



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

กระบวนการทางอุทกธรณีเคมีในปฏิสัมพันธ์ของน้ำบาดาลและ  
น้ำผิวดินระหว่างแม่น้ำสองสาย

**Hydrogeochemical Processes in Groundwater and Surface–Water  
Interactions between Two Rivers**

โดย รองศาสตราจารย์ ดร.กิจการ พรหมมา

มิถุนายน 2554

สัญญาเลขที่ RMU5080056

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

กระบวนการทางอุทกธรณีเคมีในปฏิสัมพันธ์ของน้ำบาดาลและ  
น้ำผิวดินระหว่างแม่น้ำสองสาย

**Hydrogeochemical Processes in Groundwater and Surface–Water  
Interactions between Two Rivers**

รองศาสตราจารย์ ดร.กิจการ พรหมมา มหาวิทยาลัยนเรศวร

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษาและสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ. และ สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)



**Title** Hydrogeochemical Processes in Groundwater and Surface–Water Interactions between Two Rivers

**Author** Associate Professor Kitchakarn Promma, Ph.D.

**Type** Final Report, Naresuan University, 2011

### **Abstract**

A confined alluvial aquifer between two rivers shows interesting redox processes as a result of dynamic groundwater and surface–water interactions. River bank infiltration and exfiltration may exhibit a sequence of redox reactions. This hypothesis was examined and confirmed at a study site located between Nan and Yom Rivers in Phitsanulok, Thailand, by analyzing concentrations of redox species and reactions as a function of distance from rivers. Results show that the groundwater–surface water interactions were dynamic and were changed seasonally. Transition areas were isolated from the river water. Obvious indicators of the changes in redox conditions included temperature, dissolved oxygen, and redox potential. Organic matter degradation was dominant in the river bank infiltration. The  $O_2$  respiration and  $SO_4^{2-}$  reduction occurred in a short distance from the groundwater and surface water interface. The reduction of Fe– and Mn–hydroxides was a major source of dissolved  $Fe^{2+}$  and  $Mn^{2+}$  in transition areas. Carbonate dissolution–precipitation reactions also controlled concentrations of  $Mn^{2+}$ . Most hydrogeochemical characteristics in the aquifer was fairly stable in 3 years except the water near the groundwater–surface water interface that changed rapidly as the river water interacted with the groundwater.

## บทสรุปย่อสำหรับผู้บริหาร

### 1. รายละเอียดเกี่ยวกับโครงการวิจัย

**1.1 ชื่อเรื่อง** กระบวนการทางอุทกธรณีเคมีในปฏิสัมพันธ์ของน้ำบาดาลและน้ำผิวดินระหว่างแม่น้ำสองสาย

Hydrogeochemical Processes in Groundwater and Surface–Water Interactions between Two Rivers

**1.2 ชื่อคณะผู้วิจัย** รองศาสตราจารย์ ดร.กิจการ พรหมมา

ภาควิชาทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม

คณะเกษตรศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร

อำเภอเมือง จังหวัดพิษณุโลก 65000 โทรศัพท์ 055–962732

### 1.3 งบประมาณและระยะเวลาทำวิจัย

ได้รับงบประมาณสนับสนุนจากสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษาและสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย ประจำปีงบประมาณ 2550–2553 งบประมาณที่ได้รับ 1,200,000 บาท ระยะเวลาทำการวิจัย 3 ปี ตั้งแต่ 25 มิถุนายน 2550 ถึง 24 มิถุนายน 2553 โดยขยายเวลาต่อ 1 ปี ถึง 24 มิถุนายน 2554

### 2. ความสำคัญและที่มาของปัญหาการวิจัย

การศึกษาเกี่ยวกับปฏิสัมพันธ์ระหว่างน้ำบาดาลและน้ำผิวดินเป็นอนาคตของการวิจัยในสาขาวิชาอุทกธรณีวิทยา เริ่มมีการศึกษามาตั้งแต่ช่วงปี ค.ศ. 1960–1970 เนื่องจากปัญหาเรื่องฝนกรดและการเกิด eutrophication ต่อมาพัฒนาขึ้นอย่างรวดเร็วและมีจำนวนมากในช่วงปี ค.ศ. 1990–2000 เมื่อเร็ว ๆ นี้ ความสนใจมุ่งไปที่บริเวณใกล้กับรอยต่อระหว่างน้ำบาดาลและน้ำผิวดิน งานวิจัยในอดีตนั้นเน้นการศึกษาปฏิสัมพันธ์ที่รอยต่อด้านเดียวกับทะเลสาบหรือพื้นที่ชุ่มน้ำและแม่น้ำสายเดี่ยว ปฏิสัมพันธ์ระหว่างแม่น้ำสองสายยังไม่เคยมีผู้ใดศึกษา จนกระทั่ง Promma et al. (2007) เป็นคณะวิจัยกลุ่มแรกที่เสนอทฤษฎีใหม่ซึ่งเรียกว่า “สมมติฐานพลวัตการไหลของน้ำบาดาลระหว่างแม่น้ำสองสาย” (hypothesis of groundwater flow dynamics between two rivers) โดยมีหลักฐานการค้นพบในพื้นที่ศึกษาที่จังหวัดพิษณุโลก กล่าวคือ แม่น้ำสองสายคือแม่น้ำยมและน่านได้กักตุนน้ำลงไปในชั้นน้ำมีแรงดันเป็นบางส่วน และการเปลี่ยนแปลงตามฤดูกาลของระดับน้ำในแม่น้ำทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของระบบการไหลของน้ำบาดาล เพื่อต่อยอดความรู้ดังกล่าวจึงได้ศึกษากระบวนการอุทกธรณีเคมีข้ามชั้นน้ำและใกล้กับรอยต่อระหว่างน้ำบาดาลและน้ำผิวดินเพิ่มเติม การศึกษานี้ไม่เพียงแต่ต่อยอดองค์ความรู้เกี่ยวกับความรู้พื้นฐานด้านปฏิสัมพันธ์ระหว่างน้ำบาดาลและน้ำผิวดินและแหล่งที่มาของเหล็กในน้ำบาดาล แต่

ยังช่วยสร้างความรู้พื้นฐานเกี่ยวกับน้ำบาดาลระดับต้นในแง่เจ้าพระยาซึ่งมีขนาดใหญ่ที่สุดและสำคัญที่สุดในประเทศไทย การวิจัยเรื่องนี้จึงเป็นประเด็นที่น่าสนใจ เร่งด่วน จำเป็น และสำคัญของชาติที่ต้องดำเนินการวิจัย

### 3. วัตถุประสงค์การวิจัย

1. เพื่อศึกษากระบวนการทางอุทกธรณีเคมีข้ามชั้นน้ำมีแรงดันระหว่างแม่น้ำสองสายและระหว่างกรองริมตลิ่งใกล้กับรอยต่อระหว่างน้ำบาดาลและน้ำผิวดิน
2. เพื่อศึกษาแหล่งที่มาของเหล็กในน้ำบาดาลระดับต้น

### 4. ระเบียบวิธีการวิจัย

ใช้การวิเคราะห์ความเข้มข้นของสปีชีส์รีดอกซ์และปฏิกิริยาเคมีที่เปลี่ยนแปลงตามระยะทางจากแม่น้ำ ร่วมกับการศึกษาพลวัตการไหลของน้ำบาดาลที่เปลี่ยนแปลงตามฤดูกาล

### 5. ผลการวิจัย

ปฏิสัมพันธ์ระหว่างน้ำบาดาลและน้ำผิวดินมีพลวัตและเปลี่ยนแปลงตามฤดูกาล พื้นที่ตอนกลางระหว่างแม่น้ำถูกโดดเดี่ยวจากน้ำแม่น้ำ ตัวชี้วัดที่เด่นชัดของการเปลี่ยนแปลงสภาวะรีดอกซ์ ได้แก่ อุณหภูมิ ออกซิเจนละลายน้ำ และศักย์รีดอกซ์ การสลายตัวของสารอินทรีย์โดดเด่นในช่วงที่เกิดการกรองริมตลิ่งขาเข้า การหายใจใช้ออกซิเจนและซัลเฟตรีดักชันเกิดขึ้นในระยะทางที่สั้นมากจากรอยต่อระหว่างน้ำบาดาลและน้ำผิวดิน รีดักชันของเหล็กออกไซด์และแมงกานีสออกไซด์คือที่มาสำคัญของเหล็กและแมงกานีสในน้ำบาดาลบริเวณพื้นที่ตอนกลาง การละลายและการตกผลึกของแร่คาร์บอเนตยังมีผลต่อความเข้มข้นของแมงกานีสอีกด้วย ลักษณะทางอุทกธรณีเคมีในชั้นน้ำค่อนข้างคงที่ตลอดเวลา 3 ปี ยกเว้นน้ำใกล้บริเวณรอยต่อระหว่างน้ำบาดาลและน้ำผิวดินซึ่งเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็วเมื่อน้ำแม่น้ำมีปฏิสัมพันธ์กับน้ำบาดาล

### 6. ข้อเสนอแนะที่ได้จากการวิจัย

1. ปฏิสัมพันธ์ระหว่างน้ำบาดาลและน้ำผิวดินมีพลวัตและเปลี่ยนแปลงตามฤดูกาล ถ้ามีการเฝ้าระวังทิศทางการไหลของน้ำบาดาลต้องตรวจวัดอย่างน้อย 4 ครั้งต่อปี
2. บริเวณริมตลิ่งเกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีสูงและมีพลวัต จึงมีความสำคัญต่อการเปลี่ยนแปลงของสารอาหารและสิ่งมีชีวิตที่อาศัยในบริเวณดังกล่าว

### 7. การนำไปใช้ประโยชน์

ได้ความรู้ใหม่เรื่องลำดับรีดอกซ์ในการกรองริมตลิ่ง หน่วยงานที่ควรนำผลงานวิจัยนี้ไปใช้ประโยชน์ ได้แก่ กรมทรัพยากรน้ำบาดาล กรมทรัพยากรน้ำ และสถาบันอุดมศึกษา

# สารบัญ

บทที่	หน้า
<b>1. บทนำ . . . . .</b>	<b>1</b>
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย . . . . .	1
1.2 วัตถุประสงค์การวิจัย . . . . .	4
1.3 ขอบเขตการวิจัย . . . . .	4
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ . . . . .	4
<b>2. เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง. . . . .</b>	<b>5</b>
2.1 ปฏิสัมพันธ์ระหว่างน้ำบาดาลและน้ำผิวดิน. . . . .	5
2.2 อุทกธรณีเคมีพื้นฐาน . . . . .	7
2.3 ลำดับรีดอกซ์ของการกรองริมตลิ่งเข้าสู่ชั้นน้ำ . . . . .	9
2.4 การจำลองแบบนมเมอริคัลทางอุทกธรณีเคมี . . . . .	10
2.5 การสำรวจอุทกธรณีเคมี . . . . .	13
<b>3. วิธีดำเนินการวิจัย . . . . .</b>	<b>15</b>
3.1 พื้นที่ศึกษา . . . . .	15
3.2 แร่ในชั้นน้ำ . . . . .	17
3.3 การวิเคราะห์พลวัตการไหลของน้ำบาดาล . . . . .	18
3.3.1 ระดับน้ำแม่ น้ำ . . . . .	18
3.3.2 ระดับแรงดันน้ำบาดาล. . . . .	18
3.3.3 ทิศทางการไหลของน้ำบาดาล . . . . .	19
3.4 การเก็บตัวอย่างน้ำและการตรวจวิเคราะห์. . . . .	21
3.4.1 วิธีการทั่วไปและระเบียบวิธีมาตรฐาน . . . . .	21
3.4.2 พารามิเตอร์ภาคสนามและไอออนหลัก . . . . .	24
3.4.3 สปีชีส์รีดอกซ์ . . . . .	25

บทที่	หน้า
3.5	การจำลองแบบและการแปลความหมาย . . . . . 25
3.5.1	ไอออนหลัก . . . . . 26
3.5.2	แผนภูมิ ph-Eh . . . . . 28
3.5.3	การจำลองแบบสปีชีเอชัน . . . . . 28
3.5.4	ลำดับรีดอกซ์ของการกรองริมตลิ่งเข้าสู่ชั้นน้ำ . . . . . 28
3.6	การเกิดเหล็กในน้ำบาดาลระดับตื้น . . . . . 28
<b>4.</b>	<b>ผลการวิจัย . . . . . 20</b>
4.1	แร่ในชั้นน้ำ . . . . . 29
4.2	ภาพตัดขวางแม่ น้ำ . . . . . 31
4.3	พลวัตการไหลของน้ำบาดาล . . . . . 32
4.4	คุณภาพน้ำบาดาล . . . . . 37
4.5	ไอออนหลัก . . . . . 38
4.6	แผนภูมิ ph-Eh . . . . . 38
4.7	การจำลองแบบสปีชีเอชัน . . . . . 44
4.8	สภาวะรีดอกซ์ในชั้นน้ำ . . . . . 47
4.9	ลำดับรีดอกซ์ของการกรองริมตลิ่งเข้าสู่ชั้นน้ำ . . . . . 50
4.10	การเกิดเหล็กในน้ำบาดาลระดับตื้น . . . . . 52
4.10.1	การละลายของแร่เหล็ก . . . . . 52
4.10.2	การเคลื่อนที่ของเหล็กละลายน้ำ . . . . . 58
4.10.3	การตกผลึกของแร่เหล็ก . . . . . 59
<b>5.</b>	<b>อภิปรายผลและสรุป . . . . . 61</b>
5.1	พลวัตของปฏิสัมพันธ์ระหว่างน้ำบาดาลและน้ำผิวดิน . . . . . 61
5.2	การขึ้นลงของระดับแรงดันน้ำกับข้อโต้แย้งทฤษฎีของฮับเบิร์ด . . . . . 63
5.2.1	ทำไมน้ำบาดาลจึงไหล . . . . . 66
5.2.2	กฎของดาร์ซีและการขยายความของฮับเบิร์ด . . . . . 67
5.3	น้ำบาดาลไหลออก . . . . . 68
5.3.1	สมมุติฐานของตีวพีว-ฟอร์ชไฮเมอร์ . . . . . 68
5.3.2	สันปันน้ำบาดาลที่พื้นที่น้ำไหลออก . . . . . 68

บทที่	หน้า
5.3.3 การไหลออกของน้ำบาดาลอย่างคงที่ . . . . .	69
5.3.4 การไหลออกของน้ำบาดาลแบบมีพลวัต . . . . .	70
5.4 กฎการหักเห . . . . .	70
5.5 การขึ้นลงของระดับแรงดันน้ำตามเวลา . . . . .	71
5.5.1 กฎของดาร์ซีและการทำแผนที่การไหลของน้ำ . . . . .	71
5.5.2 ระดับน้ำใต้ดินและภูมิประเทศ . . . . .	72
5.5.3 ระดับแรงดันน้ำและภูมิประเทศ . . . . .	72
5.5.4 การขึ้นลงของระดับแรงดันน้ำ . . . . .	72
5.6 แหล่งที่มาของเกลือในน้ำบาดาลระดับตื้น . . . . .	75
บรรณานุกรม . . . . .	76
ประวัติผู้วิจัย . . . . .	87
ภาคผนวก ก ระดับน้ำบาดาลและน้ำแม่ น้ำน่าน-ยม . . . . .	89
ภาคผนวก ข ต้นฉบับบทความวิจัย (manuscript) . . . . .	101

## สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
1.	ตำแหน่งบ่อสังเกตการณ์และสถานีแม่ น้ำ . . . . .	19
2.	วิธีและระยะเวลาเก็บรักษาตัวอย่างน้ำบาดาล . . . . .	21
3.	วิธีตรวจวิเคราะห์คุณภาพน้ำบาดาล . . . . .	24
4.	คุณภาพน้ำในเดือนเมษายน พ.ศ. 2551 . . . . .	39
5.	ตัวอย่างอุณหภูมิที่ใช้วัดการกรองริมตลิ่งในปีน้ำ 2552/2553 . . . . .	40
6.	ความแกร่งไอออนิก (I) แยกทิวตี้และดรรชนีความอิมมัตว์ (SI) เมื่อเทียบกับแร่ . . . . .	45
7.	แร่เหล็กที่เป็นแหล่งที่มาของเหล็กเฟอร์สในน้ำบาดาล . . . . .	55
8.	ปฏิกิริยาเคมีเกี่ยวกับแร่เหล็กในน้ำบาดาล . . . . .	56
9.	สาเหตุของการขึ้นลงของระดับน้ำใต้ดินและแรงดันน้ำบาดาล . . . . .	74

## สารบัญภาพ

รูปที่		หน้า
1.	ปฏิสัมพันธ์ระหว่างน้ำบาดาลและน้ำผิวดินระหว่างแม่น้ำสองสาย . . . . .	2
2.	การไหลของน้ำบาดาลจากแม่น้ำหนึ่งไปสู่อีกแม่น้ำหนึ่งในสภาวะคงที่ . . . . .	6
3.	พื้นที่ศึกษา . . . . .	16
4.	ภาพตัดขวางธรณีวิทยา . . . . .	17
5.	เซลล์น้ำไหลผ่าน . . . . .	22
6.	แผนภูมิของไฟเพอร์ . . . . .	26
7.	ชุดลักษณะอุทกเคมีในแผนภูมิของไฟเพอร์ . . . . .	27
8.	ตะกอนทรายชั้นน้ำ . . . . .	30
9.	ภาพตัดขวางแม่น้ำ . . . . .	31
10.	ความอ่อนไหวสูงของมิติแหล่งกำเนิดตามแกนพลงม . . . . .	32
11.	การเปลี่ยนแปลงของระดับแรงดันน้ำและระดับน้ำในแม่น้ำ ปี พ.ศ. 2550–2553 . . . . .	35
12.	ตาข่ายการไหลของพลวัตการไหลของน้ำบาดาลในเดือนเมษายน พ.ศ. 2551 . . . . .	36
13.	แผนภูมิของไฟเพอร์ของน้ำบาดาลในเดือนเมษายน พ.ศ. 2551 . . . . .	41
14.	แผนภูมิ pH–Eh ของน้ำบาดาลเปรียบเทียบกับน้ำแม่น้ำ . . . . .	42
15.	ความสัมพันธ์ระหว่าง $Fe^{2+}$ และ DO . . . . .	43
16.	สปีซีส์รีดอกซ์และ Eh ของน้ำบาดาลในเดือนเมษายน พ.ศ. 2551 . . . . .	48
17.	กระบวนการเกิดเหล็กในน้ำบาดาลระดับต้น . . . . .	53
18.	ชนิดของชั้นน้ำและธารน้ำ . . . . .	62
19.	การไหลในชั้นน้ำไม่มีแรงดันระหว่างแม่น้ำสองสายในสภาวะคงที่ . . . . .	64
20.	ตาข่ายการไหลสองมิติ . . . . .	64
21.	การหักเหของทิศทางการไหลของน้ำบาดาล . . . . .	65
22.	การทดลองกฎของดาร์ซีหนึ่งมิติ . . . . .	65
23.	ตาข่ายการไหลออกของน้ำบาดาลจากชั้นน้ำไม่มีแรงดัน . . . . .	68
24.	ความแตกต่างระหว่างการหักเหของพลังงานและมวล . . . . .	71
25.	ไฮโดรกราฟทั่วไปของน้ำบาดาล ธารน้ำ และน้ำฝนในประเทศไทย . . . . .	73

