

## هیدروژئوشیمی آب‌های زیرزمینی در معدن ذغال سنگ زیرآب

حمیدرضا ناصری

عضو هیئت علمی، دانشگاه شهید بهشتی

فرشاد علیجانی

عضو هیئت علمی، دانشگاه شهید بهشتی

علی محرابی نژاد

کارشناس ارشد سنجش از دور و GIS، سازمان آب و برق خوزستان

تاریخ پذیرش: ۹۳/۳/۱۲

تاریخ دریافت: ۹۲/۱۱/۲۷

falijani2000@yahoo.co.uk

## چکیده

اثرات فرآیندهای هیدروژئوشیمی، سازندهای زمین‌شناسی، و معدن ذغال سنگ متروکه بر روی منابع آب زیرزمینی در محدوده پارک علمی تحقیقاتی دانشگاه شهید بهشتی واقع در زیرآب مورد مطالعه قرار گرفته است. شش منبع آب زیرزمینی شامل پنج دهنه چشمه و یک مخزن آب به صورت ماهانه و چهار حلقه چاه آب مربوط به شرکت آب و فاضلاب در محدوده شهر زیرآب در دو دوره خشک و مرطوب در سال‌های ۱۳۸۵ و ۱۳۸۶ نمونه برداری شده و جهت تعیین یون‌های اصلی مورد سنجش شیمیایی قرار گرفته است. انحلال کربنات‌ها تاثیر مستقیم بر تکامل ژئوشیمیایی آب‌های زیرزمینی منطقه زیرآب دارد. افزایش غلظت کلراید در دوره مرطوب برای چشمه‌های تونل ده دستگاه، کنیچ کلا، و تونل پیش می‌تواند نمایانگر تغذیه آب چشمه‌های مذکور از طریق گالری‌های معدن و لایه‌های ذغال سنگی باشد. افزایش ناهنجار غلظت کلراید و سدیم در مقابل کل جامدات محلول برای نمونه‌های چشمه گوگردی معدن و چشمه تونل ده دستگاه موید تغذیه از لایه‌های ذغال سنگی سازند شمشک می‌باشد. اختلاط آب نفوذی از لایه‌های ذغال سنگی با آب زیرزمینی قابلیت انحلال متناقض را در سیستم آب - سنگ افزایش داده است. تحلیل خوشه‌ای داده‌های هیدروژئوشیمی موید آنست که چاه‌های آب شرب زیرآب متأثر از لایه‌های ذغال سنگی نمی‌باشند. احیا سولفات در شرایط احیایی شدید در لایه‌های ذغال سنگی باعث گوگردی شدن آب چشمه معدن شده است.

**کلمات کلیدی:** هیدروژئوشیمی، معدن ذغال سنگ، انحلال متناقض، زیرآب

## مقدمه

محدوده مورد مطالعه، پارک علمی - تحقیقاتی دانشگاه شهید بهشتی است که در مجاورت شهر زیرآب در استان مازندران واقع شده است. شهر زیرآب در شهرستان سوادکوه واقع شده است و معادن ذغال سنگ آن معروف می‌باشند. آب و هوای منطقه معتدل و میزان بارش متوسط سالیانه حدود ۷۰۰ میلی‌متر با درجه حرارت متوسط ۱۳+ درجه سانتیگراد می‌باشد. بارش آن غالباً باران، گاهی در فصل سرما بصورت برف نازل می‌شود. سطح کوه‌ها پوشیده از جنگل‌های انبوه می‌باشد. اولین مطالعات مربوط به ذغال سنگ البرز در ناحیه آلاشت به سال ۱۳۱۴ در زمان احداث راه آهن شمال در اطراف زیرآب مربوط می‌شود. رسوبات بخش‌های ذغال دار آلاشت به علت دارا بودن رگه‌های ذغالی بیشتر مورد بررسی قرار گرفته است. به دنبال مشاهده آثار ذغال و کسب اطلاعات مورد نیاز، وزارت اقتصاد در سال ۱۳۱۴ شرکت ذغال سنگ البرز مرکزی را بنا نهاد و نسبت به بهره‌برداری ذغال جهت مصارف انرژی اقدام نمود. فعالیت این شرکت در اواخر سال ۱۳۴۸ با استخراج ۱/۲ میلیون تن ذغال به پایان رسید. عمده فعالیت‌های زمین‌شناسی شرکت مذکور در بخش شرقی و بر روی معادن کنیچ کلا، انجیر تنگه و معدن کارمزد متمرکز بوده است. در حال حاضر معادن مذکور به صورت متروکه می‌باشند و تونل‌ها و ترانشه‌های متروکه به صورت زهکش‌های آب زیرزمینی عمل می‌نمایند (شرکت ذغال سنگ البرز مرکزی، ۱۳۶۵).

هدف اصلی این تحقیق بررسی اثرات معدن ذغال سنگ متروکه زیرآب بر کیفیت منابع آب زیرزمینی و شناخت زیرساخت‌های حاکم بر هیدروژئوشیمی مخزن سازند ذغال دار شمشک می‌باشد. بدین منظور از نمودارهای ترکیبی و تحلیل آماری خوشه‌ای استفاده شده است. محققین مختلفی اثرات معادن ذغال

سنگ بر روی کیفیت آب‌های زیرزمینی را مورد بررسی قرار داده اند (Van Voast, 2003; Liu et al., 2007; Kinnon et al., 2010; Bates et al., 2011)

نمودارهای دو متغیره پارامترهای شیمیایی، یا نمودارهای ترکیبی (Composition diagrams) جهت تشخیص فرآیندهای شیمیایی آبخوان، ابزارهایی مفید می‌باشند (Peiyue et al., 2011; Nwankwoala and Udom, 2011). تکامل شیمیایی آب زیرزمینی به واکنش آب با سنگ‌های مخزن، یعنی به زمان ماندگاری آب زیرزمینی درون آبخوان و خصوصیات کانی‌شناسی سنگ‌ها بستگی دارد. روش‌های آنالیز آماری چند متغیره جهت تفسیر یا شناخت فرآیندهای حاکم به منظور کاهش داده‌ها و طبقه‌بندی آنها به کار گرفته می‌شوند. فنون آماری چند متغیره تحلیل خوشه‌ای ابزارهای موثری جهت توصیف و تفسیر داده‌های ژئوشیمی و آلودگی آب‌های زیرزمینی می‌باشند (Suk and Lee, 1999; Meng and Maynard, 2001; Reghunath et al., 2002; Kim et al., 2005; Ayenew et al., 2009; Belkhir et al., 2011).

تحلیل عاملی (Factor analysis) و تحلیل خوشه‌ای (Cluster analysis) می‌توانند جهت شناخت عوامل مهم سهیم در ساختار داده‌ها و شباهت بین عوامل مورد استفاده قرار گیرند. تحلیل خوشه‌ای مجموعه‌ای از روش‌های آماری می‌باشد که هدف آن تقسیم‌بندی داده‌های متعدد به گروه‌هایی از متغیرهای مشابه که ساختار زیر لایه‌ای موجود در داده‌ها را منعکس می‌نماید، می‌باشد. هدف تحلیل خوشه‌ای گروه‌بندی بر حسب تفاوت‌های هر چند کوچک اعضا می‌باشد به طوری که هر گروه از دیگر گروه‌ها متفاوت باشد.

## زمین شناسی

منطقه مورد مطالعه به لحاظ زمین شناسی ناحیه ای در زون البرز مرکزی واقع گردیده است. سازند ذغالدار شمشک لیتولوژی غالب مخزن آب زیرزمینی در منطقه زیرآب است (شکل ۱). کانسار زیرآب - کارمزد در دامنه شمالی سلسله جبال البرز قرار گرفته است. در محدوده کانسار مذکور بخش های زمین شناسی کارمزد ۱، کارمزد ۲، جنوب زیرآب، و پل سفید قرار دارد. زون شمالی - مرکزی البرز عمدتاً از رسوبات کم عمق دوران اول تا کرتاسه بالائی تشکیل شده است. از جمله این رسوبات کم عمق زون ذغالدار البرز مرکزی است که در مناطق کم عمق نهشته شده اند. کل منطقه از رسوبات پرمین تریاس - ژوراسیک، پالئوژن، و دوران چهارم تشکیل شده است. نهشته های پرمین تریاس که از جنس کربناته بوده است و موسوم به آهک پرموتریاس می باشد، دارای ضخامت بیش از ۱۰۰۰ متر است. سیستم تریاس یا سری لسه بند که از رسوبات آرژولیت، لای سنگ، ماسه سنگ و آهک می باشد حدود ۴۵۰ متر ضخامت دارد. سیستم تریاس - ژوراسیک (سری کارمزد) از نظر چینه شناسی مشابه تشکیلات شمشک می باشد که ضخامت آن در منطقه کارمزد به ۱۶۰۰ متر میرسد. لایه های این سری شامل تناوبی از ماسه سنگ، آلورولیت، آرژولیت، و کنگلومراست که بسیاری از این لایه های کنگلومرا و ماسه سنگ نقش لایه راهنما را دارند که به سه سوئیت A، B، و C تقسیم شده اند. عمده تشکیلات ذغالدار و لایه های ذغالی در این سری و سوئیت B قرار دارند. سیستم پالئوژن در منطقه وسیعی قرار دارد که تشکیلات ضخیم آهکی کسلیان از آن جمله می باشد (شرکت ذغال سنگ البرز مرکزی، ۱۳۶۵). سری های ذغالدار ایران (تریاس فوقانی یا ژوراسیک میانی) که به نام سازند شمشک نامگذاری شده اند، توسعه وسیعی در جنوب منطقه مورد مطالعه دارند. سازند شمشک از نظر سنگ شناسی نیز وضعیت کمابیش ثابتی دارد و شامل لایه های متناوب ماسه سنگ، سنگ سیلت، شیل، و ذغال می باشد. در بعضی از نقاط بین این طبقات لایه هایی از آهک و ماسه سنگ آهکی نیز وجود دارد. توزیع لایه های ذغالی در سازند شمشک یکنواخت نیست بلکه قسمت اعظم آن در ژوراسیک تحتانی (لیاس) متمرکز شده است. ساختمان زمین شناسی منطقه مورد مطالعه مجموعه ای از چین خوردگی های متوالی (ناودیس زیرآب، تاقدیس انجیرتنگه، ناودیس کارمزد، و تاقدیس آپون) می باشد. ساختمان زمین شناسی معدن انجیرتنگه به شکل تاقدیس می باشد که معدن در یال جنوبی آن واقع شده و تاقدیس فوق منطبق بر تاقدیس زیرآب - انجیرتنگه است که به ناودیس کارمزد مرتبط می باشد. ساختمان منطقه شامل گسل های گسیخته از نوع راندگی هایی است که باعث ایجاد ساختار زمین شناسی به صورت پله کانی گردیده به طوری که هر بلوک جنوبی در مقایسه با بلوک شمالی مجاور بالا افتاده می باشد و سطح راندگی ها با شیب زیاد (۸۰-۶۰ درجه) لایه های ذغالی را قطع کرده اند.

