEQC (Version 2): A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. *Water-resources investigations report*, 99(4259), 312.
- Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 85(B6): 3115-3121.
- Liu, J., Gao, Z., Wang, Z., Xu, X., Su, Q., Wang, S., Qu, W., Xing, T., 2020. Hydrogeochemical processes and suitability assessment of groundwater in the Jiaodong Peninsula, China. *Environmental monitoring and assessment*, 192(6): 1-17.
- Meybeck, M., 1987. Global chemical weathering of surficial rocks estimated from river dissolved loads. *American journal of science*, 287(5): 401-428.
- Mörner, N. A., Etiope, G., 2002. Carbon degassing from the lithosphere. *Global and Planetary Change*, 33: 185-203.
- Muñoz-Montecinos, J., Angiboust, S., Garcia-Casco, A., Glodny, J., Bebout, G., 2021. Episodic