# บทที่ 1

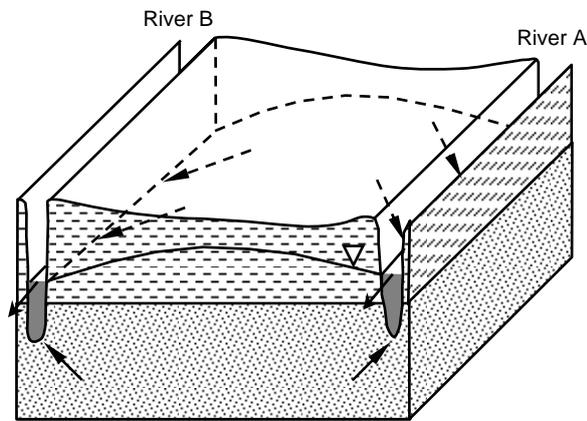
## บทนำ

### 1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย

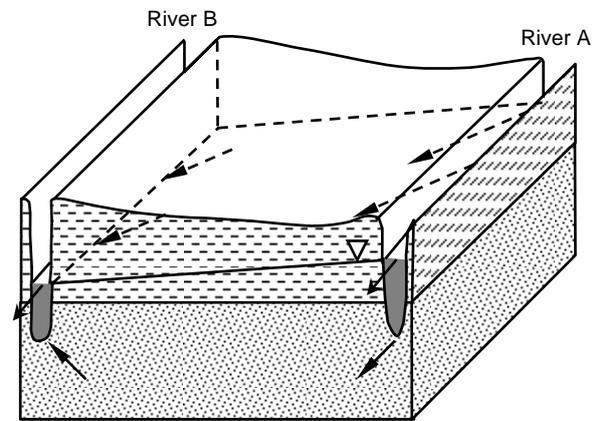
การศึกษาเกี่ยวกับปฏิสัมพันธ์ระหว่างน้ำบาดาลและน้ำผิวดินเป็นอนาคตของการวิจัยในสาขาวิชาอุทกธรณีวิทยา (Glynn and Plummer, 2005) ปฏิสัมพันธ์ระหว่างน้ำบาดาลและน้ำผิวดินมีการศึกษามาตั้งแต่ช่วงปี ค.ศ. 1960–1970 เนื่องจากปัญหาเรื่องฝนกรดและการเกิด eutrophication (Winter, 1995) งานวิจัยพัฒนาขึ้นอย่างรวดเร็วและมีจำนวนมากในช่วงปี ค.ศ. 1990–2000 โดยเฉพาะอย่างยิ่งด้านกายภาพและชีวธรณีเคมี (Stanley and Jones, 2000) เมื่อเร็ว ๆ นี้ ความสนใจในด้านปฏิสัมพันธ์ระหว่างน้ำบาดาลและน้ำผิวดินใกล้กับรอยต่อระหว่างน้ำบาดาลและน้ำผิวดินได้เพิ่มขึ้นมาก เช่น ด้านการเปลี่ยนแปลงในเชิงพื้นที่และเวลา (Sophocleous, 2002) การให้จำนวนการเปลี่ยนแปลงของปฏิสัมพันธ์ระหว่างน้ำบาดาลและน้ำผิวดินที่ผ่านรอยต่อนี้เป็นสิ่งสำคัญในการสร้างความเข้าใจทั้งด้านวิทยาศาสตร์และการจัดการทรัพยากรน้ำบาดาล (Dahm et al., 1998; National Research Council, 2004)

งานวิจัยในอดีตนั้นเน้นการศึกษาปฏิสัมพันธ์ระหว่างน้ำบาดาลและน้ำผิวดินที่รอยต่อด้านเดียวกับทะเลสาบหรือพื้นที่ชุ่มน้ำ (Winter, 1976; Winter, 1983; Winter, 1999; Winter et al., 1999) และแม่น้ำสายเดี่ยว (Sophocleous, 1991; Larkin and Sharp, 1992; Bouwer and Maddock, 1997; Woessner, 2000) ปฏิสัมพันธ์ระหว่างน้ำบาดาลและน้ำผิวดินระหว่างแม่น้ำสองสายยังไม่เคยมีผู้ใดศึกษา จนกระทั่ง Promma et al. (2007) เป็นคณะวิจัยกลุ่มแรกที่เสนอทฤษฎีใหม่ซึ่งเรียกว่า “ทฤษฎีพลวัตการไหลของน้ำบาดาลระหว่างแม่น้ำสองสาย (hypothesis of groundwater flow dynamics between two rivers)” โดยมีหลักฐานการค้นพบในพื้นที่ศึกษาที่จังหวัดพิษณุโลก Promma et al. (2007) ได้อธิบายปรากฏการณ์ทางธรรมชาติที่น่าสนใจนี้ กล่าวคือ แม่น้ำสองสายคือแม่น้ำยมและน่านได้กัดเซาะลงไปในพื้นที่น้ำมีแรงดันเป็นบางส่วน และการเปลี่ยนแปลงตามฤดูกาลของระดับน้ำในแม่น้ำทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของระบบการไหลของน้ำบาดาล (รูปที่ 1)

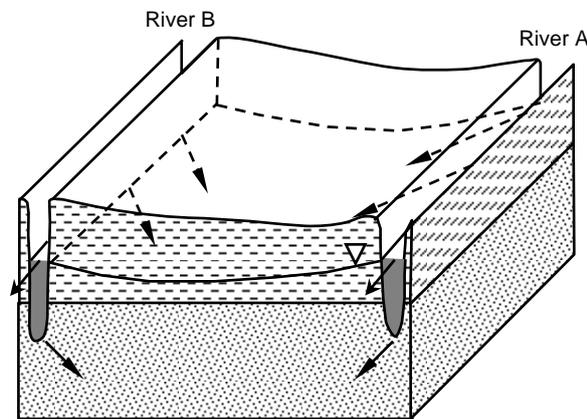
(ก) Phase I: Aquifer Discharge



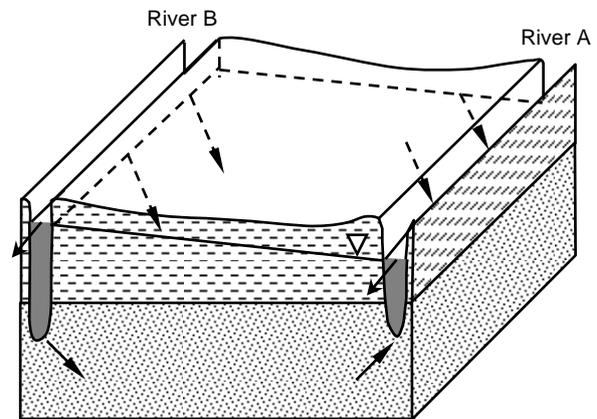
(ข) Phase II: Direct River-to-River Flow



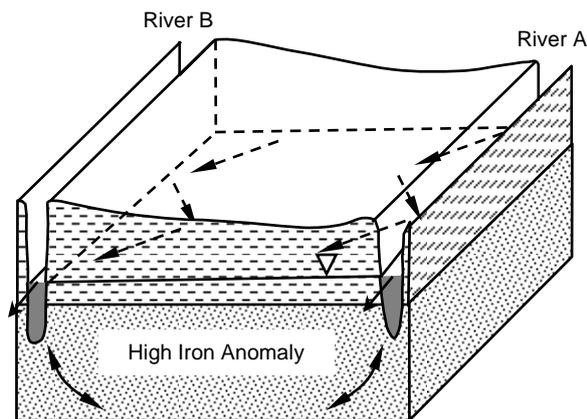
(ค) Phase III: Aquifer Recharge



(ง) Phase IV: Reverse of River-to-River Flow



(จ) Zigzag Groundwater Flow Pattern



-  Confining Layer
-  Confined Aquifer
-  River-Water Flow Direction
-  Groundwater Flow Direction
-  Potentiometric Surface

รูปที่ 1. ปฏิสัมพันธ์ระหว่างน้ำบาดาลและน้ำผิวดินระหว่างแม่น้ำสองสาย (ก) น้ำบาดาลไหลออกสู่แม่น้ำทั้งสอง (ข) น้ำบาดาลไหลจากแม่น้ำหนึ่ง (A) ไปสู่อีกแม่น้ำหนึ่ง (B) (ค) แม่น้ำทั้งสองไหลเข้าไปเติมน้ำแก่ชั้นน้ำ (ง) น้ำบาดาลไหลกลับทิศทางจากแม่น้ำหนึ่งไปยังอีกแม่น้ำหนึ่ง (จ) ผลลัพธ์โดยรวมของการไหลเกิดเป็นรูปแบบซิกแซก (Promma et al., 2007)

ทฤษฎีพลวัตการไหลของน้ำบาดาลระหว่างแม่น้ำสองสายกล่าวว่า การเปลี่ยนแปลงตามฤดูกาลของน้ำผิวดินทำให้ระดับแรงดันน้ำบาดาลเปลี่ยนแปลงไป ทำให้รูปแบบการไหลรวมมีทิศทางซิกแซกมากกว่าที่จะเกิดการไหลอย่างต่อเนื่องเป็นเส้นโค้ง พลวัตการไหลของน้ำบาดาลระหว่างแม่น้ำสองสายนี้เป็นวัฏจักรที่มี 4 ระยะ ได้แก่ aquifer discharge, direct river-to-river flow, aquifer recharge และ reverse of river-to-river flow ในพื้นที่ตอนกลางระหว่างแม่น้ำจึงถูกโดดเดี่ยวจากน้ำแม่น้ำที่มีปริมาณออกซิเจนละลายน้ำสูง การที่ไม่มีน้ำจากแม่น้ำมาผสมมีอิทธิพลสูงกว่าน้ำเติมแนวตั้งจากน้ำฝนหรือคลองน้ำ กระบวนการนี้ใช้อธิบายความเข้มข้นของเหล็กที่สูงผิดปกติในพื้นที่ตอนกลางระหว่างแม่น้ำสองสายได้ดีกว่าทฤษฎีเก่าเกี่ยวกับวิวัฒนาการทางอุทกธรณีเคมีตามเส้นทางการไหลอย่างต่อเนื่อง

การค้นพบครั้งนี้มีข้อโต้แย้งกับความรู้เดิมดังนี้

1. ระบบการไหลแบบ steady state ที่มีเส้นทางการไหลอย่างต่อเนื่องเป็นเส้นโค้ง (Tóth, 1963; Meyboom, 1966)
2. วิวัฒนาการทางอุทกธรณีเคมีตามทิศทางการไหลอย่างต่อเนื่องซึ่งบ่งชี้โดยลำดับที่แปรเปลี่ยนของชุดลักษณะอุทกเคมี (hydrochemical facies) ของไอออน เช่น  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  และ  $\text{Cl}^-$  (Chebotarev, 1955; Back, 1966; Williams, 1970; Wallick, 1981; Fogg and Kreitler, 1982; Sanford, 1994; Ingebritsen and Sanford, 1998; Tóth, 1999; Stuyfzand, 1999)
3. วิวัฒนาการทางอุทกธรณีเคมีตามทิศทางการไหลอย่างต่อเนื่องซึ่งบ่งชี้โดยลำดับที่เปลี่ยนแปลงของสปีชีส์รีดอกซ์และปฏิกิริยารีดอกซ์ ได้แก่ organic matter degradation,  $\text{O}_2$  respiration,  $\text{NO}_3^-$  reduction, Fe reduction, Mn reduction,  $\text{SO}_4^{2-}$  reduction, and methanogenesis (von Gunten and Kull, 1986; Jacobs et al., 1988; Lovley and Goodwin, 1988; Stuyfzand, 1989; Chapelle and Lovley, 1992; Bourg and Bertin, 1993; Dousson et al., 1997; Groffman and Crossey, 1999; Brown et al., 2000; Massmann et al., 2004)

การค้นพบทางวิทยาศาสตร์ที่เปลี่ยนความคิดคนส่วนมากเกิดขึ้นนาน ๆ ครั้งเมื่อมีการสังเกตว่าสมมุติฐาน ทฤษฎี หรือกฎที่มีอยู่มีข้อบกพร่อง การค้นพบดังกล่าวทำให้เกิดผลกระทบอย่างสูงต่อวงการวิทยาศาสตร์แม้ว่าอาจจะใช้เวลานานนับสิบปีที่คนส่วนมากจะยอมรับ นักวิทยาศาสตร์แต่ละคนควรพยายามอย่างยิ่งยวดที่จะสร้างการค้นพบที่เปลี่ยนแปลงความคิดคนดังกล่าวอย่างน้อยครั้งหนึ่งในชีวิตของตน (Schwartz et al., 2005) เพื่อต่อยอดความรู้ที่บุกเบิกโดย Promma et al. (2007) จึงควรศึกษากระบวนการอุทกธรณีเคมีข้ามชั้นน้ำและใกล้กับรอยต่อระหว่างน้ำบาดาลและน้ำผิวดินเพิ่มเติม รวมทั้งการวางตัวและความคมชัดของรอยต่อนั้น การศึกษานี้ไม่เพียงแต่ต่อยอดองค์ความรู้เกี่ยวกับความรู้พื้นฐานด้านปฏิสัมพันธ์ระหว่างน้ำบาดาลและน้ำผิวดินและแหล่งที่มาของเหล็กในน้ำบาดาล แต่ยังช่วยสร้างความรู้พื้นฐานเกี่ยวกับ

น้ำบาดาลระดับตื้นในแอ่งเจ้าพระยาซึ่งมีขนาดใหญ่ที่สุดและสำคัญที่สุดในประเทศไทย การวิจัยเรื่องนี้จึงเป็นประเด็นที่น่าสนใจ เร่งด่วน จำเป็น และสำคัญของชาติที่ต้องดำเนินการวิจัย

## 1.2 วัตถุประสงค์การวิจัย

1. เพื่อศึกษากระบวนการทางอุทกธรณีเคมีข้ามชั้นน้ำมีแรงดันระหว่างแม่น้ำสองสายและระหว่างการกรองริมตลิ่งใกล้กับรอยต่อระหว่างน้ำบาดาลและน้ำผิวดิน
2. เพื่อศึกษาแหล่งที่มาของเหล็กในน้ำบาดาลระดับตื้น

## 1.3 ขอบเขตการวิจัย

สมมุติฐานการวิจัยมีขอบเขตดังนี้ (1) เขตรีดอกซ์ข้ามชั้นน้ำระหว่างแม่น้ำสองสายเน้นพื้นที่ตอนกลางอาจคงที่ แต่ลำดับรีดอกซ์ที่เกิดขึ้นจากการกรองริมตลิ่งทั้งการกรองเข้าและกรองออกอาจมีพลวัตได้ (2) การกรองริมตลิ่งอาจแสดงลำดับรีดอกซ์ที่แตกต่างจากการกรองออก (3) รอยต่อระหว่างน้ำบาดาลและน้ำผิวดินที่บ่งชี้โดยความแตกต่างระหว่างสภาวะมีออกซิเจนและไม่มีออกซิเจนอาจไม่เป็นระนาบที่คมชัด และตำแหน่งและการวางตัวอาจคงที่

นอกจากนี้การวิจัยยังมีขอบเขตศึกษาเพียงกระบวนการอุทกธรณีเคมีแต่ไม่รวมทางจุลชีววิทยา เน้นการเฝ้าระวังน้ำบาดาลในบริเวณริมตลิ่งมากกว่าน้ำผิวดินเพราะการกรองริมตลิ่งตรวจวัดง่ายกว่า การเปลี่ยนแปลงของน้ำแม่ในระหว่างการไหลออกของชั้นน้ำตรวจวัดยาก เพราะน้ำแม่ไหลปั่นป่วนและไหลเร็ว น้ำแม่ถูกใช้เป็นตัวแทนของน้ำผิวดิน ดังนั้นการประยุกต์ความรู้ไปใช้กับทะเลสาบและพื้นที่ชุ่มน้ำจึงมีข้อจำกัดเพราะมวลน้ำในทะเลสาบและพื้นที่ชุ่มน้ำคงที่มากกว่า เนื่องจากพื้นที่ศึกษาเลือกที่จังหวัดพิษณุโลกเท่านั้น ผลการศึกษาที่ได้จึงนำไปอธิบายได้แต่ระบบชั้นน้ำมีแรงดันที่แม่ น้ำกักเซาะลึกลงไปบางส่วน การออกภาคสนามหลักเกิดขึ้นในปี พ.ศ. 2550–2552 การนำผลการวิจัยไปใช้จึงจำกัดอยู่เพียงการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นภายในเวลา 1–2 ปี

## 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ได้ตีพิมพ์เผยแพร่ในวารสารวิชาการนานาชาติที่มี Impact Factor จำนวน 3 เรื่อง
2. ได้องค์ความรู้เกี่ยวกับกระบวนการทางอุทกธรณีเคมีระหว่างแม่น้ำสองสาย
3. หน่วยงานที่สามารถนำผลการวิจัยไปใช้เผยแพร่ ได้แก่ นักวิชาการในสถาบันอุดมศึกษา กรมทรัพยากรน้ำบาดาล และกรมทรัพยากรน้ำ

## บทที่ 2

### เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

การศึกษาเกี่ยวกับปฏิสัมพันธ์ระหว่างน้ำบาดาลและน้ำผิวดินและกระบวนการทางอุทกธรณีเคมีเป็นอนาคตด้านหนึ่งของสาขาวิชาอุทกธรณีวิทยา (Glynn and Plummer, 2005) ปฏิสัมพันธ์ระหว่างน้ำบาดาลและน้ำผิวดินเริ่มต้นศึกษาตั้งแต่ช่วงปี ค.ศ. 1960s และได้รับการศึกษาเป็นอย่างมากในช่วงปี ค.ศ. 1990s (Winter, 1995; Stanley and Jones, 2000) ความสนใจพัฒนามาจากด้านกายภาพเป็นอุทกธรณีเคมีและทางอุทกนิเวศวิทยา (Sophocleous, 2002) สิ่งสำคัญที่นักวิทยาศาสตร์ให้ความสนใจในปัจจุบันคือพลวัตของการเปลี่ยนแปลงในปฏิสัมพันธ์ระหว่างน้ำบาดาลและน้ำผิวดิน (Dahm et al., 1998; National Research Council, 2004)

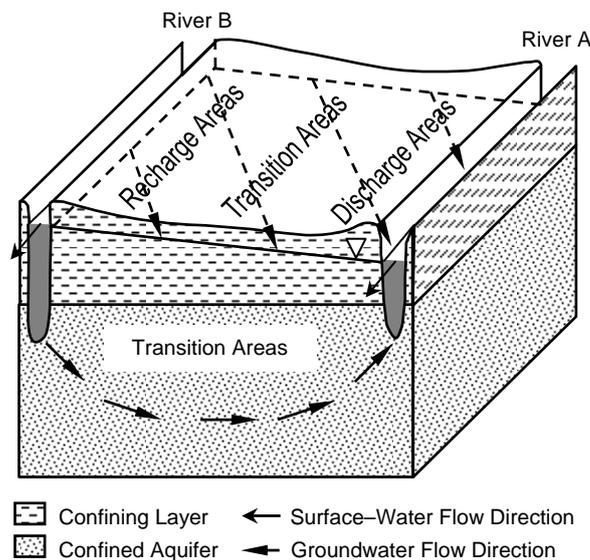
ในด้านอุทกนิเวศวิทยา จุดสนใจคือ hyporheic zone ซึ่งรวมถึงบริเวณใต้ตะกอนท้องน้ำและในพื้นที่ริมตลิ่ง (Harvey and Bencala, 1993) ในบริเวณริมตลิ่งของแม่น้ำสายหลัก ๆ น้ำที่กักเก็บใต้ดินบริเวณนี้เป็นแหล่งน้ำดิบที่สำคัญของเมืองขนาดใหญ่ ปฏิสัมพันธ์ระหว่างน้ำบาดาลและน้ำผิวดินเรียกอีกอย่างว่า bank filtration มี 2 ชนิด ได้แก่ การไหลเข้าสู่ชั้นน้ำ (infiltration) และการไหลออกจากชั้นน้ำ (exfiltration) การไหลเข้าสู่ชั้นน้ำเกิดขึ้นเมื่อน้ำแม่น้ำไหลที่มีปริมาณออกซิเจนละลายน้ำสูงซึมเข้าสู่ชั้นน้ำที่ไร้ออกซิเจน ในขณะที่การไหลออกจากชั้นน้ำเกิดขึ้นเมื่อน้ำบาดาลที่ไร้ออกซิเจนไหลออกไปสู่ทางน้ำรายละเอียดมีดังนี้

#### 2.1 ปฏิสัมพันธ์ระหว่างน้ำบาดาลและน้ำผิวดิน

ระบบการไหลของน้ำบาดาล (groundwater flow system) หมายถึงรูปทรงสามมิติของน้ำบาดาลที่ไหลเวียนอย่างต่อเนื่องซึ่งถูกล้อมรอบด้วยขอบเขตทางอุทกวิทยา (Tóth, 1999) ระบบการไหลของน้ำบาดาลมี 2 ชนิด คือ steady state และ dynamic สำหรับระบบแบบ steady state ระบบการไหลของน้ำบาดาลขึ้นอยู่กับสภาพภูมิประเทศ ธรณีวิทยา และสภาพภูมิอากาศ (Tóth, 1970) เมื่อมีน้ำเติมอย่างสม่ำเสมอ ระบบการไหลของน้ำบาดาลชนิดไร้แรงดันจะขึ้นอยู่กับลักษณะของผิวน้ำ ซึ่งแปรเปลี่ยนตามลักษณะของผิวดิน (Hubbert, 1940) สัมประสิทธิ์ของการซึมได้ของชั้นน้ำส่งผลโดยตรงต่อระบบการไหลของน้ำบาดาลด้วย (Freeze and Witherspoon, 1966, 1967) เมื่อพิจารณาระยะทางสัมพัทธ์และตำแหน่งในระบบการไหลของน้ำบาดาล Tóth (1962, 1963) จึงแบ่งชนิดย่อยของระบบการไหลของน้ำบาดาลออกเป็นท้องถิ่น ปานกลาง และภูมิภาค