## داده ها و روش تحقیق

به منظور بررسی هیدروشیمی منابع آب محدوده زیرآب در محدوده پارک علمی - تحقیقاتی دانشگاه شهید بهشتی واقع در معدن متروکه ذغال سنگ زیرآب از شش منبع آب زیرزمینی شامل پنج دهنه چشمه و یک مخزن آب (شکل ۱) به صورت ماهانه از تیر ماه ۱۳۸۵ تا خرداد ماه ۱۳۸۶ نمونه برداری شده و داده های حاصل از سنجش هیدروشیمی آنها مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته است. هم چنین از چهار حلقه چاه تامین کننده آب شرب شهر زیرآب در دو دوره خشک (تیر ماه ۱۳۸۵) و مرطوب (اسفند ماه ۱۳۸۵) نمونه برداری آب شده است. نتایج سنجش های شیمیایی نمونه های آب در دو دوره انتخابی خشک و مرطوب در (جدول ۱) ارائه شده است. هدف اصلی مطالعه حاضر، بررسی هیدروشیمی منابع آب زیرزمینی محدوده پارک علمی - تحقیقاتی، تعیین فرآیندهای هیدروژئوشیمی موثر بر آب های زیرزمینی، و بررسی اثرات سازندهای زمین شناسی و معادن ذغال

سنگ قدیمی بر منابع آب زیرزمینی می باشد. شیوه جمع آوری داده ها به صورت نقطه ای طراحی گردیده است. پس از توصیف نموداری داده های هیدروشیمیایی و تعیین نوع آب ها و رخساره ها با استفاده از نمودار پایپر (Piper diagram)، تغییرات دو ماهه هدایت الکتریکی برای چشمه ها بررسی شده است. نمودارهای ترکیبی مختلف غلظت یون ها در مقابل غلظت کل یون های محلول و روابط نمایه های اشباع به منظور شناخت فرآیندهای هیدروژئوشیمی مورد تفسیر قرار گرفته است. به منظور تعیین تشابه ترکیب شیمیایی منابع آب زیرزمینی منطقه زیرآب، آنالیز آماری چند متغیره بر روی داده های هیدروشیمی در دو دوره تیر ماه و اسفند ماه انجام گرفته است.

## بحث

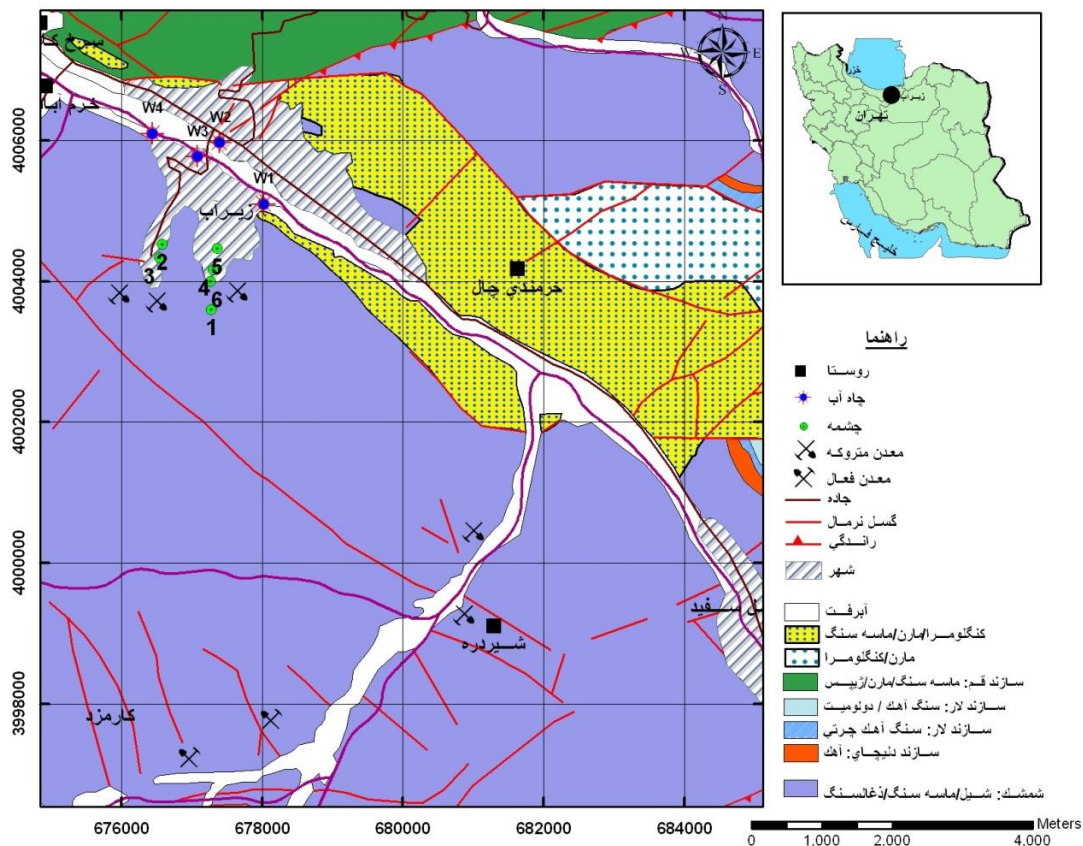
با استفاده از تعیین موقعیت داده های تیر ماه ۱۳۸۵ (فصل خشک) و اسفند ماه ۱۳۸۵ (فصل مرطوب) بر روی نمودار پایپر (شکل ۲) اقدام به تعیین رخساره های هیدروشیمیایی محدوده زیرآب گردیده است. قبل از پیاده نمودن داده ها بر روی نمودار پایپر اقدام به تصحیح و بازسازی داده ها گردید. رخساره هیدروشیمی بی کربناته کلسیک - منیزیک در آب های زیرزمینی منطقه غالب می باشد. به لحاظ مجاورت نمونه های آب تیر ماه ۱۳۸۵ بر روی نمودار پایپر مشخص می شود که چاه های آب در یک سیستم واقع می شوند. نمونه های آب چشمه استل کنار و مخزن مجاور پژوهشکده بر روی هم و نمونه های آب چشمه گوگردی و چشمه تونل ده دستگاه در مجاور هم قرار گرفته اند. نمونه های آب چشمه تونل پیش و چشمه کنج کلا نیز در مابین دو دسته اخیر واقع شده اند. غلظت کم سولفات نمونه های آب چشمه های محدوده پارک علمی - تحقیقاتی زیرآب به علت شرایط احیایی شدید سیستم آب زیرزمینی متأثر از لایه های ذغال سنگ رخ داده است. بر اساس نمودار پایپر مربوط به اسفند ماه ۱۳۸۵ مشخص می شود که چاه آب W3 در موقعیتی مجزا از چاه های دیگر زیرآب واقع شده است. این به علت افزایش نسبت یونی سدیم آب چاه مذکور می باشد. اگر رقیق شدگی آب های زیرزمینی در اثر تغذیه از بارندگی در نظر گرفته شود، در آن صورت می توان انتظار داشت که مقدار میانگین تمامی پارامترها از تیر تا آبان ۱۳۸۵ روند افزایشی داشته و سپس از دی ۱۳۸۵ تا اردیبهشت ماه ۱۳۸۶ روند کاهشی و سپس دوباره روند افزایشی داشته باشند. با توجه به پارامترهای آماری متشکله های شیمیایی نمونه های آب زیرزمینی محدوده زیرآب نمودارهای تغییرات دو ماهه هدایت الکتریکی و کلراید برای چشمه ها تهیه شده است (شکل ۳).