**รูปที่ 2** แสดงระบบการไหลของน้ำบาดาลท้องถิ่นที่มีสถานะ steady state และมีแรงดันสามารถแบ่งออกเป็นพื้นที่ต้นน้ำ (recharge area) พื้นที่ตอนกลาง (transition area) และพื้นที่ท้ายน้ำ (discharge area) น้ำบาดาลไหลจากพื้นที่ต้นน้ำผ่านพื้นที่ตอนกลางไปสู่พื้นที่ท้ายน้ำ

การศึกษาปฏิสัมพันธ์ระหว่างน้ำบาดาลและน้ำผิวดินที่ผ่านมานั้นที่แม่น้ำสายเดียว Brunke and Gonser (1997) สรุปปฏิสัมพันธ์ชนิดนี้ดังนี้ เมื่อมีปริมาณหยาดน้ำฟ้าน้อย baseflow ในทางน้ำจัดเป็นการสูญเสียของชั้นน้ำตลอดปี เมื่อมีปริมาณหยาดน้ำฟ้ามาก ปริมาณน้ำไหลผ่านและ interflow เพิ่มขึ้น ทำให้น้ำในแม่น้ำไหลเข้าเติมชั้นน้ำ ซึมเข้าสู่พื้นที่ริมตลิ่ง และเติมน้ำให้แก่ชั้นน้ำ ระหว่างน้ำท่วม แม่น้ำสูญเสียน้ำไปกับกระบวนการไหลเข้าสู่ชั้นน้ำ ต่อมาน้ำบาดาลไหลออกสู่อ่างน้ำในฤดูแล้ง



**รูปที่ 2.** การไหลของน้ำบาดาลจากแม่น้ำหนึ่งไปสู่อีกแม่น้ำหนึ่งในสภาวะคงที่

ในระบบการไหลแบบพลวัต Promma et al. (2007) ให้นิยามพลวัตการไหลของน้ำบาดาลว่าหมายถึง การเปลี่ยนแปลงรูปแบบการไหลของน้ำบาดาลที่เกิดขึ้นจากการปรับขึ้นลงของระดับน้ำในแม่น้ำและน้ำเติมในแนวตั้งที่ซึมมาจากหยาดน้ำฟ้า ในระบบเช่นนี้ พื้นที่ต้นน้ำและท้ายน้ำเปลี่ยนแปลงได้โดยขึ้นอยู่กับความสัมพันธ์ระหว่างระดับน้ำในแม่น้ำทั้งสองสายที่ขนานกันอยู่ (รูปที่ 1) ปฏิสัมพันธ์ระหว่างน้ำบาดาลและน้ำผิวดินในระดับภูมิภาคควบคุมโดย (1) ความสัมพันธ์ระหว่างระดับน้ำในแม่น้ำและระดับน้ำบาดาลข้างเคียง (2) ตำแหน่งและรูปทรงเรขาคณิตของช่องทางน้ำในพื้นที่ราบน้ำท่วมถึง และ (3) การกระจายตัวและระดับของ สัมประสิทธิ์ของการซึมได้ ภายในทางน้ำและตะกอนน้ำพาในชั้นน้ำ (Woessner, 2000)

การไหลออกของน้ำบาดาลในระบบการไหลของน้ำบาดาลชนิดพลวัตขึ้นอยู่กับความสัมพันธ์ที่เปลี่ยนแปลงตามเวลาที่เปลี่ยนแปลงไประหว่างน้ำบาดาลและน้ำผิวดิน รูปที่ 1 แสดงระยะทั้ง 4 ช่วง ได้แก่ (Promma et al., 2007)

1. ระยะที่ 1 groundwater mound ในชั้นน้ำทำให้น้ำบาดาลไหลออกไปสู่ม่าน้ำทั้งสอง และเกิดขึ้นเมื่อระดับน้ำในม่าน้ำลดลง (รูปที่ 1ก)
2. ระยะที่ 2 เมื่อระดับน้ำในม่าน้ำหนึ่งยกกระต๊บบสูงชันกว่าอีกสายหนึ่ง ระดับน้ำบาดาลจะตอบสนองตามอย่างรวดเร็ว และน้ำบาดาลมีทิศทางการไหลจากม่าน้ำ A ไปสู่ม่าน้ำ B (รูปที่ 1ข)
3. ระยะที่ 3 ในขณะที่ม่าน้ำ A เริ่มเติมน้ำเข้าสู่ชั้นน้ำ ม่าน้ำ B เพิ่มสูงชันและเติมน้ำให้แก่ชั้นน้ำเช่นกัน (รูปที่ 1ค)
4. ระยะที่ 4 เมื่อม่าน้ำ B ยกตัวขึ้นสูงกว่าม่าน้ำ A ทิศทางการไหลของน้ำบาดาลเปลี่ยนทิศทางไปเป็นตรงกันข้ามกับระยะที่ 2 (รูปที่ 1ง)

รูปแบบและระยะทั้งสี่ช่วงมีการหมุนเวียนและซ้ำในแต่ละปี ผลลัพธ์จึงเกิดเป็นเส้นทางเดินของน้ำบาดาลแบบซิกแซก (zigzag pattern) (รูปที่ 1จ) แทนที่เส้นทางการไหลของน้ำบาดาลจะเป็นเส้นโค้งที่ยาวต่อเนื่องจากม่าน้ำหนึ่งไปสู่อีกม่าน้ำหนึ่ง เส้นทางการไหลกลับมีรูปร่างซิกแซก โดยเฉพาะบริเวณใกล้กับตลิ่ง การค้นพบนี้ตรงกันข้ามกับกรอบแนวคิดเดิมสองมิติที่ค้นพบโดยนักวิจัยรุ่นเก่า (Meyboom et al., 1966; Meyboom, 1966, 1967; Winter, 1976; Winter et al., 1999; Tóth, 1962, 1963, 1999) Promma et al. (2007) ยังแสดงอีกว่าปฏิสัมพันธ์ระหว่างน้ำบาดาลและน้ำผิวดินเป็นสามมิติและมีพลวัตสูง การใช้แนวคิดภาพตัดขวางสองมิติและสภาวะ steady state เพื่อแสดงการไหลของน้ำบาดาลควรพิจารณาแนวคิดสามมิติและสภาวะมีพลวัต

## 2.2 อุทกธรณีเคมีพื้นฐาน

อุทกธรณีเคมีส่วนใหญ่หมายถึงการศึกษาเคมีของน้ำบาดาล การแปลความหมายของกระบวนการทางอุทกธรณีเคมีโดยใช้ข้อมูลทางเคมีและไอโซโทปปัจจุบันจัดว่าเป็นวิธีการมาตรฐานในการวิจัยด้านน้ำบาดาล งานรุ่นบุกเบิกที่สำคัญด้านอุทกธรณีเคมี ได้แก่ Palmer (1911) Renick (1924) Piper (1944) และ Hem (1959, 1992) (Back and Herman, 1997; Narasimhan, 2005; Glynn and Plummer, 2005) แนวคิดสำคัญได้แก่เรื่อง hydrochemical facies การประยุกต์ใช้ความรู้ทาง thermodynamic equilibrium principles ความเข้าใจเรื่อง ปฏิกิริยารีดอกซ์ และการคำนวณอายุของน้ำบาดาล อุทกธรณีเคมีอธิบายไว้อย่างละเอียดใน Appelo and Postma (1993, 1996), Chapelle (1993), Drever (1997), Hem (1959, 1992), Hitchon et al. (1999), Langmuir (1997), Nordstrom and Munoz (1994), Stumm and Morgan (1996) และ Kehew (2001)

อุทกธรณีเคมีเกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างต่อเนื่องตลอดเวลาภายในระบบการไหลของน้ำบาดาลหนึ่ง ๆ ซึ่งต้นน้ำและท้ายน้ำคงที่ (รูปที่ 2) ความเข้มข้นของสสารที่ละลายเปลี่ยนแปลงตามระยะทางและเวลาตามเส้นทางการไหลของน้ำบาดาล เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาทางเคมีของน้ำบาดาลเมื่อน้ำบาดาล เคลื่อนที่ไป ความแปรปรวนของทางอุทกธรณีเคมีใช้จำแนกระบบการไหลของน้ำบาดาลได้ โดยแบ่งเป็นเขตเรียกว่า hydrochemical facies หรือต่อมาเรียกว่า hydrogeochemical facies หรือ zones (Back, 1960, 1966)

ลำดับของรูปแบบทางอุทกธรณีเคมีซึ่งขนานกับทิศทางการไหลของน้ำบาดาล เรียกว่า วิวัฒนาการทางอุทกธรณีเคมี (hydrogeochemical evolution) การไหลของน้ำบาดาลมีผลต่อลำดับของรูปแบบ เพราะว่าการไหลของน้ำบาดาลทำให้ diffusion มีความสำคัญลดน้อยลง พัดพาเอกลักษณ์ของการเปลี่ยนแปลงจากต้นน้ำ และชะล้างชั้นน้ำ (Cederstrom, 1946; Foster, 1950; Chebotarev, 1955; Garmonov, 1958; Kamensky, 1958; Volker, 1961; White et al., 1963; Back, 1966; Williams, 1970; Wallick, 1981; Fogg and Kreitler, 1982; Sanford, 1994; Ingebritsen and Sanford, 1998; Tóth, 1999; Stuyfzand, 1999)

วิวัฒนาการทางอุทกธรณีเคมี หมายถึง การอธิบายการเปลี่ยนแปลงของ hydrogeochemical facies จากพื้นที่ต้นน้ำไปยังท้ายน้ำตามเส้นทางการไหลของน้ำบาดาล กรอบแนวคิดเกี่ยวข้องกับการไหลระดับภูมิภาคที่มีเวลาเพียงพอให้น้ำและแร่ได้สัมผัสกันเพียงพอในการเกิดปฏิกิริยาเคมี การไหลระดับท้องถิ่นจึงไม่แสดงวิวัฒนาการทางอุทกธรณีเคมีที่ชัดเจน ผู้ที่ศึกษาทางด้านนี้ต้องเข้าใจ aqueous reactivity วัสดุชั้นน้ำ และลักษณะของน้ำเดิม

ชุดลักษณะอุทกเคมี (hydrochemical facies) ที่พบในน้ำบาดาลมีความสัมพันธ์กับความไม่แน่นอนที่เชื่อมกันกับความแตกต่างในชนิดของแร่หรือคุณสมบัติทางชลศาสตร์ ดังนั้นการศึกษาเพื่อวางแผนที่ชุดลักษณะอุทกเคมี จะช่วยให้ระบุทิศทางการไหลระดับภูมิภาคได้ ความแตกต่างระหว่างทิศทางการไหลระดับภูมิภาคที่สังเคราะห์ได้มาจาก hydrochemical patterns และทิศทางที่ได้มาจากระดับน้ำสมมุติก่อนการสูบน้ำสามารถแสดงการเปลี่ยนแปลงในสภาวะทางชลศาสตร์ เช่น อัตราการเติมน้ำได้ในกรอบเวลาที่สั้นกว่าการบ่งชี้ทางอุทกธรณีเคมี (Plummer et al., 2004a, 2004b, 2004c; Sanford et al., 2004a, 2004b)

ตัวอย่างต่อไปนี้เป็นหลัก รูปแบบวิวัฒนาการของความเข้มข้นที่สูงกว่า 0.3 mg/L ซึ่งเป็นมาตรฐานน้ำดื่มตามที่กำหนดโดย US Environmental Protection Agency (1992) ยังคงเป็นหัวข้อที่ถกเถียงกันอยู่ มีสมมุติฐานในเรื่องนี้แตกต่างกันดังนี้ (1) ไม่มีแนวโน้ม (Thorstenson et al., 1979), (2) กระจายเป็นกลุ่ม ๆ (Back and Barnes, 1965; Langmuir, 1969, 1997; Chapelle and Lovley, 1992), (3) ลดลงไปยังพื้นที่ท้ายน้ำ (Champ et al., 1979) และ (4) เพิ่มขึ้นไปยังพื้นที่ท้ายน้ำ (Tóth, 1999) สำหรับในแนวดิ่ง ความเข้มข้นของเหล็กเพิ่มขึ้นไปยัง

ความลึก 30–40 m แต่ไม่เพิ่มขึ้นไปจากความลึกนี้ (Starr and Gilham, 1989; Barcelona et al., 1989; Barcelona and Holm, 1991; Kehew et al., 1996; Kehew, 2001)

### 2.3 ลำดับรีดอกซ์ของการกรองริมตลิ่งเข้าสู่ชั้นน้ำ

ปฏิสัมพันธ์ระหว่างน้ำบาดาลและน้ำผิวดินส่งผลต่อสภาวะและปฏิกิริยารีดอกซ์ในชั้นน้ำตะกอนน้ำพามีแรงดัน ปฏิกิริยาในแนวตั้งส่วนใหญ่เกิดขึ้นจากการซึมผ่านชั้นไม่อิ่มน้ำ และมีการเพิ่มปริมาณออกซิเจนละลายน้ำให้แก่ชั้นน้ำระดับต้นของชั้นน้ำไร้แรงดัน แต่มีอิทธิพลน้อยมากแก่ชั้นน้ำมีแรงดัน ผลกระทบของปฏิสัมพันธ์ในแนวราบซึ่งเรียกว่า bank filtration ซึ่งมีทั้งชนิดการไหลเข้าสู่ชั้นน้ำ (infiltration) หรือการไหลออกจากชั้นน้ำ (exfiltration) ที่มีต่อลำดับปฏิกิริยารีดอกซ์นั้นเป็นเรื่องที่มีความซับซ้อนและยังไม่กระจ่างชัด

การไหลเข้าสู่ชั้นน้ำจากแม่น้ำเป็นหัวข้อที่น่าสนใจมากกว่า 20 ปีแล้ว ความสนใจในอดีตมุ่งไปที่ปัญหาหรือความวิตกกังวลว่าน้ำแม่น้ำที่เกิดมลพิษหรือถูกปนเปื้อนจะไหลซึมเข้าไปปนเปื้อนน้ำบาดาลที่สะอาด น้ำบาดาลในบริเวณริมตลิ่งนี้เป็นแหล่งน้ำบาดาลที่สำคัญของเมืองขนาดใหญ่จำนวนมาก หัวข้อวิจัยส่วนใหญ่มุ่งเน้นกระบวนการทางอุทกธรณีเคมีที่เกิดขึ้นจากการไหลเข้าสู่ชั้นน้ำ โดยเฉพาะปฏิกิริยารีดอกซ์ เพราะว่าการผสมของน้ำผิวดินที่มีปริมาณออกซิเจนมากกับน้ำบาดาลที่ไร้ออกซิเจนมีความสลับซับซ้อนมาก และเกี่ยวข้องกับ redox species จำนวนมาก ได้แก่  $O_2$ ,  $NO_3^-$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $H_2S$  และ  $CH_4$  สารเหล่านี้มีบทบาทสำคัญต่อกระบวนการทางชีวธรณีเคมีซึ่งส่งผลต่อคุณภาพของน้ำบาดาลและชนิดและปริมาณของธาตุอาหารของสิ่งมีชีวิตขนาดเล็กอีกต่อหนึ่ง (von Gunten and Zobrist, 1993)

ในการไหลเข้าสู่ชั้นน้ำ ลำดับรีดอกซ์ในน้ำบาดาลเป็นลำดับของปฏิกิริยารีดอกซ์ ปรากฏเป็นเขตขนานไปกับทิศทางการไหลเข้าจากน้ำแม่น้ำเข้าสู่ชั้นน้ำบาดาล จวบจนถึงปัจจุบันนี้ ลำดับรีดอกซ์เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาการบริโภคของสารอินทรีย์ การบริโภคออกซิเจน รีดักชันของ nitrate, iron, manganese, sulfate และ methanogenesis ตามลำดับ (Froehlich et al., 1978; Berner, 1981a, b; Appelo and Postma, 1996; Massmann et al., 2004) ในแต่ละเขตไม่จำเป็นต้องมีขอบเขตที่ชัดเจน (Champ et al., 1979; Berner, 1981a, b) ลำดับรีดอกซ์ในระดับภาคสนามของการไหลเข้าสู่ชั้นน้ำยังคงเป็นหัวข้อที่น่าสนใจจวบจนถึงปัจจุบัน (von Gunten and Kull, 1986; Jacobs et al., 1988; Lovley and Goodwin, 1988; Chapelle and Lovley, 1992; Lensing et al., 1994; Stuyfzand, 1989; Bourg and Bertin, 1993; Dousson et al., 1997; Groffman and Crossey, 1999; Brown et al., 2000; Massmann et al., 2004)

แม้ว่าการศึกษาบางเรื่องได้แสดงกระบวนการรีดอกซ์เกิดขึ้นเมื่อ organic-rich leachate ออกจากชั้นน้ำ (Baedeker and Back, 1979; Vroblesky and Chapelle, 1994; Ludvigsen et

al., 1998; Christensen et al., 2000) แต่ลำดับรีดอกซ์ของการไหลออกจากชั้นน้ำไปยังแม่น้ำยังไม่เคยมีการศึกษา แม้ว่าการศึกษาในระดับห้องปฏิบัติการจะควบคุมตัวแปรสำหรับปฏิกิริยารีดอกซ์ได้ดี แต่วิธีการนี้ก็ไม่ได้จำลองธรรมชาติได้ดีนัก (von Gunten and Zobrist, 1993; Matsunaga et al., 1992; Hencke and Schulz, 1997; Schlieker et al., 2001a, b) ลำดับรีดอกซ์ที่แท้จริงของการไหลเข้าออกของน้ำริมตลิ่งโดยเฉพาะระบบที่เกิดพลวัตยังไม่เป็นที่เข้าใจอย่างถ่องแท้ว่าเกิดขึ้นได้ทั่วไปหรือว่าเกิดขึ้นเฉพาะพื้นที่

## 2.4 การจำลองแบบหิมเมอริคัลทางอุทกธรณีเคมี

นักอุทกธรณีเคมีใช้หลัก thermodynamic equilibrium เพื่อจำแนกชนิดสปีชีส์ในน้ำธรรมชาติในยุคต้นของช่วงปี ค.ศ. 1960s หลังจากหลักการนี้เกิดขึ้นมาแล้วไม่น้อยกว่า 1 ศตวรรษ โดย Gibbs (1876, 1878) thermodynamic equilibrium theory ช่วยคำนวณสภาพที่หนีออกจากระดับสมดุลและคำนวณลำดับรีดอกซ์ การจำลองแบบหิมเมอริคัลของกระบวนการทางอุทกธรณีเคมีมีวิวัฒนาการจาก ion-association model ที่ใช้กับน้ำจืด (Garrels and Thompson, 1962) เช่น PATHI (Helgeson, 1968; Helgeson et al., 1969, 1970) และ WATEQ (Truesdell and Jones, 1974) ไปสู่การใช้กับน้ำเค็ม (Pitzer, 1991, 1994)

กระบวนการรีดอกซ์ในน้ำบาดาลเกี่ยวข้องกับ irreversible nonequilibrium reactions และการเปลี่ยนแปลงของ oxidation states ของ elements ซึ่ง speciation model ในยุคแรกไม่ได้นำมาคิด การพัฒนาแบบจำลองมีรากฐานมาจาก electrochemical theory ซึ่งเสนอโดย Pourbaix (1949) ต่อมาได้ใช้ pH และ redox conditions ถูกใช้ศึกษาลักษณะ aqueous species และ reactions ที่โดดเด่นและเสถียร (Krumbein and Garrels, 1952; Baas-Becking et al., 1960; Garrels and Christ, 1965) Thorstenson (1984) and Hostettler (1984) ได้ทบทวนประวัติการพัฒนาในเรื่องนี้ ปฏิกิริยารีดอกซ์ไม่สมดุล และการประเมิน redox states ในน้ำบาดาลเป็นเรื่องยาก (Morris and Stumm, 1967; Baedecker and Back, 1979; Champ et al., 1979; Thorstenson et al., 1979; Thorstenson, 1984; Runnells and Lindberg, 1990; Stumm and Morgan, 1996) Berner (1981) และ Stumm and Morgan (1996) อธิบายในเรื่องลำดับของปฏิกิริยารีดอกซ์ในน้ำได้ดีที่สุด