نمودار تغییرات هدایت الکتریکی ماهانه چشمه ها نمایانگر رخداد روند کاهشی - افزایشی در غلظت جامدات محلول به واسطه رقیق شدگی است. در این میان بیشترین تغییرات هدایت الکتریکی مربوط به چشمه گوگردی معدن و چشمه تونل پیش می باشد. هدایت الکتریکی چشمه تونل ده دستگاه تغییرات قابل ملاحظه ای ندارد و میزان آن در طی دوره نمونه برداری نسبتاً ثابت است. چشمه استل کنار و مخزن مجاور پژوهشکده دارای حداقل مقادیر هدایت الکتریکی می باشند. تغییرات زمانی غلظت کلراید نسبت به دیگر یون ها تفاوت دارد. افزایش غلظت یون پایدار کلراید در دوره مرطوب در نمونه های مختلف را می توان به تغذیه چشمه ها از لایه های ذغال سنگی ربط داد. از تیر ماه ۱۳۸۵ تا آبان ماه ۱۳۸۵ (دوره خشک) غلظت کلراید آب چشمه های تونل ده دستگاه و کنج کلا در میان نمونه ها حداکثر می باشد ولی در ابتدای فصل بارش غلظت کلراید آب چشمه گوگردی معدن شدیداً افزایش می یابد. غلظت کلراید آب چشمه گوگردی معدن در دوره مرطوب بیشترین مقدار را در میان چشمه ها دارد ولی در اسفند ۱۳۸۵ و اردیبهشت ۱۳۸۶ دوباره غلظت کلراید آب چشمه مذکور سریعاً کاهش می یابد. افزایش غلظت کلراید در دوره مرطوب برای چشمه های تونل ده دستگاه، کنج کلا، و تونل پیش روی می دهد که می تواند نمایانگر تغذیه آب چشمه های

محدوده پارک علمی - تحقیقاتی زیرآب نمایانگر آنست که انحلال کربنات های موجود در لایه های ماسه سنگی و کنگلومرایی سازند شمشک تاثیر مستقیم بر تکامل ژئوشیمیایی آب های زیرزمینی منطقه مورد مطالعه دارد. این می تواند نشانگر انحلال کلسیت و دولومیت موجود در لایه های ماسه سنگی و کنگلومرایی، زمان ماندگاری کم آب زیرزمینی، و عمق کم گردش آب زیرزمینی باشد. غلظت کلراید در مقابل TDI آب چشمه های منطقه مورد مطالعه پراکندگی بدون الگوی را نشان می دهد (شکل ۴) ولی افزایش ناهنجار غلظت کلراید در مقابل TDI برای بعضی از نمونه های چشمه گوگردی معدن و چشمه تونل ده دستگاه را می توان به تغذیه از لایه های ذغال سنگی سازند شمشک نسبت داد. عدم برابری غلظت های مولار کلر و سدیم آب چشمه تونل ده دستگاه و چشمه گوگردی معدن نشان دهنده وجود منشأهای متفاوت برای این دو یون می باشد. غلظت سدیم بیش از غلظت کلر نشان دهنده تبادل یونی معکوس، و غلظت کلر بیش از غلظت سدیم نشان دهنده تبادل یونی عادی می باشد (Alley, 1993). غلظت معادل کلراید در مقابل سدیم چشمه های استل کنار، تونل پیش، و کنیچ کلا نمایانگر تاثیر انحلال هالیت در افزایش غلظت این دو یون می باشد. فرآیند انحلال کلسیت در لایه های ماسه سنگی و کنگلومرایی بر روی تکامل هیدروژئوشیمیایی آب چشمه های کنیچ کلا، تونل پیش، تونل ده دستگاه، و گوگردی معدن موثر می باشد. چشمه استل کنار و مخزن مجاور پژوهشکده تا حدودی متأثر از انحلال دولومیت می باشند.

مذکور از طریق تونل ها و گالری های معدن و لایه های ذغال سنگی باشد. حداقل غلظت کلراید مربوط به چشمه استل کنار می باشد. چشمه استل کنار و مخزن مجاور پژوهشکده الگوی تریق در دوره مرطوب را نشان می دهند که مبین عدم تاثیر آب چشمه های مذکور از لایه های ذغال سنگی می باشد.

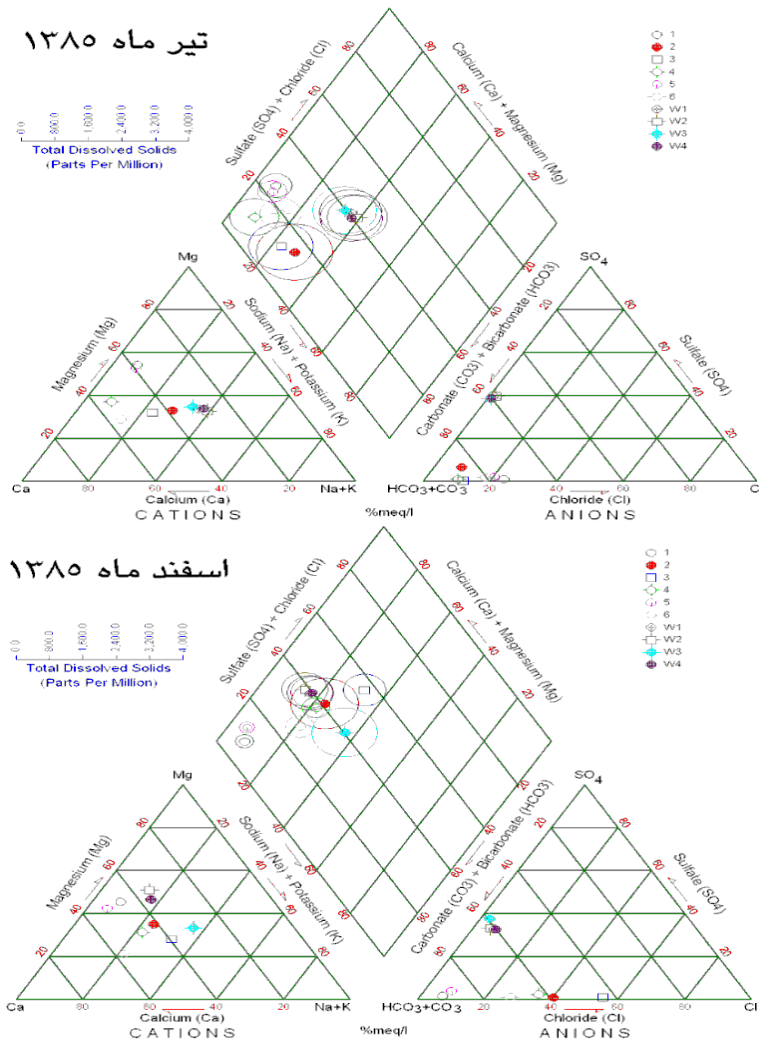
نمودارهای دو متغیره کل یون های محلول (TDI) در مقابل سایر یون های عمده برای منابع آبی مورد مطالعه در (شکل ۴) ارایه شده است. همچنین با توجه به پایدار بودن یون کلر و عدم شرکت آن در واکنش های شیمیایی، نمودار دو متغیره غلظت کلر در مقابل غلظت سدیم تهیه گردیده است (شکل ۴). نمودارهای ترکیبی نشان می دهد فرآیند انحلال کلسیت در چشمه های استل کنار و کنیچ کلا نسبت به دیگر چشمه ها تاثیر بیشتری بر روی افزایش TDI دارد. منشا کلسیت احتمالاً زون خاک و دانه ها و سیمان آهکی در لایه های کنگلومرایی و ماسه سنگی سازند شمشک می باشند. افزایش غلظت کلسیم در چشمه گوگردی معدن و چشمه تونل ده دستگاه بیش از مقدار مورد انتظار می باشد. تاثیر فرآیند انحلال دولومیت و کلسیت منیزیم دار ( از منشا لایه های ماسه سنگی سازند شمشک) بر روی تکامل هیدروژئوشیمیایی چشمه استل کنار و مخزن مجاور پژوهشکده مشهود می باشد. غلظت زیاد سدیم نسبت به TDI در تونل ده دستگاه، و چشمه گوگردی معدن را می توان به تاثیر از لایه های ذغال سنگی و با تبادل یونی نسبت داد. الگوی خطی افزایش بی کربنات با TDI در چشمه های



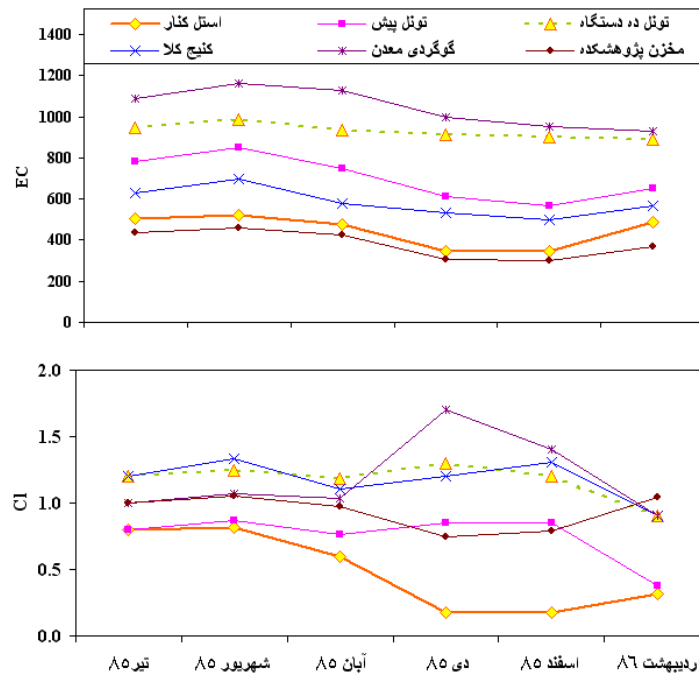
شکل ۱. موقعیت منابع آب منطقه مورد مطالعه بر روی نقشه زمین شناسی (۱: چشمه استل کنار، ۲: چشمه گوگردی معدن، ۳: چشمه تونل ده دستگاه، ۴: چشمه تونل پیش، ۵: مخزن پژوهشکده، ۶: چشمه کنیچ کلا، W1 تا W4 چاه های آب شرب)