แบบจำลองหิมเมอริคัลที่ใช้แปลความหมายของกระบวนการทางอุทกธรณีเคมีในน้ำบาดาลได้ถูกพัฒนามาอย่างต่อเนื่องในช่วงเวลา 35 ปีที่ผ่านมา (Glynn and Plummer, 2005) มีแนวคิด 2 แบบ ได้แก่ inverse และ forward การทบทวนเรื่องดังกล่าวอธิบายไว้โดย Nordstrom et al. (1979), Plummer et al. (1983), Plummer (1985), Plummer (1992), Parkhurst and

Plummer (1993), Bethke (1996), Glynn and Brown (1996), Parkhurst (1997), Nordstrom (2004), Konikow and Glynn (2005) และ Glynn and Plummer (2005)

แบบจำลองชนิด inverse model ใช้ mass balances to chemical/isotopic composition of groundwater เพื่อคำนวณ transferred mass ของแร่และก๊าซ (Plummer et al., 1983; Plummer, 1985) ข้อมูลที่ต้องใช้คือส่วนประกอบทางเคมีของน้ำบาดาลเริ่มต้นและสุดท้าย inverse model จำลองวิวัฒนาการทางอุทกธรณีเคมีจากสถานะเริ่มต้นไปสู่สถานะสุดท้าย เส้นทางการไหลของน้ำบาดาลไม่จำเป็นต้องใช้ ข้อมูลเริ่มต้นที่ต้องใช้คือรายการของปฏิกิริยาที่คาดคะเนว่าจะเกิดขึ้นและการเดาอย่างมีเหตุผลเกี่ยวกับแร่และก๊าซที่อาจละลายและตกผลึก ผลลัพธ์ช่วยคัดออกปฏิกิริยาเคมีที่เป็นไปไม่ได้ reaction kinetics ต้องใช้เช่นกันในการวิเคราะห์ความน่าจะเป็นของการเกิดและระยะเวลาในการเกิดวิวัฒนาการ ถ้าปฏิกิริยาไม่สามารถบ่งชี้ได้ สาเหตุน่าจะมาจากข้อมูลไม่เพียงพอ กรอบแนวคิดไม่ดีพอ และสมมุติฐานเรื่องปฏิกิริยาทางอุทกธรณีเคมีไม่เหมาะสม inverse hydrogeochemical models ได้แก่

- BALANCE (Parkhurst et al., 1980, 1982)
- NETPATH (Plummer et al., 1991, 1994)
- PHREEQC (Parkhurst, 1995; Parkhurst and Appelo, 1999)
- PHREEQCI (Charlton et al., 1997; Charlton and Parkhurst, 2002)
- SPREADBAL (Bowser and Jones, 2002)

แบบจำลองชนิด forward model จำลองผลของการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่คาดคะเน ทั้งชนิด aqueous speciation และ mass-transfer reactions โดยการตั้งค่าสภาวะเริ่มต้นและชุดของปฏิกิริยาโดยใช้ thermodynamic database (Charlton and Parkhurst, 2002; Thorstenson and Parkhurst, 2002, 2004) แบบจำลองนี้สามารถใช้กับแบบจำลองการไหลและการเคลื่อนที่ของมวลสารได้ การพัฒนาขึ้นของ forward model มีมากกว่าการพัฒนาฐานข้อมูลทาง thermodynamics และ kinetics ซึ่งยังคงต้องการการพัฒนาอีกมาก (Glynn and Plummer, 2005) forward hydrogeochemical models ได้แก่

- PATHI (Helgeson, 1968; Helgeson et al., 1969, 1970)
- EQ3/6 (Wolery, 1979; Wolery et al., 1990)
- PHREEQE (Parkhurst et al., 1980)
- PHREEQCI (Charlton et al., 1997; Charlton and Parkhurst, 2002)
- PHAST (Thorstenson and Parkhurst, 2002, 2004)

แบบจำลองทางอุทกธรณีเคมีมีข้อจำกัดดังนี้

- Thermodynamic database มีข้อมูลเกี่ยวกับ organic species น้อยมาก (Nordstrom, 2004)

- speciation models ส่วนใหญ่จำลอง equilibrium thermodynamics ซึ่งไม่ได้เกิดขึ้นเสมอไปสำหรับ redox species, strong aqueous complexes และ polymerized species (Glynn and Plummer, 2005)
- kinetics ของปฏิกิริยาช้าและมักขึ้นอยู่กับ microbial catalysis

แบบจำลองอุทกธรณีเคมีหรือชนิด reactive transport ยังไม่พัฒนาจนสมบูรณ์ (Glynn and Plummer, 2005) ปัญหาที่พบได้แก่

- convergence, numerical oscillations และ numerical dispersion
- scale dependent แบบจำลองการไหลและการเคลื่อนที่ของมลพิษสร้างในปัญหาที่มีขนาดระดับเมตรถึงกิโลเมตร แต่แบบจำลองอุทกธรณีเคมีเป็นระดับเล็กมาก เช่น ระดับไมเลกุล
- ข้อจำกัดในเวลาและความจำในระหว่างการประมวลผล
- รายละเอียดในการเกิดปฏิกิริยาเคมี

การประยุกต์ใช้แบบจำลองอุทกธรณีเคมีในปัญหาวิจัยเกี่ยวกับน้ำบาดาลทำให้เกิดความรู้สำคัญดังนี้ (Glynn and Plummer, 2005)

- การเกิดปฏิกิริยาเคมีอย่างรวดเร็วเกิดกับ aqueous species ที่มี oxidation state เท่ากัน (e.g.,  $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$ ;  $\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-$ ) ซึ่งสมมุติให้เกิดสมดุลได้ เช่น กรณี local equilibrium assumption
- Aqueous species ที่มี oxidation states ต่างกันจะไม่เข้าสู่สมดุลอย่างรวดเร็วหรืออาจจะไม่เข้าสู่สมดุลเลย (e.g.,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{HS}^-$ ;  $\text{HCO}_3^-/\text{CH}_4$ ;  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ )
- แร่บางชนิดที่ละลายน้ำได้ดีสามารถเกิดปฏิกิริยาเคมีผันกลับได้ (e.g., calcite, gypsum, halite, fluorite) แต่แร่ส่วนใหญ่ที่ไม่เกิดสมดุลเคมีก็มีอิทธิพลอย่างมากต่อคุณภาพน้ำ (e.g., plagioclase, biotite, and other primary silicates)
- แร่ที่กึ่งเสถียรมีแนวโน้มเข้าสู่สมดุลง่ายกว่า stable polymorphs เช่น amorphous ferric hydroxide ง่ายกว่า hematite (Steeffel and van Cappellen, 1990)
- ส่วนที่ผุพังจากแร่ primary silicates (e.g., kaolinite and gibbsite) เกิดสมดุลง่าย แต่ kinetics ของมันมีผลต่อการเกิด complex siliceous clay minerals (smectites) (Jones and Bowser, 1978; Eberl et al., 1990; White and Brantley, 1995; Drever, 1997; Bowser and Jones, 2002; Kim et al., 2004)

- Thermodynamic equilibrium นิยามได้ว่าเป็นแบบ reactive steady state ระหว่าง aqueous phase และ bulk solid phase (Walton, 1967; Buddemeier et al., 1972; Mozeto et al., 1984; Garnier, 1985; Plummer et al., 1992)
- น้ำบาดาลเป็นระบบกึ่งสมดุล (Helgeson, 1968) ปฏิกิริยาบางอย่างที่เป็นชนิดทางเดียวจะส่งผลต่อปฏิกิริยาผันกลับได้ เช่น (1) oxidation ของ organic carbon ทำให้เกิด sulfate reduction และ carbonate mineral reactions (2) การละลายของ anhydrite ทำให้เกิด dedolomitization และ (3) การละลายของ primary silicates ทำให้เกิด clays และ cementation กับ calcite และ silica
- น้ำบาดาลบางแห่งเกิดสมดุลหรือใกล้ที่จะเกิดสมดุลเมื่อเทียบกับแร่ชนิดต่าง ๆ ที่ได้ข้อสรุปมาจากการคำนวณ แต่แท้ที่จริงกำลังเกิดการละลายหรือตกผลึกของแร่ซึ่งเป็นผลของการเกิดปฏิกิริยาผันกลับ

## 2.5 การสำรวจอุทกธรณีเคมี

การศึกษาทางอุทกธรณีเคมีในพื้นที่ระบบน้ำบาดาลที่เป็นที่รู้จักมีดังนี้ (Glynn and Plummer, 2005)

- ชั้นน้ำหลักในประเทศสหรัฐอเมริกา (Miller, 1999)
- ระบบน้ำบาดาล Florida ประเทศสหรัฐอเมริกา (Back and Hanshaw, 1970; Sprinkle, 1989; Plummer and Sprinkle, 2001)
- ระบบน้ำบาดาล Madison ประเทศสหรัฐอเมริกา (Busby et al., 1983, 1991; Back et al., 1983; Plummer et al., 1990)
- Middle Rio Grande Basin ประเทศสหรัฐอเมริกา (Anderholm, 1988; Bexfield and Anderholm, 2002; Plummer et al., 2004a, 2004b, 2004c; Sanford et al., 2004a, 2004b)
- ชั้นน้ำ Carizzo Sandstone ใน Texas ประเทศสหรัฐอเมริกา (Andrews and Pearson, 1984; Stute et al., 1992a, 1992b)
- ระบบน้ำบาดาล Oklahoma ตอนกลางของประเทศสหรัฐอเมริกา (Parkhurst et al., 1992)

- ชั้นน้ำ High Plains ประเทศสหรัฐอเมริกา (Nativ and Smith, 1987; Nativ and Gutierrez, 1989; Dutton, 1995; Mehta et al., 2000; Gosselin et al., 2001; Fryar et al., 2001; McMahon et al., 2004)
- ชั้นน้ำ Milk River ประเทศแคนาดา (Hendry and Schwartz, 1990; Nolte et al., 1990; Hendry et al., 1991; Ivanovich et al., 1992)
- ชั้นน้ำ East Midlands ประเทศอังกฤษ (Bath et al., 1979; Andrews et al., 1984; Edmunds et al., 1982, 1987; Andrews et al., 1994; Edmunds and Smedley, 2000)
- แอ่งปารีส ประเทศฝรั่งเศส (Fu et al., 1990; Marty et al., 1993; Castro et al., 1998a, 1998b)
- แอ่ง Molasse ประเทศออสเตรีย (Andrews et al., 1985)
- แอ่ง Madrid ประเทศสเปน (Llamas and Martinez, 1981; Jones and Llamas, 1989)
- ชั้นน้ำ Great Hungarian Plain ประเทศฮังการี (Dak et al., 1987; Stute et al., 1992a, 1992b)
- แอ่ง Great Artesian ประเทศออสเตรเลีย (Torgersen and Clarke, 1985; Herczeg et al., 1991; Torgersen et al., 1991; Andrews and Fontes, 1993; Torgersen and Philips, 1993)
- แอ่ง Murray ประเทศออสเตรเลีย (Leaney and Allison, 1986; Herczeg et al., 1993; Jones et al., 1994)
- Stripa fractured rock site ประเทศสวีเดน (Andrews et al., 1988, 1989; Nordstrom et al., 1989; Glynn and Voss, 1999)
- ห้องปฏิบัติการใต้ดินในยุโรปหลายประเทศ (Bath et al., 2001)
- หินแข็ง ประเทศสวีเดน (Pearson et al., 1991)
- สถานที่กำจัดกากขยะนิวเคลียร์ ประเทศบราซิล (Chapman et al., 1993)
- สถานที่กำจัดกากขยะนิวเคลียร์ ประเทศสหรัฐอเมริกา (Yucca mountain, Nevada: Paces et al., 2001; Thorstenson et al., 1998; WIPP site, New Mexico: Bodine and Jones, 1990; Jones and Anderholm, 1996)
- ชั้นน้ำ Great Basin ในรัฐ Nevada ประเทศสหรัฐอเมริกา (Winograd and Thordarson, 1976; Winograd and Pearson, 1976; Thomas et al., 1989a, 1989b; Winograd, 2001)
- ชั้นน้ำเจ้าพระยาตอนบน ประเทศไทย (Promma et al., 2007)

## บทที่ 3

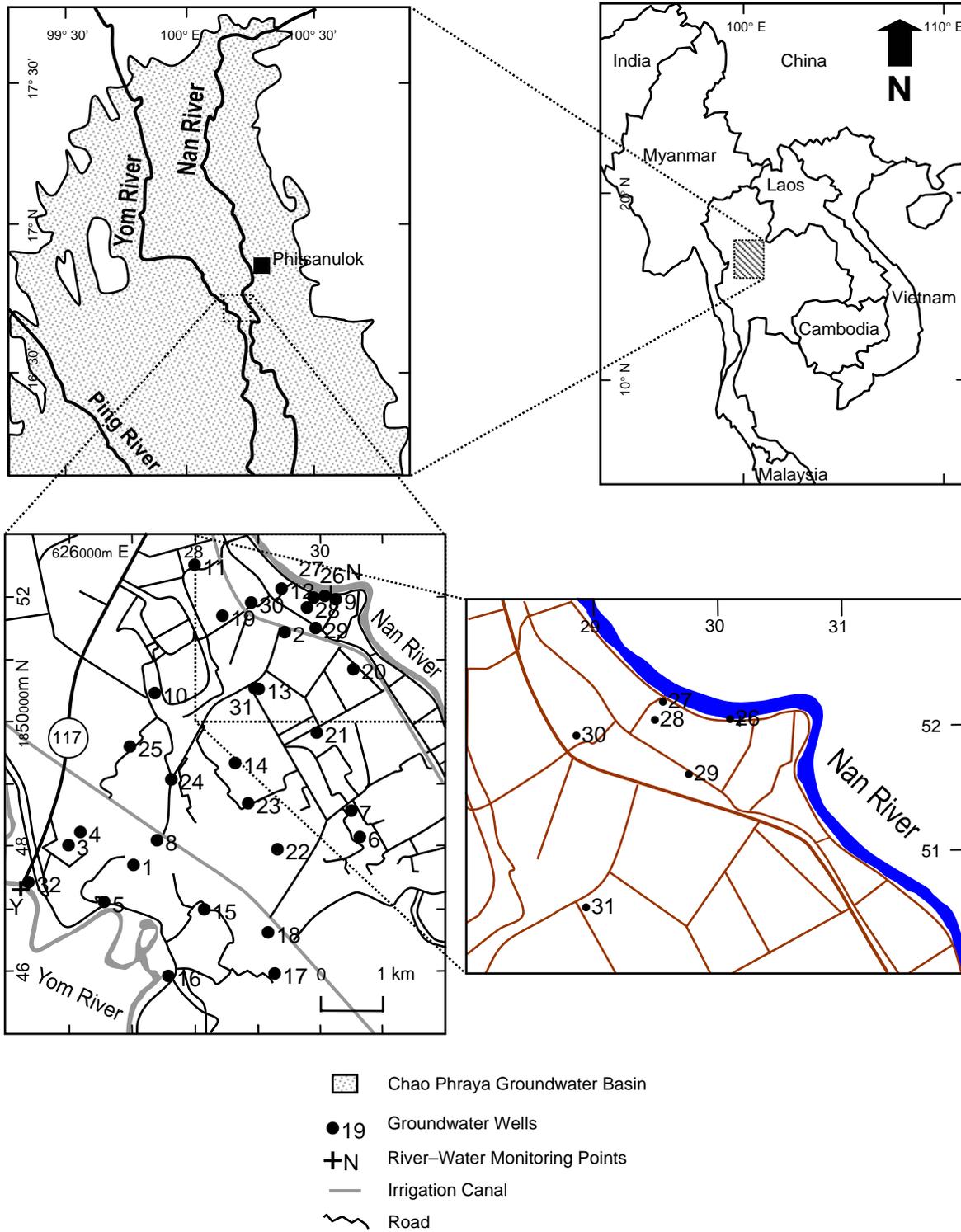
### วิธีดำเนินการวิจัย

#### 3.1 พื้นที่ศึกษา

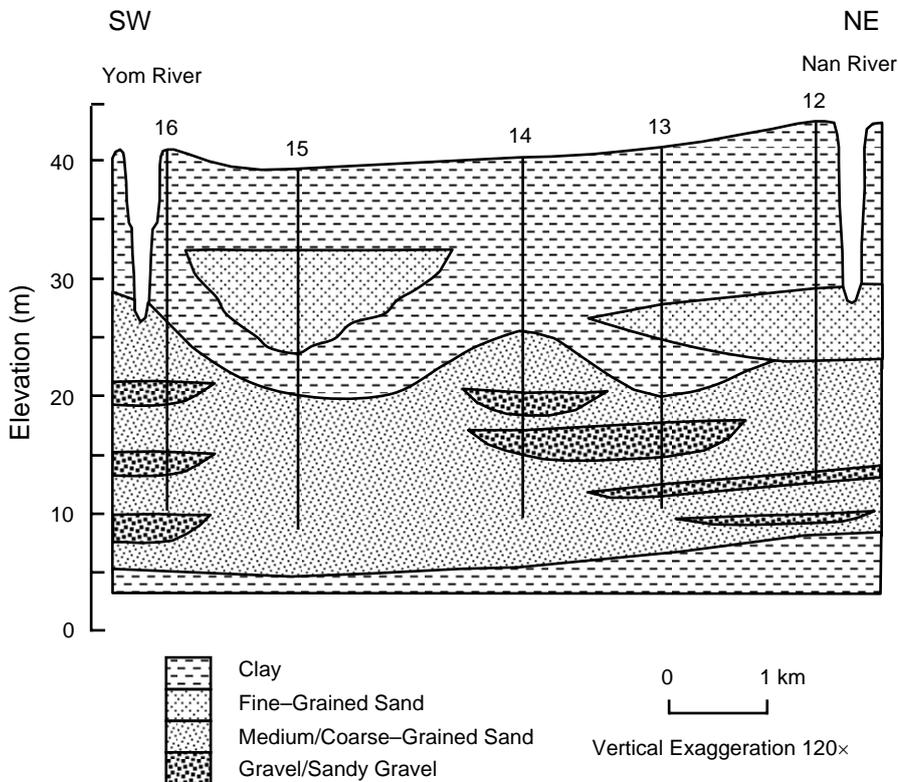
พื้นที่ศึกษาสำหรับใช้ตรวจสอบทฤษฎีที่เรียบเรียงขึ้นตั้งอยู่ทางทิศใต้ของจังหวัดพิษณุโลก ประมาณ 20 กิโลเมตร จากตัวเมือง (รูปที่ 3) จากข้อมูลในปี พ.ศ. 2546 ฤดูแล้งเริ่มตั้งแต่วันที่ 1 พฤศจิกายน – 31 พฤษภาคม ในขณะที่ฤดูฝนเริ่มตั้งแต่วันที่ 1 มิถุนายน – 31 ตุลาคม น้ำฝนได้มาจากลมมรสุมและพายุในทะเลจีนใต้ แม่น้ำน่านและยมไปลงสู่ทะเลจากทิศเหนือไปทิศใต้และไหลค่อนข้างขนานกัน

Promma et al. (2007) อธิบายอุทกธรณีวิทยาเบื้องต้นของพื้นที่ศึกษา รูปที่ 4 แสดงภาพตัดขวางของชั้นน้ำซึ่งเป็นเพียง 2 มิติ ชั้นน้ำมีความต่อเนื่อง ไม่เป็นเนื้อเดียว และมีแรงดันชั้นน้ำเป็นส่วนหนึ่งของชั้นน้ำเจ้าพระยาตอนบน (Wongsawat and Dhanesvanich, 1983; Department of Mineral Resources, 2001) ชั้นน้ำมีความหนาแน่นระหว่าง 13 – 21.5 เมตร ชั้นดินเหนียวซึ่งมีความหนา 13 – 21 เมตร ปิดทับชั้นน้ำอย่างต่อเนื่อง ชั้นดินเหนียวที่รองรับชั้นน้ำก็ต่อเนื่องเช่นเดียวกัน แม่น้ำน่านและยมกักตะกอลงไปในส่วนบนของชั้นน้ำ มี lens ของทรายละเอียดที่ต่อเนื่องมายังชั้นน้ำ ดังนั้นน้ำบาดาลมีปฏิสัมพันธ์กับน้ำผิวดินในแม่น้ำทั้งสองสายสูงมาก transmissivity และ storage coefficient วัดโดยใช้วิธีการ Cooper–Jacob straight–line method (Cooper and Jacob, 1946) มีค่า 1,988 ตารางเมตร/วัน และ  $3.3 \times 10^{-4}$  ตามลำดับ เมื่อใช้ค่าเฉลี่ยความหนาของชั้นน้ำ 16 เมตร สัมประสิทธิ์ของการซึมได้มีค่า 124.3 เมตร/วัน ความพรุนมีค่าเท่ากับ 0.3