جدول ۱. نتایج سنجش هیدروشیمی نمونه های آب زیرزمینی زیرآب در دو دوره تیر و اسفند ماه ۱۳۸۵ (هدایت الکتریکی برحسب میکرو موهس بر سانتی متر، یون های عمده بر حسب TDS، mg/l و Fe بر حسب mg/l) (۱: چشمه استل کنار، ۲: چشمه گوگردی معدن، ۳: چشمه تونل ده دستگاه، ۴: چشمه تونل بیش، ۵: مخزن مجاور پژوهشگاه، ۶: چشمه کنیج کلا W1 تا W4 چاه های آب و فاضلاب)

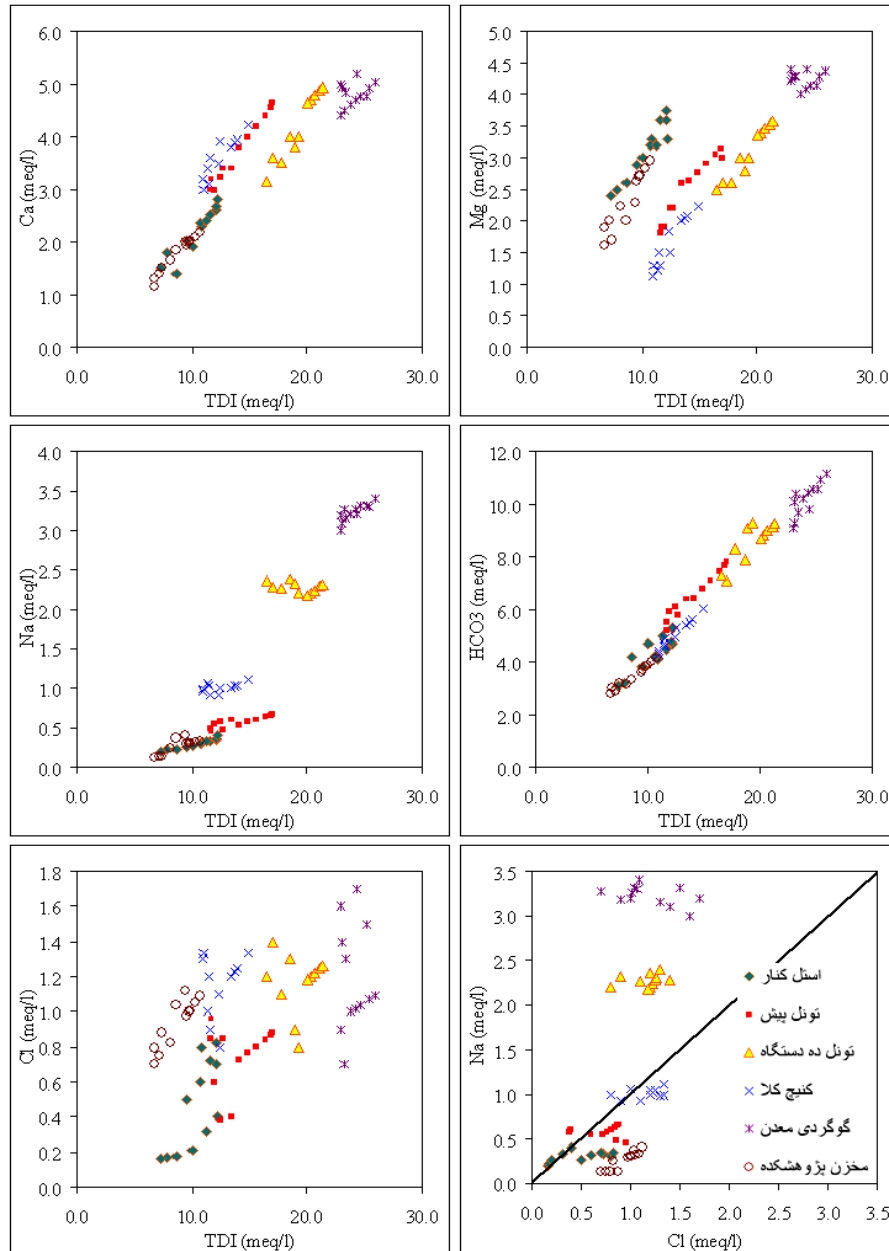
تیرماه ۱۳۸۵												
شماره	CATIONS (meq/l)									ANIONS (meq/l)		
	EC	PH	TDS	T	Ca	Mg	Na	K	Fe	HCO3	Cl	SO4
۱	۵۰۲	۶/۳۵	۲۳۵	۹	۲/۳	۳/۳	۰/۳	۰/۱۵	۰/۰۳	۴/۱	۱/۳	۰/۰۶
۲	۱۰۸۶	۶/۱۹	۵۱۰	۱۶	۴/۶	۴	۳/۲	۰/۲۲	۰/۱۵	۱۰/۲	۱	۰/۱۸
۳	۹۴۶	۶/۱۶	۴۴۵	۱۹	۴/۷	۳/۴	۲/۲	۰/۲۲	۰/۰۷	۸/۸	۱/۲	۰/۰۴
۴	۷۸۴	۶/۰۸	۳۶۸	۱۲/۵	۴/۲	۲/۹	۰/۶	۰/۰۴	۰/۲۴	۷/۱	۰/۸	۰/۰۹
۵	۴۳۷	۷/۰۳	۲۰۵	۲۲	۲	۲/۷	۰/۳	۰/۱	۰/۰۲	۳/۸	۱	۰/۱۹
۶	۶۲۷	۶/۹۵	۲۹۵	۱۲	۳/۸	۲	۱	۰/۰۴	۰/۰۶	۵/۴	۱/۲	۰/۰۳
W1	۱۱۰۰	۶/۹	۷۰۴	۱۲	۳/۱	۳/۵	۳/۶	۰/۱	۰/۰۹	۵/۹	۰/۱	۴
W2	۱۰۵۰	۶/۸	۶۷۲	۱۲/۵	۲/۸	۳/۳	۳/۷	۰/۲	۰/۰۷	۵/۷	۰/۲	۳/۹
W3	۹۸۵	۶/۸	۶۳۰	۱۲/۷	۳/۴	۳/۸	۳/۵	۰/۱۵	۰/۱۳	۶/۲	۰/۱	۴
W4	۱۰۰۱	۱/۷	۶۴۱	۱۳	۳	۳/۶	۳/۸	۰/۱۴	۰/۲۷	۶	۰/۱	۳/۹
اسفند ماه ۱۳۸۵												
شماره	CATIONS (meq/l)									ANIONS (meq/l)		
	EC	PH	TDS	T	Ca	Mg	Na	K	Fe	HCO3	Cl	SO4
۱	۳۴۷	۶/۲	۲۲۶	۱۰/۳	۱/۳	۱/۳	۰/۲	۰/۰۴	۱/۳۲	۲/۷	۰/۲	۰/۰۵
۲	۹۵۰	۶/۱۲	۶۱۸	۱۵/۶	۴/۹	۴/۲	۲/۶	۰/۲۱	۲/۱۹	۷	۴/۸	۰/۲۲
۳	۹۰۲	۶/۲۶	۵۸۶	۱۱/۲	۳/۲	۲/۳	۲/۴	۰/۲۲	۱/۴۸	۳/۴	۴/۳	۰/۰۹
۴	۵۶۸	۶/۴۶	۳۶۹	۱۱/۶	۲/۲	۱/۵	۰/۹	۰/۱۴	۱/۲۴	۳	۱/۷	۰/۱۲
۵	۲۹۸	۶/۸	۱۹۴	۶/۱	۱/۲	۱	۰/۱	۰/۰۴	۰/۰۱	۲/۱	۰/۲	۰/۲
۶	۴۹۶	۶/۰۱	۲۳۳	۹/۵	۲/۹	۱/۱	۱	۰/۱	۱/۲۰	۳/۴	۱/۳	۰/۰۶
W1	۷۶۷	۶/۹	۵۰۴	۱۱/۱	۳	۳/۹	۱/۳	۰/۱	۰/۰۴	۴/۶	۰/۵	۲/۵
W2	۶۲۶	۷/۲	۴۰۰	۱۰/۶	۲/۹	۴/۳	۱	۰/۲۱	۰/۰۳	۴/۶	۰/۴	۲/۵
W3	۹۰۶	۶/۸	۵۸۰	۱۱/۴	۳/۴	۳/۸	۴	۰/۰۷	۰/۰۸	۶/۳	۰/۳	۴
W4	۷۰۸	۶/۹	۴۰۷	۱۱/۱	۲/۷	۵/۳	۱/۲	۰/۰۸	۰/۱۲	۴/۲	۰/۵	۲/۳



شکل ۲. نمودار پایپر نمونه های آب زیرزمینی زیرآب در دو دوره تیر ماه و اسفند ماه ۱۳۸۵ (۱: چشمه استل کنار، ۲: چشمه گوگردی معدن، ۳: چشمه تونل ده دستگاه، ۴: چشمه تونل پیش، ۵: مخزن مجاور پژوهشکده، ۶: چشمه کنیج کلا، W1 تا W4 چاه های آب شرب)



شکل ۳. نمودار تغییرات زمانی هدایت الکتریکی (بر حسب میکروموس بر سانتی متر) و کلراید (بر حسب میلی اکی والان بر لیتر) منابع آبی پارک علمی - تحقیقاتی دانشگاه شهید بهشتی - زیرآب



شکل ۴. نمودارهای ترکیبی منابع آبی پارک علمی - تحقیقاتی زیرآب

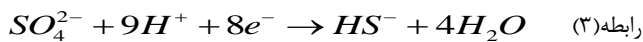
در (شکل ۶) اکثر نمونه ها در زیر خط تعادل بین (Ca+Mg) در مقابل  $HCO_3$  قرار می گیرند که نشان می دهد انحلال کربنات ها تنها منشا موثر بر هیدروشیمی آب های زیرزمینی منطقه مورد مطالعه نیست و می بایست منشا دیگری برای افزایش بی کربنات (احتمالا انحلال  $CO_2$  در زون خاک و یا کربنات سدیم موجود در لایه های ماسه سنگی شمشک) وجود داشته باشد. چشمه کنیج کلا در تمام سال و چاه های W1، W2، و W4 در دوره مرطوب در مجاورت خط ۱:۱ انحلال کربناته واقع می شوند. چاه های آب شرب زیرآب در دوره خشک کمی غلظت کلسیم و منیزیم مازاد بر تعادل کربناته دارند. در نمودار Ca+Mg در مقابل  $HCO_3+SO_4$  (شکل ۶) تمامی نمونه های آب زیرزمینی منطقه مورد مطالعه در زیر خط ۱:۱ قرار گرفته اند. قرار گیری چاه های آب شرب زیرآب در زیر خط ۱:۱ نمایانگر آن است که انحلال سنگ های حاوی سولفات نیز علاوه بر انحلال کربنات ها در تکامل هیدروشیمی آب چاه ها موثر است.

نمودارهای نسبت کاتیون ها به کلراید در مقابل غلظت کل جامدات محلول (TDS) که نشان دهنده نقش فرآیندهای هوازدگی، رسوب کانی ها، و تبادل کاتیونی بر شیمی آب زیرزمینی می باشند (Currell and Cartwright, 2011) در (شکل ۵) نشان داده شده است. نمونه های آب چاه های زیرآب متأثر از هوازدگی سنگ ها می باشند. چشمه استل کنار در دوره های خشک تا حدی واکنش آب / سنگ را نشان می دهد. هیدروشیمی بقیه نمونه ها بیشتر متأثر از ترقیق در دوره مرطوب و افزایش غلظت در دوره خشک می باشند. در نمودار Ca/Cl در مقابل TDS هیچ کدام از نمونه ها تبادل کاتیونی یا رسوب مواد کانی را مشخص نمی نمایند. منشا کلسیم و منیزیم در آب زیرزمینی منطقه مورد مطالعه را می توان از نسبت Ca+Mg/ $HCO_3$  تعیین نمود. فرآیند انحلال کربناته به صورت زیر می باشد:

رابطه (۱)



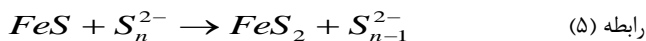
ذغال سنگ زیرآب و با گذشت زمان، شرایط احیایی شدید بر محیط حاکم شده و تجزیه سولفات ها تشدید گردیده است (Langmuir, 1997):



در pH کمتر از ۷/۵ و با افزایش درجه احیایی محیط، HS به H<sub>2</sub>S محلول در سیستم آب زیرزمینی تبدیل شده و با آزادسازی آن، باعث بوی گوگردی چشمه های منطقه (همانند چشمه گوگردی معدن و تونل ده دستگاه) شده است. غلظت کم آهن نمونه های آب زیرزمینی پارک علمی - تحقیقاتی دانشگاه شهید بهشتی (جدول ۱) را می توان با واکنش رسوبگذاری مجدد پیریت تبیین نمود:



که با ادامه سکانس سولفید آهن به صورت پیریت (در pH بیشتر از ۶) یا مارکازیت (در pH کمتر از ۵) رسوب می نماید:



به طور خلاصه می توان بیان نمود که شرایط احیایی شدید حاکم بر سیستم آب زیرزمینی، در معدن متروکه ذغال سنگ زیرآب با غلظت کم سولفات و آهن و بوی شدید سولفید هیدروژن مشخص می شوند. نمایه های اشباع کلسیت (Sic) و دولومیت (Sid) نمونه های آب منطقه مورد مطالعه با استفاده از کد PHREEQC (Patkhurst and Appelo, 1999) محاسبه گردیده است. تفسیر روابط اشباع کلسیت و دولومیت نمونه های آب زیرزمینی پارک علمی - تحقیقاتی زیرآب با در نظر گرفتن انحلال کانی های کربناته در لایه های ماسه سنگی و کنگلومرای شمشک انجام شده است. نمودار Sic در مقابل Sid نمونه های منطقه مورد مطالعه در تیر ماه ۱۳۸۵ (شکل ۹) نشان دهنده رخداد انحلال کلسیت منیزیم دار برای اکثر نمونه های آب منطقه زیرآب می باشد. در نمودار دو متغیره Sid-Sic، نمونه های آب مخزن پژوهشکده، چشمه گوگردی معدن و تونل ده دستگاه در بالا و روی خط ۱:۱ قرار می گیرند. این نشان دهنده انحلال کلسیت غالب برای نمونه های مذکور می باشد. این دسته نسبت به کلسیت و دولومیت در حالت فوق اشباع قرار دارند. نمونه های آب چشمه تونل پیش، چشمه استل کنار و چاه W4 در حالت تعادل نسبت به هر دو کانی کلسیت و دولومیت قرار دارند. نمونه های آب چاه W1 و W2 نسبت به هر دو کانی کربناته در حالت تحت اشباع قرار دارند ولی نمایه اشباع کلسیت آنها بیش از نمایه اشباع دولومیت می باشد. در نمودار Sic در مقابل Sid نمونه های منطقه مورد مطالعه در اسفند ماه ۱۳۸۵ (شکل ۹) تمامی آب ها نسبت به کربنات ها در حالت تحت اشباع قرار دارند و همواره نمایه اشباع کلسیت آنها بیش از نمایه اشباع دولومیت می باشد. انحلال کلسیت و دولومیت مهمترین فرآیند در تولید آب نوع بی کربناته کلسیک (منیزیک) در منطقه زیرآب می باشد. پدیده اختلاط دو آب می تواند هم به فوق اشباع شدن و هم به تحت اشباع شدن مخلوط آنها منجر گردد. اختلاط آلاینده ها با آب زیرزمینی بر روی قابلیت های انحلال کانی های کربناته تاثیر گذار می باشد. آب های آلوده معدن ذغال سنگ منطقه زیرآب TDS نسبتاً زیادی (شامل کلسیم) دارد. وقتی که آب زیرزمینی به وسیله این آب ها آلوده گردید، غلظت کلسیم و فشار جزئی CO<sub>2</sub> مخلوط افزایش می یابد. در نتیجه افزایش فشار جزئی CO<sub>2</sub> آب زیرزمینی، که عموماً اثر مهم تری می باشد، قابلیت انحلال کلسیت و دولومیت افزایش می یابد. در مناطق حاوی آب نوع کلسیک، همانطور که به وسیله نسبت های مولار Ca/Mg زیاد و Sic > Sid مشخص می گردد، انحلال کلسیت بیشتر از انحلال دولومیت می باشد. اگر چه نسبت های مولار Ca/Mg کمتر و مقادیر Sid زیادتر در آب نوع کلسیک - منیزیک ممکن است از کاهش در غلظت

با بررسی نمودارهای Na در مقابل Cl و Na در مقابل TDI (شکل ۴) و نمودارهای Ca+Mg در مقابل HCO<sub>3</sub> و HCO<sub>3</sub>+SO<sub>4</sub> (شکل ۶) مشخص می شود که مزاد بی کربنات آب زیرزمینی منطقه مورد مطالعه می تواند در ارتباط با سدیم باشد. بر این اساس نمودارهای Ca، Mg، و Na در مقابل HCO<sub>3</sub> و نمودار Na-Cl در مقابل HCO<sub>3</sub>-(Ca+Mg) تهیه گردید (شکل ۷). روند افزایش Ca با HCO<sub>3</sub> تقریباً خطی می باشد که بیانگر آنست انحلال کربنات ها باعث افزایش غلظت کلسیم آب زیرزمینی شده است. چاه های آب شرب زیرآب، چشمه استل کنار، و چشمه تونل ده دستگاه در غلظت بی کربنات کمتر از شش میلی اکی والان بر لیتر، مزاد غلظت منیزیم را نشان می دهند که بیانگر منشا دیگری علاوه بر دولومیت برای منیزیم (احتمالاً کانی های فرومنیزیم آذرین در ماسه سنگ) می باشد. در نمودار Na در مقابل HCO<sub>3</sub> چهار گروه قابل تشخیص می باشند. گروه اول روند خطی افزایش کند سدیم در مقابل بی کربنات را دارند.