พื้นที่ศึกษาเป็นส่วนหนึ่งของแอ่งน้ำบาดาลเปิด (open groundwater basin) คือแอ่งน้ำบาดาลเจ้าพระยาที่มีน้ำบาดาลไหลผ่านเข้าออกได้เช่นเดียวกับธารน้ำผิวดิน น้ำผิวดินและน้ำเติมไหลเข้าชั้นน้ำมีแรงดันที่บริเวณต้นน้ำบนเขาหรือที่ดอน น้ำบาดาลไหลออกที่ธารน้ำกลางแอ่ง และช่วงที่ไหลออกไปยังนอกแอ่ง น้ำบาดาลในแอ่งปิดมีทิศทางการไหลของน้ำบาดาลโดยรวมคล้ายคลึงกับการไหลของน้ำผิวดินในธารน้ำ คือลงสู่ธารน้ำที่ใจกลางของแอ่งและไหลออกไปสู่ทางออกของแอ่ง ทิศทางการไหลของน้ำบาดาลโดยรวมของแต่ละแอ่งจะไหลจากต้นน้ำลงสู่ท้ายน้ำซึ่งมีทิศทางการคล้ายคลึงกับธารน้ำผิวดิน เนื่องจากต้นน้ำมีพื้นดินสูงกว่าท้ายน้ำ ชั้นน้ำเอียงตัวลงทีละน้อยตามพื้นดิน



รูปที่ 3. พื้นที่ศึกษา ตั้งอยู่ที่อำเภอเมือง-อำเภอบางระกำ จังหวัดพิษณุโลก ระหว่างแม่น้ำน่านและยม



รูปที่ 4. ภาพตัดขวางธรณีวิทยา

การไหลของน้ำบาดาลในพื้นที่ศึกษาเป็นการไหลระดับท้องถิ่น (local flow) น้ำบาดาลจะไหลจากต้นน้ำไปสู่ท้ายน้ำในระยะทางไม่เกิน 20 กิโลเมตร และลึกไม่เกิน 100 เมตร การเลือกพื้นที่ศึกษานี้มี 3 เหตุผล คือ ประการแรก ลักษณะทางอุทกธรณีวิทยาของพื้นที่ศึกษามีการศึกษาเบื้องต้นไว้แล้ว (Promma et al., 2007) ประการที่สอง ระยะทางระหว่างแม่น้ำทั้งสองสายมีความเหมาะสม คือประมาณ 6-7 กิโลเมตร ประการสุดท้าย แม่น้ำทั้งสองสายกักตุนน้ำไว้ในชั้นน้ำมีแรงดันเพียงบางส่วน จากข้อมูลระดับน้ำในแม่น้ำที่ตรวจวัดในการศึกษานี้ที่สถานี N และ Y แสดงว่า ท้องน้ำอยู่ลึก 12-15 เมตร ใต้ผิวดิน และกักตุนน้ำไว้ในชั้นน้ำ 2-5 เมตร

### 3.2 แร่ในชั้นน้ำ

แร่ในชั้นน้ำวิเคราะห์โดยใช้วิธีสังเกตุด้วยตาเปล่าและใช้แว่นขยาย 10 เท่า ชั้นน้ำเป็นตะกอนน้ำพาจากแม่น้ำน่านและยมในอดีต เกิดยุคนี้โอจีน ชั้นน้ำประกอบด้วยกรวดและทรายหยาบ มีการสำรวจสัดส่วนของแร่ เช่น quartz hematite pyrite siderite biotite amphibole และ

pyroxene แล้วคำนวณออกมาเป็นร้อยละ ซึ่งจะถูกเก็บรักษาโดยวิธีมาตรฐานโดยเก็บตัวอย่าง ตะกอนเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงลักษณะทางกายภาพ แต่ตะกอนชั้นน้ำเก็บปริมาณมากเป็นพิเศษ เพื่อใช้ศึกษาต่อไปในอนาคต ตัวอย่างตะกอนถูกนำมาแผ่ให้เรียบในจานพลาสติกและผึ่งลมในที่ร่ม จนกระทั่งแห้งสนิท แล้วบรรจุลงถุงเก็บรักษาไว้โดยจำแนกตามความลึกของตะกอน ชนิดของแร่ที่ พบจะถูกนำไปใช้วิเคราะห์ร่วมกับการจำลองแบบสปีชีเอชัน

### 3.3 การวิเคราะห์พลวัตการไหลของน้ำบาดาล

#### 3.3.1 ระดับน้ำแม่ห้า

การวิจัยครั้งนี้เฝ้าระวังระดับน้ำแม่ห้าอย่างละเอียด 2 จุด คือ แม่น้ำน่าน (N) ตั้งอยู่บริเวณหน้าวัดคู้งวารี ตำบลท่าโพธิ์ อำเภอเมือง จังหวัดพิษณุโลก และแม่น้ำยม (Y) ตั้งอยู่ บริเวณสะพานข้ามแม่น้ำยมริมทางหลวงหมายเลข 117 ตำบลวังเปิด อำเภอบางระกำ จังหวัด พิษณุโลก (รูปที่ 3, ตารางที่ 1) ระดับน้ำแม่ห้าตรวจวัดรายสัปดาห์โดยการอ่านจาก gauge มาตรฐานตลอดการวิจัยนี้ ระดับความสูงเหนือระดับทะเลปานกลางของ gauge วัดโดยใช้วิธีการ โยงราคาของการส่งกล้องมาตรฐานมาจากหมุดหลักฐานที่อยู่ใกล้ที่สุดของกรมชลประทานบริเวณ คลองส่งน้ำใกล้กับมหาวิทยาลัยนเรศวร

#### 3.3.2 ระดับแรงดันน้ำบาดาล

การเฝ้าระวังระดับแรงดันน้ำบาดาล ส่วนประกอบทางเคมี และสมบัติทาง กายภาพใช้กลุ่มบ่อสังเกตการณ์ 2 กลุ่ม กลุ่มแรกตั้งอยู่ริมแม่น้ำน่านและอีกกลุ่มอยู่ริมแม่น้ำยม (รูปที่ 3, ตารางที่ 1) กลุ่มบ่อที่ตั้งอยู่ริมแม่น้ำน่านประกอบด้วยบ่อหมายเลข 26-31 แต่ละบ่อ ประกอบด้วยพิชโซมิเตอร์ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 2 นิ้วที่มีความลึก 18 24 และ 30 เมตร ตามลำดับ โดยเจาะติดตั้งไว้ชิดติดกัน side-by-side รวมมีบ่อจำนวน 18 บ่อ พิชโซมิเตอร์มีระยะ ท่อกรองยาว 1 เมตรที่กั้นบ่อ เจาะรูวงกลมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 2 เซนติเมตรโดยรอบท่อ แล้ว หุ้มด้วยรีก่อนหย่อนลงไปในใต้ดิน จากนั้นกรอกทรายหยาบรอบท่อกรองเพื่อกรองน้ำบาดาลแล้ว จึงเป่าล้างบ่อจนน้ำใสสะอาด เครื่องมือที่ใช้วัดระดับแรงดันน้ำบาดาลเป็นเครื่องที่ใช้ระบบไฟฟ้า ชี้อัดแล้วส่งเสียง ชีตเส้นมาตราส่วนไว้ที่สายไฟ มีความคลาดเคลื่อนประมาณ  $\pm 1$  เซนติเมตร การ บันทึกทำรายสัปดาห์ตลอดระยะเวลาโครงการ

ตารางที่ 1. ตำแหน่งบ่อสังเกตการณ์และสถานีแม่ข่าย

หมายเลข	พิกัด	ความสูงของพื้นดิน (เมตร รทก.)
26	1852334 N 0629789 E	44.353
27	1852342 N 0629460 E	43.536
28	1852260 N 0629418 E	43.007
29	1851810 N 0629585 E	41.973
30	1852130 N 0628511 E	43.283
31	1850788 N 0628613 E	41.691
32	1847732 N 0625039 E	41.414
N	1852358 N 0629850 E	32.408
Y	1847659 N 0624959 E	30.417

### 3.3.3 ทิศทางการไหลของน้ำบาดาล

ตาข่ายการไหล (flow nets) คือ การตัดกันของเส้นชั้นของระดับน้ำบาดาลและทิศทางการไหล เส้นชั้นของระดับน้ำบาดาล (equipotential line) เกิดขึ้นจากการลากเส้นผ่านจุดของข้อมูลระดับน้ำตามบ่อต่าง ๆ เพื่อแสดงค่าที่เท่ากันของระดับน้ำบาดาล ทิศทางการไหล (flow line) เกิดขึ้นจากการลากเส้นในภายหลังที่วาดเส้นชั้นเท่าของระดับน้ำบาดาลเสร็จแล้ว โดยถ้าเป็นชั้นน้ำไอโซโทรปิกและเนื้อเดียว ทิศทางการไหลจะมีมุมตั้งฉากกับเส้นชั้นเท่าของระดับน้ำบาดาล ถ้าเป็นชั้นน้ำแอนไอโซโทรปิกและเนื้อเดียว เส้นทั้งสองจะมีมุมไม่ตั้งฉากต่อกัน ส่วนจะมีมุมเท่าใดขึ้นอยู่กับระดับความแตกต่างของแอนไอโซโทรปิก นักวิชาการส่วนมากแสดงเฉพาะเส้นชั้นเท่าของระดับน้ำบาดาล โดยคาดหวังให้ผู้อ่านวาดทิศทางการไหลที่ตั้งฉากขึ้นเองได้ถ้าต้องการ เพื่อล้อกับการเขียนแผนที่ภูมิประเทศที่แสดงเฉพาะเส้นชั้นเท่าของผิวดิน และคาดหวังว่าผู้อ่านจะทราบเองว่า เมื่อน้ำผิวดินไหลผ่านบนพื้นดินจะมีทิศทางตั้งฉากกับเส้นชั้นเท่า ในปัจจุบันนี้ นักอุทกธรณีวิทยาใช้ตาข่ายการไหลแสดงการไหลของน้ำบาดาลเป็นมาตรฐานของงานอย่างหนึ่ง

วิธีวาดตาข่ายการไหลแนวราบมีดังนี้

1) วาดแผนที่แสดงตำแหน่งของบ่อน้ำที่มีข้อมูลระดับน้ำ เลือกบ่อในชั้นน้ำเดียวกัน มีระยะท่อกรองและปลายท่อที่วางลึกเหนือระดับทะเลปานกลางเท่ากัน

2) ไม่เลือกบ่อที่รับน้ำจากหลายระยะ เนื่องจากไม่สามารถใช้ค่าที่วัดได้เป็นตัวแทนของระดับแรงดันน้ำ บ่อน้ำบาดาลเพื่อการอุปโภคบริโภคของประเทศไทยส่วนใหญ่เป็นบ่อที่รับน้ำหลายระยะ เนื่องจากมีเจตนาให้ผลิตน้ำบาดาลได้มากที่สุด แต่กลับใช้จำแนกชั้นน้ำไม่ได้หรือใช้วาดตาข่ายการไหลไม่ได้ เพราะข้อมูลไม่เป็นตัวแทนของชั้นน้ำใดเลย



ประการ โดยมีทิศทางการไหลของน้ำบาดาลเป็นเส้นตั้งฉากพุ่งออกไปจากระนาบชั้นเท้าของระดับแรงดันน้ำ

นอกจากนี้การขึ้นลงของระดับน้ำบาดาลใช้วิธีวัดระดับน้ำบาดาลและน้ำแม่ น้ำรายสัปดาห์ตามเวลาที่เปลี่ยนแปลงไปในระหว่างปี พ.ศ. 2550–2553 มีการเปรียบเทียบผลกับตาข่ายการไหลทั้งแนวราบและแนวตั้ง จากนั้นจำแนกพลวัตการไหลของน้ำบาดาลออกเป็นระยะ ๆ โดยใช้ รูปที่ 1

### 3.4 การเก็บตัวอย่างน้ำและการตรวจวิเคราะห์

#### 3.4.1 วิธีการทั่วไปและระเบียบวิธีมาตรฐาน

วิธีและระยะเวลาเก็บรักษาตัวอย่างน้ำบาดาลเป็นไปตามมาตรฐานวิชาการ (ตารางที่ 2) การเก็บน้ำส่วนใหญ่ใช้ขวดที่ทำจากโพลีเอทิลีน (Poly-Ethylene, PE) ก่อนใช้ได้ล้างให้สะอาดด้วยกรดไฮโดรคลอริกเจือจางน้ำในอัตราส่วน 1:1 แล้วล้างออกด้วยน้ำสะอาด ผึ่งให้แห้ง แล้วเก็บใส่ถุงสะอาดปิดอย่างมิดชิด เตรียมขวดขนาด 1 ลิตร จำนวน 3 ขวดต่อจุดเก็บตัวอย่าง ดังนี้

ตารางที่ 2. วิธีและระยะเวลาเก็บรักษาตัวอย่างน้ำบาดาล

สิ่งที่ตรวจ	ปริมาตรน้ำ [มิลลิลิตร]	วิธีเก็บรักษา	เวลาเก็บ สูงสุด
บีโอดี (5 วัน)	1,000	แช่เย็น 4 องศาเซลเซียส	6 ชั่วโมง
ของแข็งละลายน้ำทั้งหมด	200	แช่เย็น 4 องศาเซลเซียส	7 วัน
$\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$	500	กรองทันที เติมกรดไนตริก 7 มิลลิลิตรต่อ น้ำ 1 ลิตร	6 เดือน
$\text{Cl}^-$ , $\text{F}^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{SiO}_2$	1,000	แช่เย็น 4 องศาเซลเซียส	28 วัน
$\text{HCO}_3^-$ , $\text{CO}_3^{2-}$	200	แช่เย็น 4 องศาเซลเซียส	1 วัน
$\text{Fe}^{2+}$	100	กรองทันที เติมกรดไฮโดรคลอริก 20 มิลลิลิตรต่อน้ำ 1 ลิตร	6 เดือน
โลหะหนัก	500	กรองทันที เติมกรดไนตริก 7 มิลลิลิตรต่อ น้ำ 1 ลิตร	6 เดือน

ที่มา: Eaton et al. (2005)

1) เก็บน้ำเพื่อตรวจวิเคราะห์ไอออน ไม่ใส่กรด แล้วพันโดยรอบด้วยแผ่นอลูมิเนียมบาง

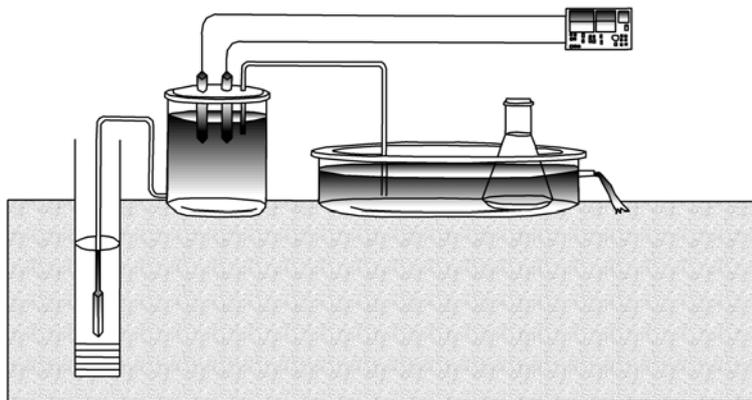
2) เก็บน้ำเพื่อตรวจวิเคราะห์โลหะ นิยมใช้ขวดแก้วสีชา ใส่กรดไนตริกเข้มข้นจนกระทั่งความเป็นกรดเป็นด่างมีค่าน้อยกว่า 2 ในทางปฏิบัติคือเติมกรด 7–10 มิลลิลิตรต่อตัวอย่างน้ำบาดาล 1 ลิตร ไม่ต้องห่อหุ้ม

3) ทำเหมือนขวดที่หนึ่งใช้เป็นน้ำสำรองสำหรับใช้ตรวจวัดซ้ำ

ก่อนเก็บตัวอย่างน้ำได้ทำการสูบล้าง (well purging) เพื่อสูบน้ำบาดาลที่ค้างในบ่อทิ้งเป็นเวลาประมาณ 5 นาที เพื่อให้น้ำบาดาลจากชั้นน้ำไหลเข้าสู่บ่อ ใช้เครื่องวัดอุณหภูมิหรือการนำไฟฟ้าวัดน้ำที่ไหลผ่านไป เมื่ออุณหภูมิหรือการนำไฟฟ้ามีค่าคงที่จึงหยุดสูบล้างแล้วเริ่มต้นเก็บตัวอย่าง

เครื่องมือที่นำน้ำบาดาลออกมาจากบ่อส่วนมากใช้กระบอบอกตักน้ำ (bailer) ซึ่งคือกระบอบอกที่ข้างในกลวงสำหรับใส่น้ำ ด้านล่างมีวาล์วปิดได้เอง เมื่อหย่อนลงไปน้ำจะไหลเข้าจากทางด้านล่าง เมื่อยกขึ้นน้ำหนักของน้ำบาดาลตัวอย่างจะกดทับวาล์วให้ปิด น้ำจะไม่ไหลออกที่ก้นจากนั้นต้องเทน้ำออกทางด้านบน หรือใช้เครื่องมือดันลูกกลอยที่วาล์วเพื่อระบายน้ำออก วิธีนี้อาจเกิดการผสมของน้ำภายในบ่อเมื่อดึงกระบอบอกขึ้นมา

การตรวจวิเคราะห์ที่ต้องดำเนินการทันทีในภาคสนาม ได้แก่ ความเป็นกรดเป็นด่าง (pH) อุณหภูมิ ออกซิเจนละลายน้ำ (dissolved oxygen) การนำไฟฟ้าจำเพาะ (specific conductance) และศักย์รีดอกซ์ (redox potential, Eh, ORP) การวิจัยนี้ใช้เซลล์ไหลผ่าน (flow-through cell) ร่วมกับการตรวจวัดเพื่อป้องกันไม่ให้น้ำบาดาลสัมผัสกับอากาศ (รูปที่ 5)



รูปที่ 5. เซลล์น้ำไหลผ่าน วิธีนี้ป้องกันน้ำไม่ให้น้ำสัมผัสกับอากาศและใช้วัดศักย์รีดอกซ์ของน้ำบาดาลและสารละลายไซเบลล์

วิธีตรวจวัดศักย์รีดอกซ์มักจะทำผิดกันมาก เพราะใช้วิธีจุ่มหัววัดลงในน้ำบาดาล ตัวอย่างแล้วอ่านค่าโดยตรงเช่นเดียวกับที่ทำในการวัดความเป็นกรดเป็นด่าง แต่วิธีที่ถูกต้องคือ จะต้องนำสารละลายไซเบลล์ (Zobell's solution) ซึ่งเป็นสารละลายมาตรฐานของโปแตสเซียมเพอโรไซยาไนด์ที่ทราบค่าศักย์รีดอกซ์ที่แน่นอน ใส่ภาชนะแก้วรูปชมพูก่อนนำลงไปแช่อยู่ในน้ำบาดาลตัวอย่างที่ไหลผ่าน เพื่อให้มีอุณหภูมิเท่ากับกับน้ำบาดาลตัวอย่างในเซลล์ไหลผ่าน ศักย์รีดอกซ์ของสารละลายไซเบลล์แปรเปลี่ยนได้ตามอุณหภูมิ เช่น อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียสมีค่า 430 มิลลิโวลต์ อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียสมีค่า 415 มิลลิโวลต์ และอุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียสมีค่า 405 มิลลิโวลต์ เป็นต้น (Wood, 1976) จากนั้นตรวจวัดค่าศักย์รีดอกซ์ทั้งจากน้ำบาดาลตัวอย่างและจากสารละลายไซเบลล์ แล้วนำค่าที่ได้ไปคำนวณดังนี้

$$Eh_{sys} = Eh_{ob} + Eh_{Zobell} - Eh_{Zobell-ob} \quad (1)$$

โดยที่  $Eh_{sys}$  = ศักย์รีดอกซ์ของน้ำบาดาลที่แท้จริง [มิลลิโวลต์]

$Eh_{ob}$  = ศักย์รีดอกซ์ของน้ำบาดาลที่ตรวจวัดได้ในภาคสนาม [มิลลิโวลต์]

$Eh_{Zobell}$  = ศักย์รีดอกซ์ของสารละลายไซเบลล์ตามทฤษฎี [มิลลิโวลต์]

$Eh_{Zobell-ob}$  = ศักย์รีดอกซ์ของสารละลายไซเบลล์ที่ตรวจวัดได้ในภาคสนาม [มิลลิโวลต์]