گروه دوم شامل چشمه کنیج کلا و چاه های آب شرب در دوره مرطوب (به جز W3) می باشند که در غلظت بی کربنات چهار تا شش میلی اکی والان بر لیتر، افزایش در مقدار سدیم دارند. چاه های زیرآب در دوره خشک و چاه W3 در هر دو دوره در غلظت بی کربنات حدود شش تا هفت میلی اکی والان بر لیتر، افزایش شدید غلظت سدیم معادل چهار میلی اکی والان نشان می دهند. گروه چهارم شامل چشمه های گوگردی معدن و تونل ده دستگاه هستند که افزایش غلظت سدیم با بی کربنات را نشان می دهند.

جهت شناسایی دقیق تر رابطه سدیم با بی کربنات نمودار Na-Cl در مقابل HCO<sub>3</sub>-(Ca+Mg) تهیه گردید. در نمودار مذکور (شکل ۷) چاه های آب شرب زیرآب در دوره خشک و چاه W3 در هر دو دوره دارای منشا سدیم مجزا از بی-کربنات می باشند. چاه های W1، W2، و W4 در دوره مرطوب غلظت بی کربنات مزاد بر سدیم دارند که احتمالاً انحلال CO<sub>2</sub> در زون خاک باعث افزایش بی کربنات شده است. آب چشمه های گوگردی معدن و تونل ده دستگاه به علت تاثیر از لایه های ذغال سنگی، غلظت کلراید بیش از سدیم دارند. بر این اساس گروه چهار در نمودار Na در مقابل HCO<sub>3</sub> را می توان به آلودگی از معدن متروکه ذغال سنگ نسبت داد. چشمه های کنیج کلا، تونل پیش، و مخزن پژوهشکده حول مرکز نمودار قرار می گیرند و بیانگر انحلال غالب کربناته هستند. چشمه استل کنار مزاد بی کربنات را در تعادل کلراید و سدیم دارا می باشد که احتمالاً بیانگر انحلال CO<sub>2</sub> در زون خاک با آب نفوذی، به ویژه در دوره مرطوب، می باشد.

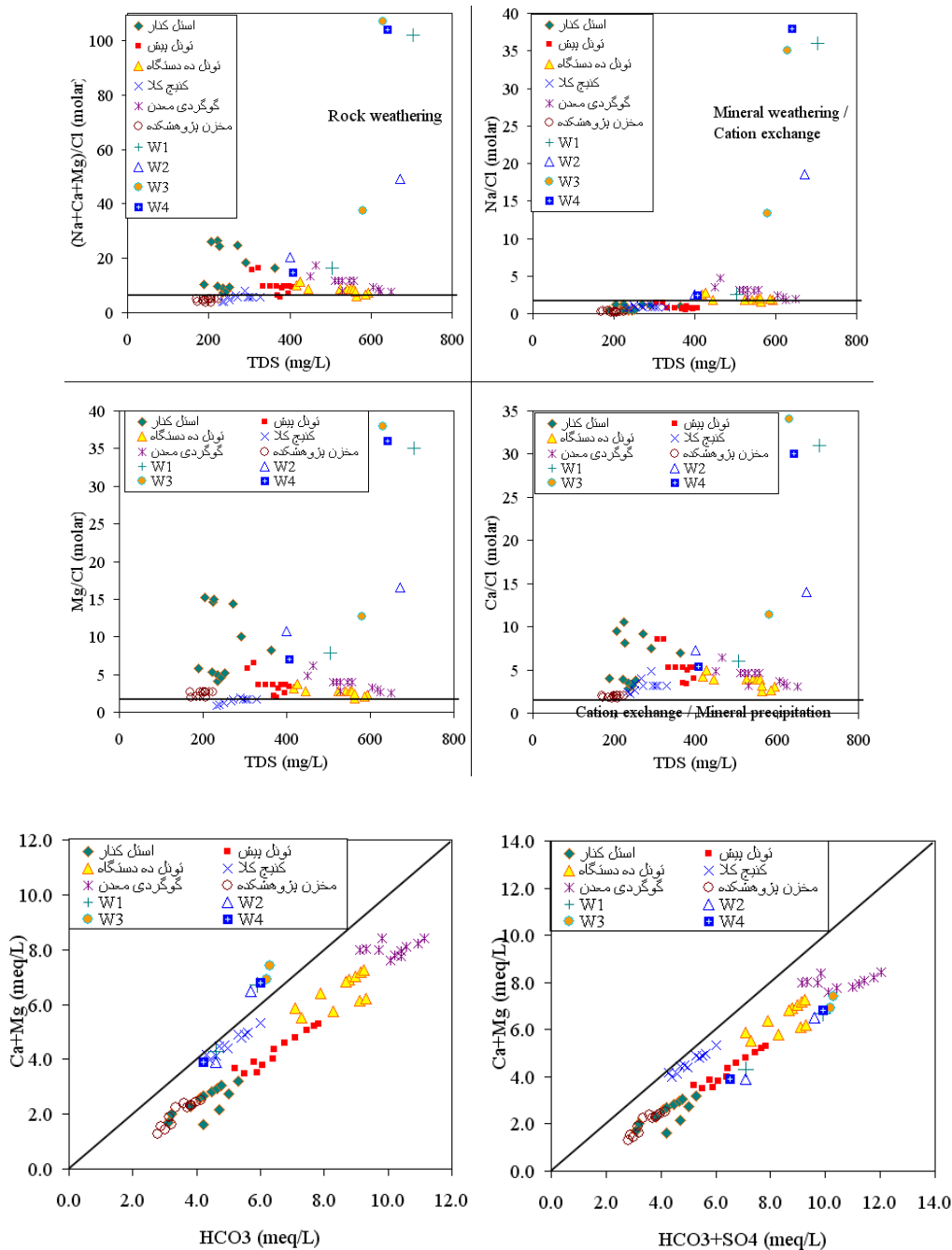
بر طبق نمودار گیبس (Gibbs diagram) نمونه های آب پارک علمی - تحقیقاتی دانشگاه شهید بهشتی (شکل ۸) واکنش های آب / سنگ نقش مهمی بر شیمی آب زیرزمینی منطقه دارند. فرآیند استخراج ذغال سنگ، آبخوان منطقه را در ارتباط مستقیم با لایه های ذغال سنگی غنی از گوگرد قرار داده است. در حالت کلی می بایست مزاد کلسیم و منیزیم نسبت به بی کربنات توسط سولفات موازنه گردد ولی به علت شرایط احیایی شدید و خارج شدن سولفات از سیستم آبخوان، کلسیم و منیزیم نسبت به بی کربنات کمتر می باشند. اکسیداسیون آهن در کانی پیریت (FeS<sub>2</sub>) همراه با لایه های ذغال سنگ به صورت زیر است (Qiao et al., 2010):



در طی شرایط فعال معدن، انحلال کانی های سولفیدی همراه با ذغال سنگ و در نتیجه در معرض قرار گرفتن این کانی ها در مقابل اکسیژن و آب، تشدید می یابد. در نتیجه معدن کاری و زهکشی تونل های ذغال سنگ، غلظت متشکله های شیمی آب زیرزمینی با افزایش سولفات تغییر می یابد. با متروک شدن معادن

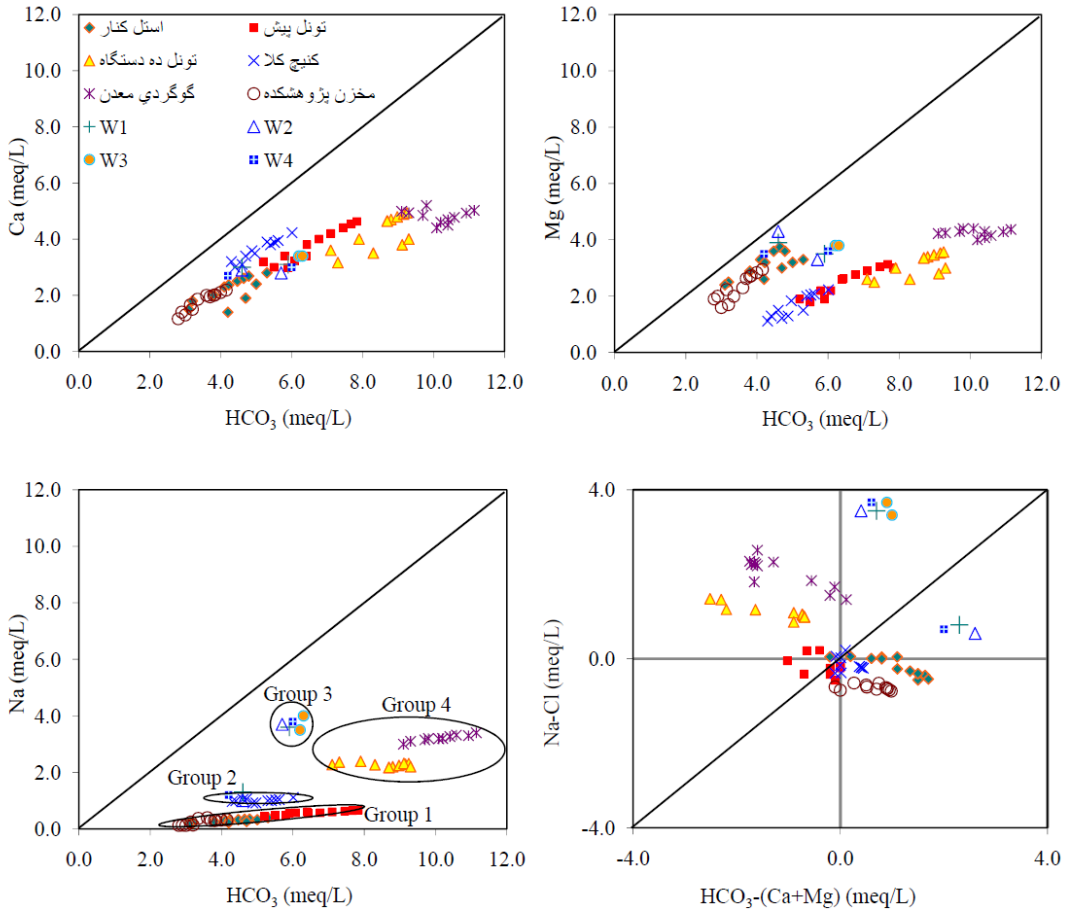
کلسیم (رسوب کلسیت) ناشی شده باشد ولی غلظت های منیزیم زیادتر، افزایش انحلال دولومیت در آب نوع کلسیک - منیزیک را نشان می دهد. به منظور تعیین تشابه ترکیب شیمیایی منابع آب زیرزمینی منطقه زیرآب، آنالیز آماری چند متغیره بر روی داده های هیدروشیمی در دو دوره تیر ماه و اسفند ماه ۱۳۸۵ انجام گرفته است. داده های هیدروشیمی پس از استاندارد شدن، به روش ارتباطی Ward و با اندازه گیری فاصله Euclidean مورد خوشه بندی واقع گردیدند. نمودارهای دندریتی مربوط به خوشه سازی نمونه ها در (شکل ۱۰) نشان داده شده است. در تیر ماه ۱۳۸۵ چشمه های استل کنار و مخزن مجاور پژوهشکده در خوشه ۱، چشمه تونل پیش و چشمه کلا در خوشه ۲، چشمه ۲، چشمه گوگردی معدن و چشمه تونل ده دستگانه در خوشه ۳، و چاه های آب زیرآب در خوشه ۴ جای می گیرند. حداکثر فاصله بین مرکزیت خوشه ها مربوط به خوشه های ۱ و ۲ می باشد. در اسفند ماه ۱۳۸۵ چشمه های ۱ و ۳ دارای کمترین فاصله بین مرکزیت ها برابر ۱۸۴ می باشند.