เช่น น้ำบาดาลมีอุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ซึ่งตามทฤษฎีศักย์รีดอกซ์ของสารละลายไซเบลล์มีค่า 430 มิลลิโวลต์ ( $Eh_{Zobell}$ ) จากนั้นตรวจวัดค่าศักย์รีดอกซ์ของน้ำบาดาลในภาคสนาม ( $Eh_{ob}$ ) ได้เท่ากับ 30 มิลลิโวลต์ และศักย์รีดอกซ์ของสารละลายไซเบลล์ที่ตรวจวัดได้ในภาคสนาม ( $Eh_{Zobell-ob}$ ) มีค่า 200 มิลลิโวลต์ ดังนั้นศักย์รีดอกซ์ของน้ำบาดาลที่แท้จริง ( $Eh_{sys}$ ) จึงมีค่าเท่ากับ  $30+430-200 = 260$  มิลลิโวลต์ ถ้าใช้ค่า 30 มิลลิโวลต์จะทำให้แปลความหมายระบบเคมีของน้ำบาดาลผิดในทันที

**ตารางที่ 2** แสดงตัวอย่างการรักษาสภาพของตัวอย่างน้ำบาดาล เมื่อเติมสารเคมีรักษาสภาพแล้ว ให้เขย่าขวดเบา ๆ เพื่อให้มันละลายเป็นเนื้อเดียวกันกับน้ำ ดิจิตอลและใส่ถุงพลาสติก 1 ชั้น แช่ในถังน้ำแข็งโดยไม่ให้น้ำแข็งท่วมคอขวด หมั่นคอยตรวจการละลายของน้ำแข็งและเทน้ำจากการละลายทิ้งด้วยวิธีกัลกน้ำ

สำหรับตัวอย่างควบคุมคุณภาพ (QA/QC sample) จำนวน 1 ตัวอย่าง ได้เก็บซ้ำโดยไม่แจ้งให้ผู้ตรวจวิเคราะห์ในห้องปฏิบัติการทราบล่วงหน้า การตรวจวิเคราะห์คุณภาพน้ำบาดาลดำเนินการตามวิธีมาตรฐานซึ่งกำหนดโดย Eaton et al. (2005) เป็นมาตรฐานในวงวิชาการการตรวจวิเคราะห์ทั้งน้ำดีและน้ำเสีย (**ตารางที่ 3**)

การเก็บตัวอย่างน้ำบาดาลและน้ำแม่ น้ำทำอย่างน้อยปีละ 1 ครั้งในเดือนเมษายน โดยที่ปีแรกได้ตรวจวัด 4 ระยะตาม **รูปที่ 1** แต่ปีที่ 2-3 ตรวจวัดปีละ 1 ครั้ง เนื่องจากคุณภาพน้ำทางเคมีไม่เปลี่ยนแปลงมากนัก น้ำแม่ น้ำเก็บที่ความลึก 30 เซนติเมตรใต้ผิวน้ำ ก่อนเก็บน้ำมีการกรองด้วยกระดาษกรองขนาด  $0.45 \mu m$  สำหรับน้ำบาดาลมีการเก็บทั้งชนิดกรองและไม่กรองด้วย

กระดาษกรองขนาด 0.45  $\mu\text{m}$  ผ่านเซลล์ไหลผ่านที่มีไส้กรองภายใน (Puls and Barcelona, 1989) ตัวอย่างน้ำประกันคุณภาพเก็บทุก ๆ 10 ตัวอย่าง การตรวจวิเคราะห์ทางเคมีทำภายใน 1 วันหลังเก็บตัวอย่างโดยใช้วิธีการมาตรฐาน (Eaton et al., 2005)

ตารางที่ 3. วิธีตรวจวิเคราะห์คุณภาพน้ำบาดาล

สิ่งที่ตรวจ	วิธีตรวจวิเคราะห์
pH, T, SC, DO	multiparameter meter
TDS	2540B Dried at 105 องศาเซลเซียส
$\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$	3500B Atomic Absorption Spectrometric Method
$\text{Cl}^-$ , $\text{F}^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{NO}_3^-$	4500F, B, C, F Ion Chromatographic Method
$\text{HCO}_3^-$ , $\text{CO}_3^{2-}$	2320B Titration Method
$\text{SiO}_2$	4500D Molybdosilicate Method
Fe	3500D Phenanthroline Method
Mn	3500B Atomic Adsorption Spectrometric Method

ที่มา: Eaton et al. (2005)

### 3.4.2 พารามิเตอร์ภาคสนามและไอออนหลัก

พารามิเตอร์ภาคสนามและสารที่ไม่เสถียรได้ถูกตรวจวัดในภาคสนาม ได้แก่ อุณหภูมิ (T) การนำไฟฟ้าจำเพาะ (SC) ออกซิเจนละลายน้ำ (DO) pH และศักย์รีดอกซ์ (Eh) การตรวจวัดทำทันทีที่การสูบน้ำสำเร็จลงโดยใช้เครื่อง YSI-556MS multiple probes ที่แช่ในเซลล์ไหลผ่าน ส่วนออกซิเจนละลายน้ำใช้ membrane electrode ที่มี detection limit เท่ากับ 0.2 mg/L (Rose and Long, 1988) Eh ใช้วิธีของ Wood (1976) การเผาระวังทำรายสัปดาห์

สำหรับไอออนหลัก น้ำตัวอย่างถูกเก็บรักษาโดยการเติมกรด 0.625 mL  $\text{HNO}_3$ /125 mL water ในขวด PE ปิดฝาโดยไร้ฟองอากาศและเก็บแช่แข็งไว้ที่อุณหภูมิ 4°C ก่อนส่งไปยังห้องปฏิบัติการ การตรวจวิเคราะห์สภาพต่างใช้วิธีไตเตรต Bicarbonate ( $\text{HCO}_3^-$ ) ใช้วิธี potentiometric (back) titration Carbonate ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) ใช้วิธีคำนวณ Chloride ( $\text{Cl}^-$ ) และ sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) ใช้วิธี ion chromatography Silica ( $\text{SiO}_2$ ) ใช้วิธี molybdosilicate Sodium ( $\text{Na}^+$ ), potassium ( $\text{K}^+$ ), calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ) และ magnesium ( $\text{Mg}^{2+}$ ) ใช้วิธี atomic adsorption spectrophotometer (AAS) Total dissolved solids (TDS) ใช้วิธีอบแห้งที่ 180°C และเปรียบเทียบกับค่าที่แปลงมาจาก SC

### 3.4.3 สปีชีส์รีดอกซ์

โลหะส่วนมากเติมกรด 0.625 mL HNO<sub>3</sub>/125 mL water ในขวด PE สำหรับ ferrous iron (Fe<sup>2+</sup>) เติมกรด 2 mL HCl/100 mL water Sulfide (S<sup>2-</sup>) ใช้วิธีเติม 2N zinc acetate solution อัตรา 20 drops/100 mL sample Sulfide (S<sup>2-</sup>) ใช้วิธี methylene blue Nitrite (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) และ nitrate (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) ใช้วิธี ion chromatography Ammonia (NH<sub>3</sub>) ใช้วิธี nesslerization Ammonium (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) ใช้วิธี phenate Fe<sup>2+</sup>, total iron (Fe<sub>total</sub>) และ manganese (Mn<sup>2+</sup>) ใช้วิธี atomic adsorption spectrophotometer (AAS) ซึ่งมี detection limit ประมาณ 0.2 µM Ferric iron (Fe<sup>3+</sup>) ได้มาจากการคำนวณดังนี้ (Puls and Barcelona, 1989)

$$Fe^{3+} = Fe_{total} - Fe^{2+} \quad (2)$$

โดยที่ Fe<sup>3+</sup> คือ ferric iron (mg/L), Fe<sub>total</sub> คือ total mobile iron (mg/L) และ Fe<sup>2+</sup> คือ dissolved ferrous iron (mg/L)

ในปีที่ 2-3 ได้มีการสุ่มตรวจสปีชีส์รีดอกซ์ ได้แก่ ferrous iron (Fe<sup>2+</sup>), total iron (Fe<sub>total</sub>), manganese (Mn<sup>2+</sup>), sulfate (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), sulfide (S<sup>2-</sup>), nitrite (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>), nitrate (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), ammonia (NH<sub>3</sub>) และ ammonium (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) รวม 4 ครั้ง

### 3.5 การจำลองแบบและการแปลความหมาย

การวิเคราะห์ความน่าเชื่อถือของผลการตรวจวิเคราะห์น้ำบาดาลใช้หลายวิธีดังนี้

**1) สมดุลประจุ (charge balance)** ใช้ได้ดีกับน้ำบาดาลธรรมชาติ เริ่มจากแปลงหน่วยไอออนหลักจากมิลลิกรัมต่อลิตรเป็นมิลลิอิกวาเลนต์ต่อลิตร โดยการหารด้วยมวลโมเลกุลหรือมวลอะตอม และคูณด้วยค่าประจุ แล้วคำนวณตั้ง **สมการที่ 3** ผลการตรวจวิเคราะห์ที่น่าเชื่อถือมีสมดุลประจุไม่เกินร้อยละ 5 (Appelo and Postma, 2001)

$$CB = \frac{\sum CA + \sum AN}{\sum CA - \sum AN} \times 100 \quad (3)$$

โดยที่ CB = สมดุลประจุ (ร้อยละ)

CA = ประจุบวก (meq/L)

AN = ประจุลบ (meq/L)

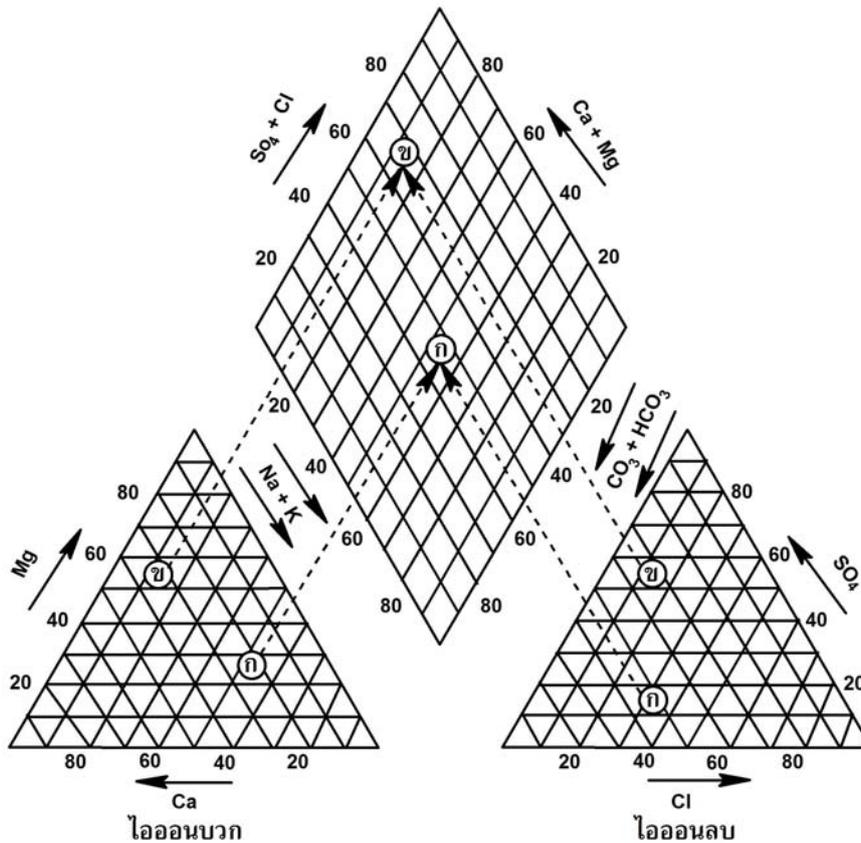
**2) ตัวอย่างน้ำประกันคุณภาพ** การเปรียบเทียบตัวอย่างน้ำประกันคุณภาพกับตัวอย่างที่เก็บเข้ามาว่ามีความแตกต่างเพียงใด ไม่มีข้อกำหนดแน่นอนว่าความแตกต่างเพียงใดจึงจะเข้าข่ายน่าเชื่อถือ ได้ใช้วิจารณ์ฐานทางวิชาการ

**3) ค่าธรรมชาติ** ใช้ค่าที่เคยได้มาก่อนเปรียบเทียบ

### 3.5.1 ไอออนหลัก

แผนภูมิของไพเพอร์ (Piper's diagram) ใช้หลักการของแผนภูมิสามเหลี่ยม (trilinear diagram) กลุ่มไอออนบวกอยู่ด้านซ้ายมือ กลุ่มไอออนลบอยู่ด้านขวามือ นำค่าความเข้มข้นของไอออนแต่ละกลุ่มในหน่วย meq/L มาคำนวณสัดส่วนเป็นร้อยละและลงจุดในแผนภูมิ จากนั้นโยงจุดทั้งสองไปยังรูปสี่เหลี่ยมข้าวหลามตัดด้านบน น้ำบาดาลที่ได้มาจากชั้นน้ำเดียวกัน จะมีตำแหน่งในรูปสี่เหลี่ยมข้าวหลามตัดใกล้เคียงกัน (รูปที่ 6) ดังนั้น ผลการตรวจวิเคราะห์น้ำ 1 ตัวอย่าง จะได้เพียง 1 จุด จุดที่ตกลงในเขตย่อยหนึ่ง ๆ ในรูปสี่เหลี่ยมข้าวหลามตัดจะถูกจัดให้มี **ชุดลักษณะอุทกเคมี (hydrochemical facies)** เป็นของตัวอย่างน้ำนั้น ๆ (รูปที่ 7) ในการนี้ น้ำบาดาลจากชั้นน้ำบาดาลเดียวกันมีแนวโน้มจะอยู่ในชุดลักษณะอุทกเคมีเดียวกัน ยกเว้นเกิดวิวัฒนาการทางเคมีหรือกระบวนการอื่น ๆ ที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของส่วนประกอบทางเคมีของน้ำบาดาล

ต่อไปนี้จะอธิบายวิธีอ่านจุดในแผนภูมิไพเพอร์ (รูปที่ 6)

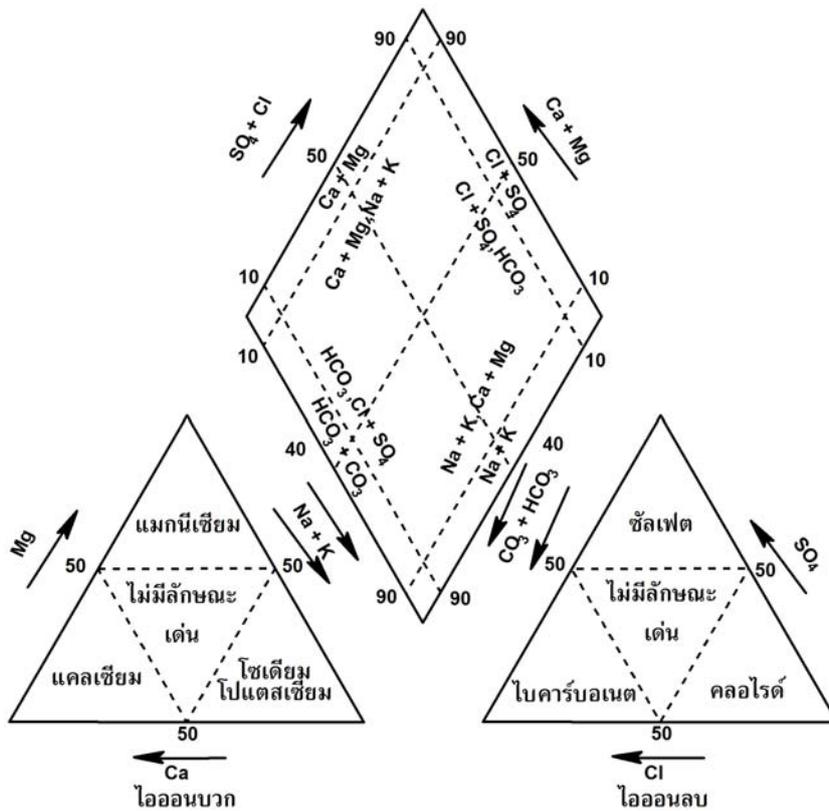


รูปที่ 6. แผนภูมิของไพเพอร์

ก. จุด ก มีค่ากลุ่มไอออนบวกคือ ความเข้มข้นของโซเดียมรวมกับโพแทสเซียมร้อยละ 53 แคลเซียมร้อยละ 22 และแมกนีเซียมร้อยละ 25 รวมไอออนบวกเป็นร้อยละ 100 และมีค่ากลุ่มไอออนลบคือ คลอไรด์ร้อยละ 32 ซัลเฟตร้อยละ 14 คาร์บอเนตรวมกับไบคาร์บอเนตร้อยละ 54 รวมไอออนลบเป็นร้อยละ 100

ข. จุด ข มีค่ากลุ่มไอออนบวกคือ ความเข้มข้นของโซเดียมรวมกับโพแทสเซียมร้อยละ 15 แคลเซียมร้อยละ 32 และแมกนีเซียมร้อยละ 53 และมีค่ากลุ่มไอออนลบคือ คลอไรด์ร้อยละ 13 ซัลเฟตร้อยละ 54 คาร์บอเนตรวมกับไบคาร์บอเนตร้อยละ 33

เมื่อวาด รูปที่ 6 แล้วให้เทียบตำแหน่งจุดจาก รูปที่ 7 เพื่ออ่านค่าชุดลักษณะอุทกเคมี ตัวอย่างเช่น จุด ก มีชุดลักษณะอุทกเคมีคือโซเดียม-โพแทสเซียม-ไบคาร์บอเนต จุด ข มีชุดลักษณะอุทกเคมีคือ แมกนีเซียม-ซัลเฟต



รูปที่ 7. ชุดลักษณะอุทกเคมีในแผนภูมิของไฟเฟอร์

### 3.5.2 แผนภูมิ pH–Eh

การวิเคราะห์สถานะที่เสถียรของสสารในน้ำแม่ น้ำและน้ำบาดาลใช้วิธีวาดลงในแผนภูมิ pH–Eh แล้วให้เหตุผลอธิบายสิ่งที่พบ

### 3.5.3 การจำลองแบบสปีชีเอชัน

ในน้ำตัวอย่างแต่ละอัน ได้ทำการจำลองแบบสปีชีเอชันเพื่อคำนวณ saturation index ของไอออนเมื่อเปรียบเทียบกับแร่ชนิดต่าง ๆ โปรแกรมที่ใช้คือ PHREEQC version 2 (Parkhurst and Appelo, 1999) แร่ที่ปรากฏในชั้นน้ำได้มาจากการสังเกตและจำแนกชนิดก่อนหน้านั้น เน้นสปีชีส์ที่มีแอกทิวิตีสูง มีการวัดความเข้มข้นของสปีชีส์รีดอกซ์ลงบนแผนที่เพื่อเปรียบเทียบกับตาข่ายการไหลและวิเคราะห์ลำดับรีดอกซ์ที่ปรากฏ

### 3.5.4 ลำดับรีดอกซ์ของการกรองริมตลิ่งเข้าสู่ชั้นน้ำ

ลำดับรีดอกซ์มีการวิเคราะห์โดยพิจารณาจากความเข้มข้นของรีดอกซ์สปีชีส์ต่าง ๆ ที่เปลี่ยนแปลงตามระยะทาง โดยเน้นแบ่งเขตออกเป็น

1. เขตรีดักชันของออกซิเจน–ไนเตรต (Oxygen–nitrate reduction zone)
2. เขตรีดักชันของเหล็ก/แมงกานีส (Fe–/Mn–oxyhydroxide reduction zone)
3. เขตการกำจัดแมงกานีส (Mn removal zone)
4. เขตรีดักชันของซัลเฟต (Sulfate reduction zone)
5. เขตเหล็กและแมงกานีสสูง (High Fe/Mn zone)

## 3.6 การเกิดเหล็กในน้ำบาดาลระดับตื้น

เน้นการวิเคราะห์งานวิจัยในอดีตที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาเคมีและชีวเคมีของแร่เหล็กและสปีชีส์ของเหล็กชนิดต่าง ๆ ที่เคยมีรายงานไว้ จากนั้นรวบรวมมาไว้ในตาราง เพื่อสังเคราะห์กระบวนการที่เกิดขึ้นกับแหล่งที่มาของเหล็กในน้ำบาดาลให้มีความสอดคล้องและต่อเนื่องกันอย่างไร มีเหตุผลทางวิชาการกับผลการตรวจวิเคราะห์น้ำที่ได้ในการวิจัยนี้ ต่อมาวาดเป็นแผนภูมิแสดงกระบวนการเกิดเหล็กในน้ำบาดาลระดับตื้น

## บทที่ 4

### ผลการวิจัย

#### 4.1 แร่ในชั้นน้ำ

ตะกอนธารน้ำปัจจุบัน คือ ตะกอนที่ตกทับถมอยู่ตามที่ราบน้ำท่วมถึงของธารน้ำปัจจุบัน ทรายและกรวดเป็นชั้นน้ำที่ดีมาก แต่ถ้าเป็นทรายแป้งจะให้น้ำน้อยมากหรือเป็นชั้นที่บีบน้ำได้ ทรายแป้งสามารถไหลเข้าสู่บ่อและทำให้บ่ออุดตันได้ ธารน้ำที่ไหลผ่านได้นำพาเอาตะกอนมากับน้ำด้วย ตะกอนกรวดทรายจะตกทับถมในพื้นที่ที่มีกระแสน้ำไม่ไหลเชี่ยว ในฝั่งตรงกันข้ามจะเกิดการกัดเซาะจนตลิ่งพัง การกวัดแกว่งของธารน้ำทำให้เกิดเป็นชั้นกรวดทรายที่ยาวต่อเนื่อง โคลนหรือแร่ดินเหนียวที่แขวนลอยอยู่ในน้ำจะเกิดการตกตะกอนหลังการเกิดน้ำท่วมล้นออกไปจากแม่น้ำ

ชั้นน้ำประกอบด้วยกรวดทรายหยาบโดยมีดินเหนียวและทรายแป้งเป็นชั้นที่บีบน้ำ ชั้นน้ำตะกอนน้ำพาเรียกชื่อว่า ชั้นน้ำเจ้าพระยา ตะกอนเหล่านี้ถูกพัดพามาทับถมโดยกระแสน้ำ เช่น โคน้ำด้านในของตะกอนธารน้ำที่เรียกว่า สันดอนริมน้ำ (point bar) เมื่อธารน้ำกวัดแกว่งไปตามกาลเวลา ตะกอนกรวดทรายเหล่านี้จะมีรูปร่างโดยรวมเป็นชั้นหนาและยาวต่อเนื่องในระยะทางไกล ๆ ได้ ตะกอนน้ำพาก็เก็บน้ำบาดาลดีที่สุด เพราะน้ำจืดและให้น้ำมาก ตะกอนน้ำพาที่สำคัญมี 2 ยุค ดังนี้

1) กรวดทรายของลำน้ำยุคปัจจุบัน มักสะสมตัวอยู่ตื้น ได้แก่ แม่น้ำเจ้าพระยาและสาขา (ปิง วัง ยม และน่าน) แม่น้ำโขงและสาขา (มูลและชี) แม่น้ำสายเล็กและสั้นอื่น ๆ ในภาคใต้ ภาคตะวันตก และภาคตะวันออก ตะกอนจากแม่น้ำสายใหญ่มักมีความกลมมนสูงและคัดขนาดดี แต่แม่น้ำสายเล็กจะเป็นเหลี่ยมมากกว่าและคัดขนาดไม่ดี สัมประสิทธิ์ของการซึมได้มีค่า 10–100 เมตรต่อวัน ให้น้ำ 40–60 ลูกบาศก์เมตรต่อชั่วโมง ซึ่งมีศักยภาพสูง

2) กรวดทรายกลางแอ่งสะสมตัวยุคเทอร์เชียรี ชั้นน้ำมักมีความหนามากในกราเบน (graben) ในภาคกลางเรียกว่า แอ่งน้ำบาดาลเจ้าพระยา โดยถ้าตั้งอยู่เหนือจังหวัดนครสวรรค์ไปจนถึงอำเภอพิชัย จังหวัดอุตรดิตถ์ จะเรียกว่า แอ่งน้ำบาดาลเจ้าพระยาตอนบน แต่ถ้าตั้งอยู่ต่ำกว่าจังหวัดนครสวรรค์ลงมาจนถึงกรุงเทพมหานคร จะเรียกว่า แอ่งน้ำบาดาลเจ้าพระยาตอนล่าง ในขณะที่ภาคเหนือจะเป็นแอ่งสะสมตะกอนระหว่างภูเขา เช่น แอ่งเชียงใหม่ และแอ่งลำปาง สำหรับในแอ่งเชียงใหม่ ชั้นน้ำคุณภาพดีมีความลึก 170–300 เมตร ชั้นน้ำเป็นกรวดทรายหยาบ

และแทรกสลัปโดยดินเหนียว มีจำนวนหลายชั้น ในแอ่งเจ้าพระยาตอนล่างมีจำนวน 7 ชั้น แต่ละชั้นมีความหนาประมาณ 50 เมตร สัมประสิทธิ์ของการซึมได้มีค่า 55–80 เมตรต่อวัน แต่แอ่งเจ้าพระยาตอนบนยังไม่มี การสำรวจอย่างละเอียด ถ้าบริเวณใดตั้งอยู่ใกล้ทะเล น้ำบาดาลอาจกร่อยหรือเค็มได้เนื่องจากเกิดน้ำทะเลแทรกทั้งในอดีตและปัจจุบัน ชั้นน้ำที่ตั้งอยู่บนชั้นเกลือหินในภาคตะวันออกเฉียงเหนืออาจกร่อยหรือเค็มได้เช่นกันกับน้ำบาดาลริมทะเล นอกจากนี้ ยังพบบ่อน้ำพุที่อำเภอขามเฒ่าลักษณะน้ำและอำเภอคลองขลุง จังหวัดกำแพงเพชร ส่วนในกรุงเทพมหานครพบเมื่อเจาะลึกมากกว่า 450 เมตร แต่น้ำอุ่น 70–80 องศาเซลเซียส

แร่ในชั้นน้ำที่พบ ได้แก่ ฮีมาไทต์ (hematite) แมกนีไทต์ (magnetite) อิลมิไนต์ (ilmenite) เฟอริไฮไดรต์ (ferrihydrite) เหล็กออกซิไฮดรอกไซด์ (Fe-oxyhydroxides) เกอไทต์ (goethite) ลิมอไนต์ (limonite) ซิเดอไรต์ (siderite) ไพไรต์ (pyrite) คาลโคไพไรต์ (chalcopyrite) อาซีนไพไรต์ (arsenopyrite) ออไรต์ (augite) ฮอว์นเบลนด์ (hornblende) โอลิวีน (olivine) และไบโอไทต์ (biotite) (รูปที่ 8)

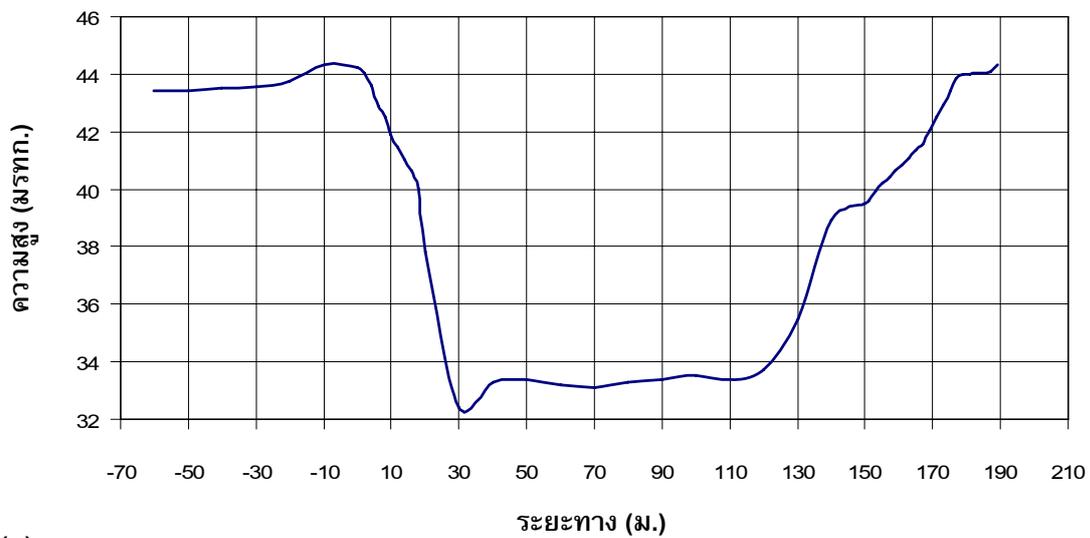


รูปที่ 8. ตะกอนทรายชั้นน้ำ ประกอบด้วยแร่ควอตซ์ แร่เฟลด์สปาร์ แร่ไมกา แร่ฮีมาไทต์ และเศษหิน มีสนิมเหล็กเคลือบผิวบาง ๆ

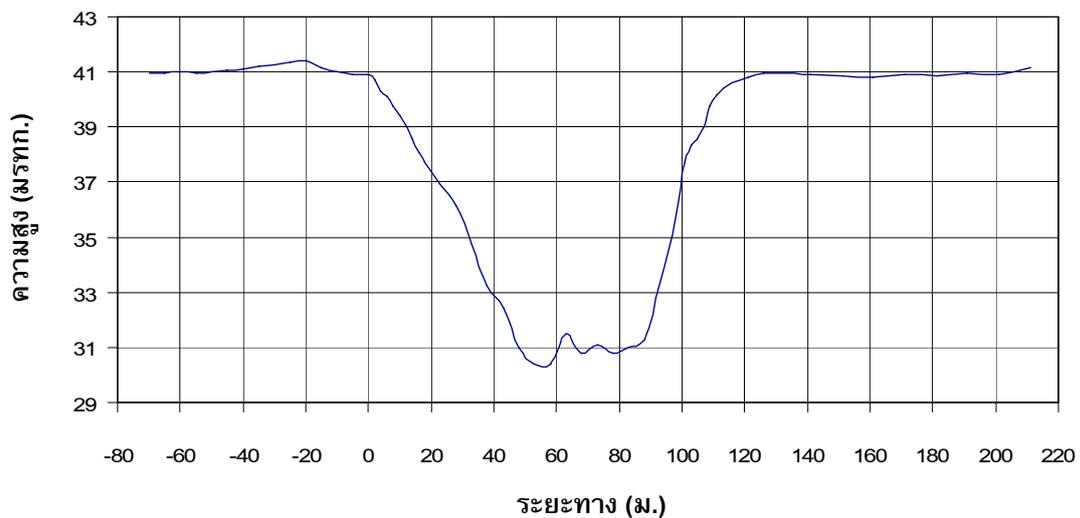
## 4.2 ภาพตัดขวางแม่น้ำ

จากผลการตรวจโดยใช้เครื่องโซนิกข้ามแม่น้ำพบว่า แม่น้ำน่านกว้างกว่าแม่น้ำยมแต่มีความลึกใกล้เคียงกัน แม่น้ำน่านมีก้นกว้างกว่าแม่น้ำยม จึงมีปริมาณน้ำไหลผ่านมากกว่าแม่น้ำยม (รูปที่ 9)

(ก)



(ข)

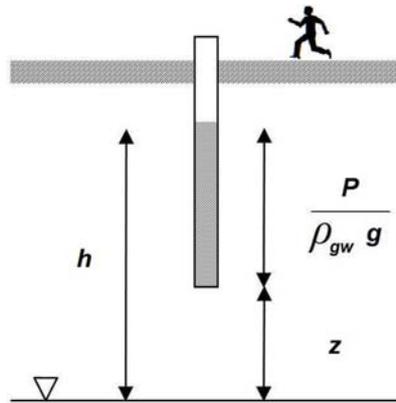


รูปที่ 9. ภาพตัดขวางแม่น้ำ (ก) แม่น้ำน่าน ณ จุด N (ข) แม่น้ำยม ณ จุด Y ในวันที่ 15 กันยายน 2550

### 4.3 พลวัตการไหลของน้ำบาดาล

ระดับน้ำบาดาล (groundwater level) คือ ระดับน้ำใต้ดินที่เป็นระนาบรอยต่อระหว่างน้ำบาดาลและอากาศ ถ้าเป็นชั้นน้ำไม่มีแรงดันเรียกว่า ระดับน้ำใต้ดิน (water table) แต่ถ้าเป็นชั้นน้ำมีแรงดันเรียกว่า ระดับแรงดันน้ำ (potentiometric surface) ระดับน้ำบาดาลมีค่าเท่ากับแรงดันน้ำ (hydraulic head) แรงดันน้ำเป็นศัพท์ที่ใช้มากในการศึกษาชลศาสตร์โดยเฉพาะในห้องปฏิบัติการหรือในสาขาวิชาอุทกวิทยา เช่น ระดับน้ำในแม่น้ำจะเรียกว่า ระดับน้ำแม่น้ำ (river stage) ก็จัดเป็นระดับแรงดันน้ำอย่างหนึ่ง ในขณะที่ระดับน้ำบาดาลเป็นศัพท์ที่ใช้ในวงการอุทกธรณีวิทยา โดยเฉพาะในงานภาคสนาม เมื่อ Hubbert (1940) เผยแพร่ผลการวิจัยว่า ระดับน้ำบาดาลแท้ที่จริงแล้วคือแรงดันน้ำทางชลศาสตร์อย่างหนึ่ง จึงมีผู้ใช้ศัพท์แทนกันเรื่อยมา

ผลการวิจัยของ Hubbert (1940) อธิบายว่า แรงดันน้ำ (total head) ในบ่อน้ำเป็นผลรวมของความสูงจากระดับน้ำทะเลปานกลางของปลายด้านล่างของท่อทึบ (elevation head) และระยะแรงดันน้ำที่ยกสูงขึ้นมา (pressure head) (รูปที่ 10) ซึ่งเกี่ยวข้องกับความหนาแน่นของน้ำและความเร่งอันเนื่องมาจากแรงโน้มถ่วงของโลก ดังนี้



รูปที่ 10. ระดับแรงดันน้ำ (ดัดแปลงจาก Hubbert, 1940)

$$h = z + \frac{P}{\rho_{gw} g} \quad (3)$$

โดยที่  $h$  = ระดับแรงดันน้ำ (hydraulic head, total head) [L]

$z$  = ความสูงจากระดับน้ำทะเลปานกลางที่ปลายท่อทึบ (elevation head) [L]

$P$  = ความดันน้ำ [force/L<sup>2</sup> = (ML/T<sup>2</sup>)/L<sup>2</sup> = M/LT<sup>2</sup>]

$\rho_{gw}$  = ความหนาแน่นของน้ำบาดาล [M/L<sup>3</sup>]  $\rho$  อ่านว่าโรว์

$g$  = ความเร่งอันเนื่องมาจากแรงโน้มถ่วงของโลก [L/T<sup>2</sup>]

ระดับแรงดันน้ำไม่ได้ขึ้นอยู่กับเวลา ทั้ง ๆ ที่ระดับน้ำบาดาลนี้เปลี่ยนแปลงตามเวลาอยู่เสมอ สาเหตุของการเปลี่ยนแปลงของระดับน้ำบาดาลตามเวลาที่ผ่านไปยังไม่ทราบแน่ชัด ข้อสรุปในอดีตมีดังนี้

**1) ฤดูกาล** ฤดูกาลเกิดขึ้นจากการที่โลกหมุนรอบดวงอาทิตย์ การเปลี่ยนแปลงระดับน้ำบาดาลภายในปีน้ำหนึ่ง ๆ จะสอดคล้องกับฤดูกาลของโลก เช่น สำหรับในภาคเหนือตอนล่างของประเทศไทย ถ้าบ่อตั้งอยู่ริมแม่น้ำ ระดับน้ำบาดาลจะลดต่ำสุดในเดือนเมษายน และขึ้นสูงสุดในเดือนกันยายน ระดับน้ำบาดาลเปลี่ยนแปลงตามระดับน้ำในแม่น้ำ ถ้าบ่อตั้งอยู่ห่างจากแม่น้ำ ระดับน้ำบาดาลจะขึ้นสูงสุดในเดือนพฤศจิกายนเป็นต้น บางคนว่าช่วงเวลาระหว่างกันยายน-พฤศจิกายน คือเกิดน้ำเต็มไหลลงไปสู่ชั้นน้ำ แต่ผู้เขียนแย้งว่าไม่ใช่ เพราะมีปัจจัยอื่นอีกมาก เช่น ความหนาของชั้นปิดทับชั้นน้ำและสัมประสิทธิ์การซึมได้ของชั้นที่ว่าเป็นต้น อื่นๆ ผู้อ่านต้องระลึกไว้เสมอว่า แต่ละประเทศมีฤดูกาลแตกต่างกัน หรือเกิดฝนตกหรือหิมะตกในเวลาที่แตกต่างกัน ดังนั้นการตอบสนองของระดับน้ำบาดาลจึงแตกต่างกันไป ต้องพิจารณาเป็นกรณีไป

**2) น้ำเต็มแนวตั้ง (vertical recharge)** ถ้าน้ำเต็มมาก ระดับน้ำบาดาลก็ขึ้นสูงและเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็ว ถ้าน้ำเต็มน้อย ระดับน้ำบาดาลก็เปลี่ยนแปลงน้อย แต่อย่างไรก็ตาม เรื่องน้ำเต็มแนวตั้งมีผลต่อระดับน้ำบาดาลอย่างไรยังเป็นที่ยกเถียงกันทางวิชาการ เช่น

**ก. ปัญหาเรื่องมวด (mound)** ซึ่งคือ ระดับแรงดันน้ำที่หนุนสูงในตอนกลางของชั้นน้ำมากกว่าบริเวณที่น้ำบาดาลไหลออกทั้ง 2 ข้าง บางคนว่าเกิดเนื่องจากมีน้ำเต็มแนวตั้ง บางคนว่าเกิดเนื่องจากระดับน้ำผิวดินลดลงกระทันหัน บางคนว่าเกิดจากสาเหตุทั้งคู่

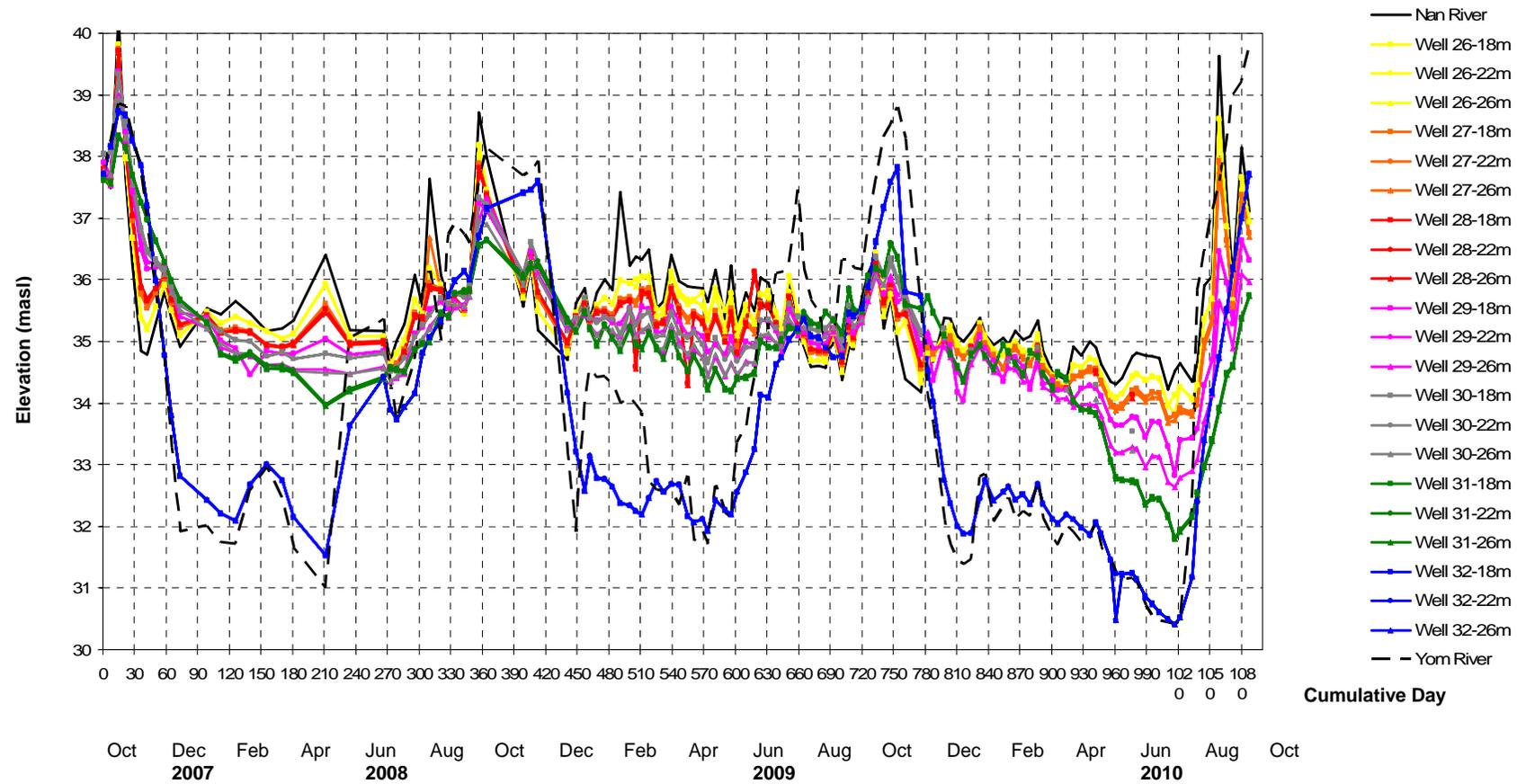
**ข. ปัญหาเรื่องระยะเวลาการซึมได้** ลองพิจารณาดูต่อไปนี้ เช่น ถ้าชั้นน้ำมีดินเหนียวปิดกันอยู่ 10 เมตรจากผิวดินและน้ำไหลซึมผ่านดินเหนียวได้ 1 มิลลิเมตรต่อวัน น้ำจะไหลจากผิวดินลงไปถึงชั้นน้ำต้องใช้เวลา 10,000 วัน เป็นต้น ระยะเวลาที่ได้ทำให้การเปลี่ยนแปลงของระดับน้ำบาดาลไม่เกิดขึ้นตามฤดูกาลแน่นอน เนื่องจากมีค่ามากกว่า 27 ปี จึงเกิดคำถามว่า ถ้าไม่ใช่ น้ำเต็มแนวตั้ง ระดับน้ำที่ขึ้นสูงในช่วงปลายฤดูฝนมีสาเหตุมาจากอะไรกันแน่ อีกทั้งการยกตัวขึ้นสูงนี้เกิดขึ้นทุกปี หากระดับน้ำที่ยกตัวสูงขึ้นไม่ใช่ตัวชี้วัดของปริมาณน้ำที่เพิ่มขึ้นจริง ปริมาณทรัพยากรน้ำบาดาลจะคำนวณอย่างไร นับเป็นสิ่งที่ท้าทายต่อการวิจัยในอนาคตเป็นอย่างยิ่ง