شکل ۵. نمودارهای نسبت کاتیونی به کلراید در مقابل TDS منابع آبی پارک علمی - تحقیقاتی زیرآب

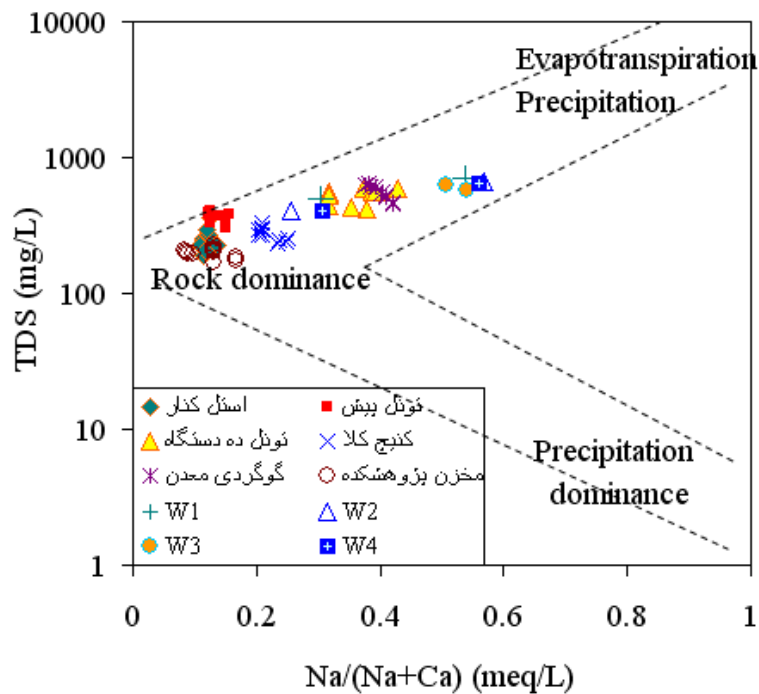


شکل ۶. نمودارهای Ca+Mg در مقابل HCO<sub>3</sub> و HCO<sub>3</sub>+SO<sub>4</sub> منابع آبی پارک علمی - تحقیقاتی زیرآب

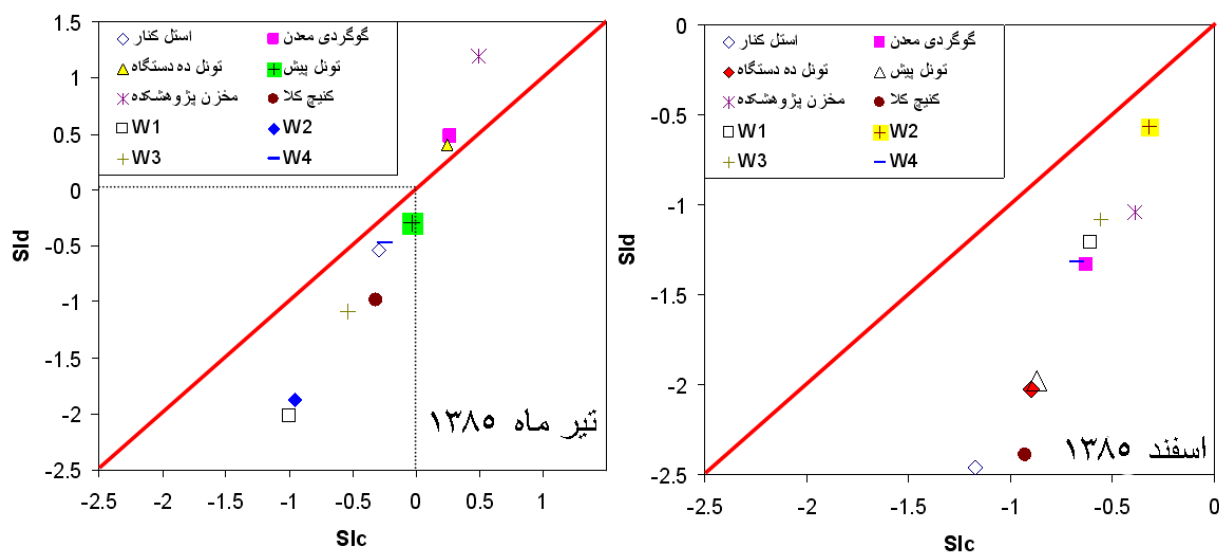




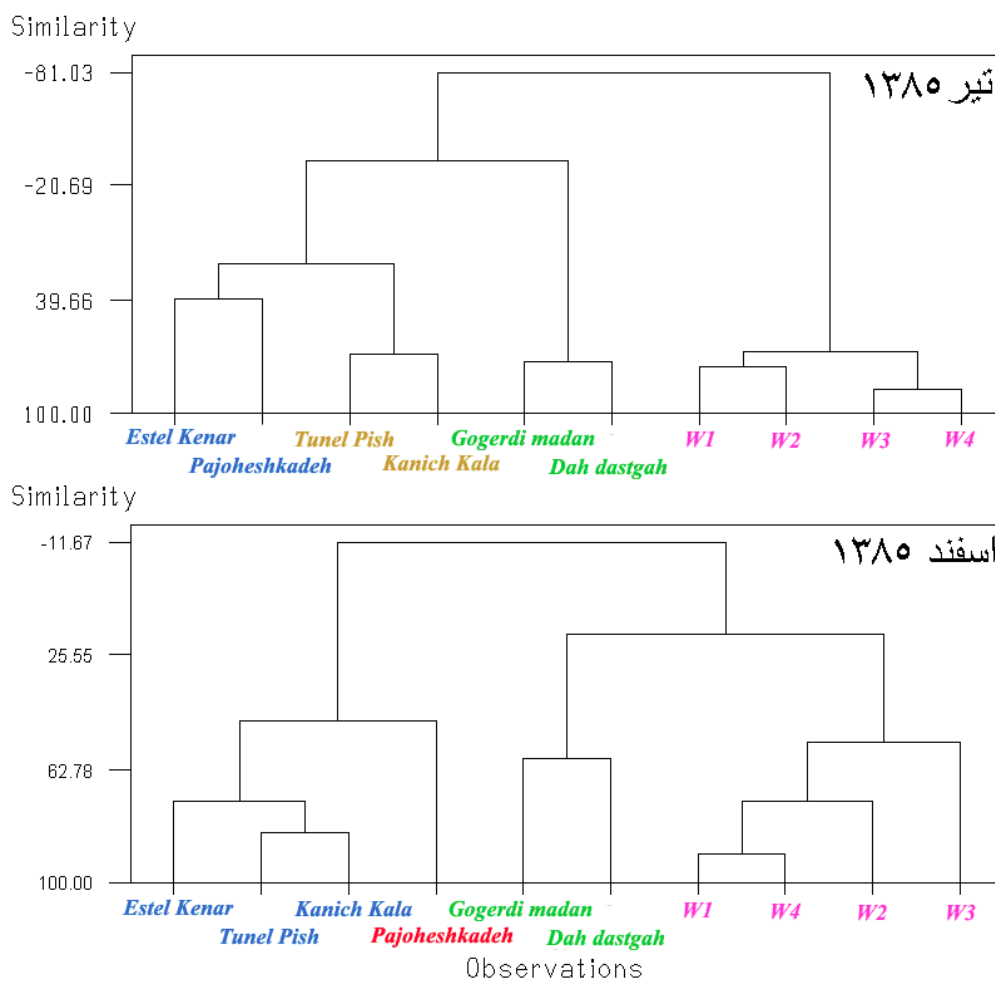
شکل ۷. نمودارهای غلظت کاتیون ها در مقابل بی کربنات منابع آبی پارک علمی - تحقیقاتی زیرآب



شکل ۸. نمودار گیبس منابع آبی پارک علمی - تحقیقاتی زیرآب



شکل ۹. نمودار در مقابل SId نمونه های آب منطقه زیرآب در تیر و اسفند ماه ۱۳۸۵



شکل ۱۰. نمودار دندریتی حاصل از تحلیل خوشه ای سلسله مراتبی نمونه های زیرآب در تیر و اسفند ماه ۱۳۸۵

## نتیجه گیری

رخساره هیدروشیمی بی کربناته کلسیک - منیزیک در آب های زیرزمینی پارک علمی - تحقیقاتی دانشگاه شهید بهشتی - زیرآب غالب می باشد. انحلال کانی های کربناته موجود در لایه های ماسه سنگی و کنگلومرایی سازند شمشک، منشا اصلی کلسیم، منیزیم، و بی کربنات آب های زیرزمینی منطقه مورد مطالعه می باشد. نمودار تغییرات هدایت الکتریکی ماهانه چشمه ها نمایانگر رخداد روند کاهشی - افزایشی در غلظت جامدات محلول به علت ترقیق می باشد. در این میان بیشترین تغییرات هدایت الکتریکی مربوط به چشمه گوگردی معدن و چشمه تونل پیش می باشد. تغییرات زمانی غلظت کلراید نسبت به دیگر یون ها تفاوت دارد. افزایش غلظت یون پایدار کلراید در دوره مرطوب به نمونه های مختلف را می توان به تغذیه چشمه ها از لایه های ذغال سنگی ربط داد. افزایش غلظت کلراید در دوره مرطوب برای چشمه های تونل ده دستگاه، کنیچ کلا، و تونل پیش روی می دهد که می تواند نمایانگر تغذیه آب چشمه های مذکور از طریق تونل ها و گالری های معدن و لایه های ذغال سنگی باشد. شرایط احیای شدید محیط آب زیرزمینی در تماس با لایه های ذغال سنگی باعث کاهش شدید غلظت سولفات و گوگردی شدن آب چشمه های منطقه شده است. حداقل غلظت کلراید مربوط به چشمه استل کنار می باشد. چشمه استل کنار و مخزن مجاور پژوهشکده الگوی ترقیق در دوره مرطوب را نشان می دهند که مبین عدم تاثیر آب چشمه های مذکور از لایه های ذغال سنگی می باشد. غلظت زیاد سدیم و کلراید نسبت به TDI در تونل ده دستگاه و چشمه گوگردی معدن را می توان به تغذیه از لایه های ذغال سنگی سازند شمشک مربوط دانست. الگوی خطی افزایش بی کربنات

با TDI در چشمه های محدوده پارک علمی - تحقیقاتی نمایانگر آنست که انحلال کربنات ها تاثیر مستقیم بر تکامل ژئوشیمیایی آب های زیرزمینی منطقه مورد مطالعه دارد. انحلال کربنات ها تنها منشا موثر بر هیدروشیمی آب های زیرزمینی منطقه مورد مطالعه نیست و می بایست منشا دیگری برای افزایش بی کربنات (احتمالاً انحلال CO<sub>2</sub> در زون خاک و یا کربنات سدیم موجود در لایه های ماسه سنگی شمشک) وجود داشته باشد.

آب های آلوده معدن ذغال سنگ منطقه زیرآب TDS نسبتاً زیادی (شامل کلسیم) دارد. وقتی که آب زیرزمینی به وسیله این آب ها آلوده گردید، غلظت کلسیم و فشار جزئی CO<sub>2</sub> مخلوط افزایش می یابد. در نتیجه افزایش فشار جزئی CO<sub>2</sub> آب زیرزمینی، که عموماً اثر مهم تری می باشد، قابلیت انحلال کلسیت و دولومیت افزایش می یابد. در منطقه زیرآب، آب نفوذی دارای غلظت های قابل ملاحظه CO<sub>2</sub>، در درزه و شکاف های لایه های ماسه سنگی و کنگلومرایی سازند شمشک که محتوی هر دو کانی کلسیت و دولومیت می باشد، حرکت نموده و هر دو کانی را حل می نماید. تحلیل آماری خوشه ای مشخص ساخته است که چاه های آب شرب زیرآب تاثیر چندانی از لایه های ذغال سنگی شمشک ندارند و چشمه گوگردی معدن و چشمه تونل ده دستگاه به واسطه شرایط احیایی شدید وضعیت متفاوتی را نسبت به سایر منابع آب زیرزمینی پارک علمی - تحقیقاتی دارد. به طور کلی می توان بیان نمود که شرایط احیایی شدید حاکم بر سیستم آب زیرزمینی، در معدن متروکه ذغال سنگ زیرآب با غلظت کم سولفات و آهن و بوی شدید سولفید هیدروژن مشخص می شوند.

## منابع

- شرکت ذغال سنگ البرز مرکزی، ۱۳۶۵، مطالعات زمین شناسی و آبشناسی مناطق ذغال سنگی آلاشت، مجتمع ذغال سنگ البرز مرکزی.
- Alley, W. M., 1993, Regional Ground-Water Quality, Van Nostrand Reinhold, New York.
- Aynew, T., Fikre. S., Wisotzky. F., Demlie. M., Wohnlich. S. 2009, Hierarchical cluster analysis of hydrochemical data as a tool for assessing the evolution and dynamics of groundwater across the Ethiopian rift, International Journal of Physical Sciences, Vol:4, No:2, p:76-90.
- Bates. B. L., McIntosh. J.C., Lohse. K.A., Brooks. P.D. 2011, Influence of groundwater flowpaths, residence times and nutrients on the extent of microbial methanogenesis in coal beds: Powder River Basin, USA, Chemical Geology, Vol:284, No:1-2, p:45-61.
- Belkhiri. L., Boudoukha. A., Mouni. L., 2011, A multivariate statistical analysis of groundwater chemistry data, Int. J. Environ. Res., Vol:5, No:2, p:537-544.
- Currell. M.J., Cartwright. I., 2011, Major-ion chemistry,  $\delta^{13}C$  and  $87Sr/86Sr$  as indicators of hydrochemical evolution and sources of salinity in groundwater in the Yuncheng Basin, China, Hydrogeology Journal, Vol:19, p:835-850.
- Kim. J.H., Kim. R.H., Lee. J.H., Cheong. T.J., Yum. B.W., Chang. H.W., 2005, Multivariate statistical analysis to identify the major factors governing groundwater quality in the coastal area of Kimje, South Korea, Hydrological Processes, Vol:19, No:6, p:1261-1276.
- Kinnon. E.C.P., Golding. S.D., Boreham. C.J., Baublys. K.A., Esterle. J.S., 2010, Stable isotope and water quality analysis of coal bed methane production waters and gases from the Bowen Basin, Australia, International Journal of Coal Geology, Vol:82, No:3-4, p:219-231.
- Langmuir. D., 1997, Aqueous Environmental Geochemistry, Prentice Hall, New Jersey.
- Liu. S.Q., Li. J.G., Mei. M., Dong. D.L., 2007, Groundwater pollution from underground coal gasification, Journal of China University of Mining and Technology, Vol:17, No:4, p:467-472.
- Meng. S.X., Maynard. J.B., 2001, Use of statistical analysis to formulate conceptual models of geochemical behavior: water chemical data from Butucatu aquifer in Sao Paulo State, Brazil, Journal of Hydrology, Vol:250, p:78-97.
- Nwankwoala. H.O., Udom. G.J., 2011, Hydrochemical facies and ionic ratios of groundwater in Port arcourt, southern Nigeria, Research Journal of Chemical Sciences, Vol:1, No:3, p:87-101.
- Parkhurst. D.L., Appelo. C.A.J., 1999, User's guide to PHREEQC (Version2) - A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations, U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 99-4259, 310.

- Qiao. X., Li. G., Li. M., Zhou. J., Du. J., Du. C., Sun. Z., 2010, Influence of coal mining on regional karst groundwater system: a case study in West Mountain area of Taiyuan City, northern China, Environ Earth Sci., DOI 10.1007/s12665-010-0586-3.
- Peiyue. L., Hui. Q., Jianhua. W.U., 2011, Hydrochemical characteristics and evolution laws of drinking groundwater in Pengyang County, Ningxia, northwest China, E-Journal of Chemistry, Vol:8, No:2, p:565-575.
- Reghunath. R., Murthy. T.R.S., Raghavan. B.R., 2002, The utility of multivariate statistical techniques in hydrogeochemical studies: an example from Karnataka, India, Water Research, VCol:36, No:10, p:2437-2442.
- Suk. H.J., Lee. K.K., 1999, Characterization of a ground water hydrochemical system through multivariate analysis: clustering into ground water zones, Ground Water, Vol:37, No:3, p:358-366.
- Van Voast. W.A., 2003, Geochemical signature of formation waters associated with coalbed methane, AAPG Bulletin, Vol:87, No:4, p:667-676.