**3) ระดับน้ำผิวดิน** จากประสบการณ์วิจัยของผู้เขียนพบว่า ระดับน้ำในแม่น้ำ 2 สายที่ขนานชั้นน้ำอยู่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงระดับน้ำบาดาลเป็นอย่างมาก (Promma et al., 2007) ขณะนี้กำลังศึกษาเพิ่มเติมเรื่องสาเหตุและการจำลองแบบ

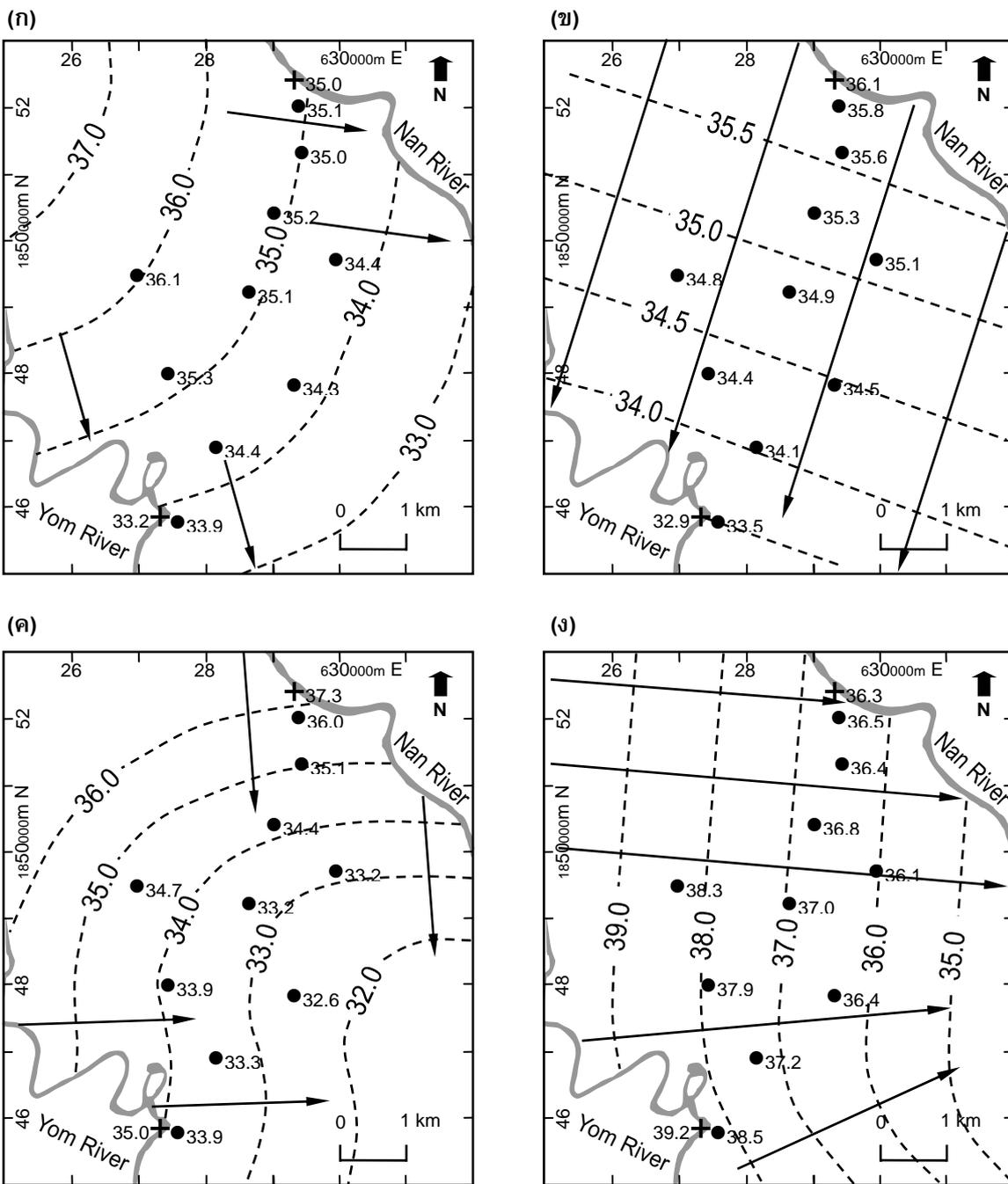
ผลการวิจัยสอดคล้องกับ Promma et al. (2007) ดังนี้ (1) ปฏิสัมพันธ์ระหว่างน้ำบาดาลและน้ำผิวดินมีพลวัตเนื่องจากระดับน้ำแม่ น้ำ่านถูกควบคุมโดยเขื่อนสิริกิติ์ และ (2) พื้นที่ตอนกลางระหว่างแม่น้ำถูกโดดเดี่ยวจากน้ำแม่ น้ำ (รูปที่ 11) ระดับแรงดันน้ำและระดับน้ำแม่ น้ำขึ้นลงสูงสุดในเดือนกันยายน-ตุลาคมในฤดูฝน ระดับน้ำลดลงในฤดูแล้งตั้งแต่เดือนพฤศจิกายนถึง พฤษภาคม แล้วสูงขึ้นในเดือนมิถุนายนในฤดูฝนถัดไป การขึ้นลงเกิดขึ้นทุกปี อาจมีการทิ้งช่วงไม่เท่ากันบ้างตามปริมาณน้ำฝนที่ตกลงในแต่ละปี

ตาข่ายการไหล (flow nets) คือ การตัดกันของเส้นชั้นเท่าของระดับน้ำบาดาลและทิศทางการไหล เส้นชั้นเท่าของระดับน้ำบาดาล (equipotential line) เกิดขึ้นจากการลากเส้นผ่านจุดของข้อมูลระดับน้ำตามบ่อต่าง ๆ เพื่อแสดงค่าที่เท่ากันของระดับน้ำบาดาล ทิศทางการไหล (flow line) เกิดขึ้นจากการลากเส้นในภายหลังที่วาดเส้นชั้นเท่าของระดับน้ำบาดาลเสร็จแล้ว โดยถ้าเป็นชั้นน้ำไอโซโทรปิกและเนื้อเดียว ทิศทางการไหลจะมีมุมตั้งฉากกับเส้นชั้นเท่าของระดับน้ำบาดาล ถ้าเป็นชั้นน้ำแอนไอโซโทรปิกและเนื้อเดียว เส้นทั้งสองจะมีมุมไม่ตั้งฉากต่อกัน ส่วนจะมีมุมเท่าใดขึ้นอยู่กับระดับความแตกต่างของแอนไอโซโทรปี นักวิชาการส่วนมากแสดงเฉพาะเส้นชั้นเท่าของระดับน้ำบาดาล เพื่อล้อกับการเขียนแผนที่ภูมิประเทศที่แสดงเฉพาะเส้นชั้นเท่าของผิวดิน

ทฤษฎีพลวัตการไหลของน้ำบาดาลระหว่างแม่น้ำสองสายกล่าวว่า การเปลี่ยนแปลงตามฤดูกาลของน้ำผิวดินทำให้ระดับแรงดันน้ำบาดาลเปลี่ยนแปลงไป ทำให้รูปแบบการไหลรวมมีทิศทางซิกแซกมากกว่าที่จะเกิดการไหลอย่างต่อเนื่องเป็นเส้นโค้ง พลวัตการไหลของน้ำบาดาลระหว่างแม่น้ำสองสายนี้เป็นวัฏจักรที่มี 4 ระยะ ได้แก่ aquifer discharge, direct river-to-river flow, aquifer recharge และ reverse of river-to-river flow (รูปที่ 12) ในพื้นที่ตอนกลางระหว่างแม่น้ำจึงถูกโดดเดี่ยวจากน้ำแม่ น้ำที่มีปริมาณออกซิเจนละลายน้ำสูง การที่ไม่มีน้ำจากแม่น้ำมาผสมมีอิทธิพลสูงกว่าน้ำเติมแนวตั้งจากน้ำฝนหรือคลองน้ำ กระบวนการนี้ใช้อธิบายความเข้มข้นของเหล็กที่สูงผิดปกติในพื้นที่ตอนกลางระหว่างแม่น้ำสองสายได้ดีกว่าทฤษฎีเก่าเกี่ยวกับวิวัฒนาการทางอุทกธรณีเคมีตามเส้นทางการไหลอย่างต่อเนื่อง



รูปที่ 11. การเปลี่ยนแปลงของระดับแรงดันน้ำและระดับน้ำในแม่น้ำ ปี พ.ศ. 2550–2553 ความลึกของปลายท่อกรอง: เหลือง 18 ม. เทา 24 ม. ฟ้า 30 ม.



- 36.0 Groundwater Levels (masl)
- + 37.3 River Stages (masl)
- - - Equipotential Lines
- ← Groundwater Flow Direction

รูปที่ 12. ตาข่ายการไหลของพลวัตการไหลของน้ำบาดาลในเดือนเมษายน พ.ศ. 2551 (ก) น้ำบาดาลไหลออกจากมวตไปสู่มแม่น้ำ (ข) ไหลจากแม่น้ำน่านไปยังแม่น้ำยม (ค) น้ำบาดาลไหลเข้าจากแม่น้ำทั้งสอง (ง) ไหลจากแม่น้ำยมไปสู่มแม่น้ำน่าน

#### 4.4 คุณภาพน้ำบาดาล

น้ำบาดาลอายุน้อย (young groundwater) คือ น้ำบาดาลเพิ่งไหลซึมลงมาจากผิวดิน จึงมีอายุน้อย เช่น น้ำบาดาลระดับตื้นที่ไหลระดับตื้นถึง มีอายุน้อยไม่เกิน 100 ปี จากแนวคิดนี้ทำให้เกิดการวิจัยที่ใช้วิธีตรวจสอบอายุของน้ำบาดาลจากการปนเปื้อนของธาตุกัมมันตรังสี เนื่องจากในช่วงสงครามโลกครั้งที่ 2 และสงครามเย็น มีการทดลองระเบิดนิวเคลียร์ ทำให้อาตัมกัมมันตรังสีแพร่กระจายไปทั่วโลก และปนเปื้อนในน้ำใต้ดินใหม่ ในขณะที่น้ำบาดาลระดับลึกไม่มีธาตุกัมมันตรังสีนี้

ปัจจัยที่มีผลต่อคุณภาพน้ำบาดาล ได้แก่

1) **น้ำ** น้ำเป็นตัวทำละลายที่ดี เมื่อเกิดปฏิกิริยาเคมีแล้วจะรวมเอาผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาเคมีนั้นเอาไว้ในกลุ่มโมเลกุลของมันเอง มองเห็นเป็นเนื้อเดียว น้ำในธรรมชาติจึงมีสารผสมอยู่ด้วยเสมอ น้ำฝนที่ตกลงมาจากท้องฟ้าจะละลายฝุ่นและแก๊ส แม้แต่น้ำกลั่นที่ใส่เบ็ดเตล็ดก็ไม่บริสุทธิ์จริง เนื่องจากน้ำบริสุทธิ์ที่ตั้งทิ้งไว้ให้สัมผัสกับอากาศจะเกิดปฏิกิริยาเคมีในทันทีและเกิดการละลายของแก๊ส เช่น คาร์บอนไดออกไซด์และออกซิเจน เป็นต้น

2) **แร่** น้ำบาดาลสัมผัสแร่อยู่ตลอดเวลา แร่ คือ สารประกอบอย่างหนึ่งที่มีสถานะเป็นของแข็งและเกิดปฏิกิริยาเคมีกับน้ำบาดาลได้ทุกขณะ เช่น ปฏิกิริยาการละลายและตกผลึก ปฏิกิริยารีดอกซ์ และปฏิกิริยากรด-เบส เป็นต้น ปฏิกิริยาเคมีจะเกิดขึ้นจริงที่ผิวสัมผัสของแร่เท่านั้น เนื้อในก้อนแร่ที่ไม่ได้สัมผัสกับน้ำหรืออากาศจะไม่เกิดปฏิกิริยาเคมี ดังนั้นพื้นที่ผิวของก้อนแร่ต่าง ๆ จึงมีความสำคัญมาก

3) **แก๊สหรืออากาศ** อากาศประกอบด้วยแก๊สนานาชนิด แก๊สที่มีสัดส่วนมากที่สุดในบรรยากาศโลกคือ แก๊สไนโตรเจน รองลงมาคือ แก๊สออกซิเจน แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และแก๊สเฉื่อยชนิดต่าง ๆ แก๊สมีอิทธิพลต่อคุณภาพน้ำในดินมากที่สุด เพราะเป็นชั้นไม่อิ่มน้ำ รองลงมาคือน้ำบาดาลในบริเวณเติมน้ำในชั้นน้ำไม่มีแรงดัน ทั้งน้ำ แร่ และแก๊สจะทำปฏิกิริยาเคมีระหว่างกันและส่งผลต่อคุณภาพน้ำบาดาลก่อนที่น้ำบาดาลจะไหลต่อไปยังที่อื่น

4) **จุลินทรีย์** ในน้ำบาดาลมีจุลินทรีย์บางชนิดอาศัยอยู่ โดยเฉพาะในบริเวณใกล้กับระดับน้ำของชั้นน้ำไม่มีแรงดัน เนื่องจากมีออกซิเจนละลายน้ำมากพอสำหรับการดำรงชีวิต โดยปกติน้ำบาดาลที่ผิวน้ำมีปริมาณออกซิเจนละลายไม่เกิน 8 มิลลิกรัมต่อลิตร และลดลงทีละน้อยจนกระทั่งหมดไปตามความลึกที่เพิ่มขึ้น แม้ว่าจุลินทรีย์มีส่วนร่วมในปฏิกิริยาชีวเคมีหลายชนิดในน้ำบาดาล แต่นักอุทกธรณีวิทยาส่วนใหญ่มีความรู้ด้านนี้ไม่มากนัก จึงมักจะสมมุติให้จุลินทรีย์ไม่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้น

**ตารางที่ 4-5** แสดงคุณภาพน้ำบาดาลในพื้นที่ศึกษา เหล็กมีปริมาณสูงมากในพื้นที่ตอนกลางระหว่างแม่น้ำ มาตรฐานน้ำดื่มนั้นมีเหล็กได้ไม่เกิน 0.5 มิลลิกรัมต่อลิตร ตัวชี้วัดที่เด่นชัดของการเปลี่ยนแปลงสภาวะรีดอกซ์ ได้แก่ อุณหภูมิ ออกซิเจนละลายน้ำ และศักย์รีดอกซ์ สำหรับอุณหภูมินั้นในฤดูหนาว อากาศมีอุณหภูมิต่ำแต่น้ำบาดาลมีอุณหภูมิสูงกว่า ส่วนในฤดูร้อนจะกลับตรงกันข้าม กล่าวคือ อากาศมีอุณหภูมิสูงแต่น้ำบาดาลมีอุณหภูมิต่ำกว่า บ่อ 26 และ 32 ที่ตั้งอยู่ใกล้แม่น้ำจะมีการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิใกล้เคียงกับน้ำแม่น้ำ ได้ใช้การเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิของน้ำเช่นนี้บ่งชี้ปฏิสัมพันธ์ระหว่างน้ำบาดาลและน้ำผิวดิน

ลักษณะทางอุทกธรณีเคมีในชั้นน้ำค่อนข้างคงที่ตลอดเวลา 3 ปี ยกเว้นน้ำใกล้บริเวณรอยต่อระหว่างน้ำบาดาลและน้ำผิวดินซึ่งเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็วเมื่อน้ำแม่น้ำมีปฏิสัมพันธ์กับน้ำบาดาล การสลายตัวของสารอินทรีย์โดดเด่นในช่วงที่เกิดการกรองริมตลิ่งขาเข้า การหายใจโดยใช้ออกซิเจนและซัลเฟตรีดักชันเกิดขึ้นในระยะทางที่สั้นมากจากรอยต่อระหว่างน้ำบาดาลและน้ำผิวดิน รีดักชันของเหล็กออกไซด์และแมงกานีสออกไซด์คือที่มาสำคัญของเหล็กและแมงกานีสในน้ำบาดาลบริเวณพื้นที่ตอนกลาง การละลายและการตกผลึกของแร่คาร์บอเนตยังมีผลต่อความเข้มข้นของแมงกานีสอีกด้วย

#### 4.5 ไอออนหลัก

จากแผนภูมิของไพเพอร์ ไอออนหลักในพื้นที่ศึกษาเป็นชนิดแคลเซียม-ไบคาร์บอเนต ชุดลักษณะอุทกเคมีไม่เปลี่ยนแปลงมากนักตามระยะทางหรือเวลา (**รูปที่ 13**) การค้นพบเช่นนี้สอดคล้องกับความรู้ทั่วไปที่ว่า สมบัติทางเคมีของน้ำบาดาลมักคงที่เนื่องจากน้ำบาดาลไหลช้าและมี residence time มากจนแร่ต่าง ๆ ละลายค่อนข้างคงที่ ในชั้นน้ำที่มีแร่ส่วนใหญ่ชนิดเดียว เช่น แร่ควอร์ต จะพบการเปลี่ยนแปลงน้อยมาก น้ำบาดาลมีไอออนหลักเด่นเหมือนกันหรือมีความเค็มใกล้เคียงกัน และน้ำได้มาจากชั้นน้ำที่มีตำแหน่งใกล้เคียงกัน ทั้งในแนวราบและแนวตั้ง หมายความว่าน้ำบาดาลนั้นได้มาจากชั้นน้ำเดียวกัน

#### 4.6 แผนภูมิ pH-Eh

สถานะเสถียรของสปีชีส์รีดอกซ์มีดังนี้ เหล็กในน้ำบาดาลที่เสถียรคือเหล็กเฟอร์รัส ส่วนในน้ำแม่น้ำที่เสถียรคือ  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  กำมะถันที่เสถียรคือ ซัลเฟต แต่มีข้อสังเกตว่าสปีชีส์ของกำมะถันในน้ำบาดาลเข้าใกล้  $\text{H}_2\text{S}$  ไนโตรเจนที่เสถียรคือ  $\text{N}_2$  จึงเป็นเหตุที่ทำให้ไม่พบไนเตรตในน้ำบาดาล แต่น้ำแม่น้ำอาจมีไนเตรตได้ ยังมีออกซิเจนมาก เหล็กยังมีน้อย (**รูปที่ 14-15**)

ตารางที่ 4. คุณภาพน้ำในเดือนเมษายน พ.ศ. 2551

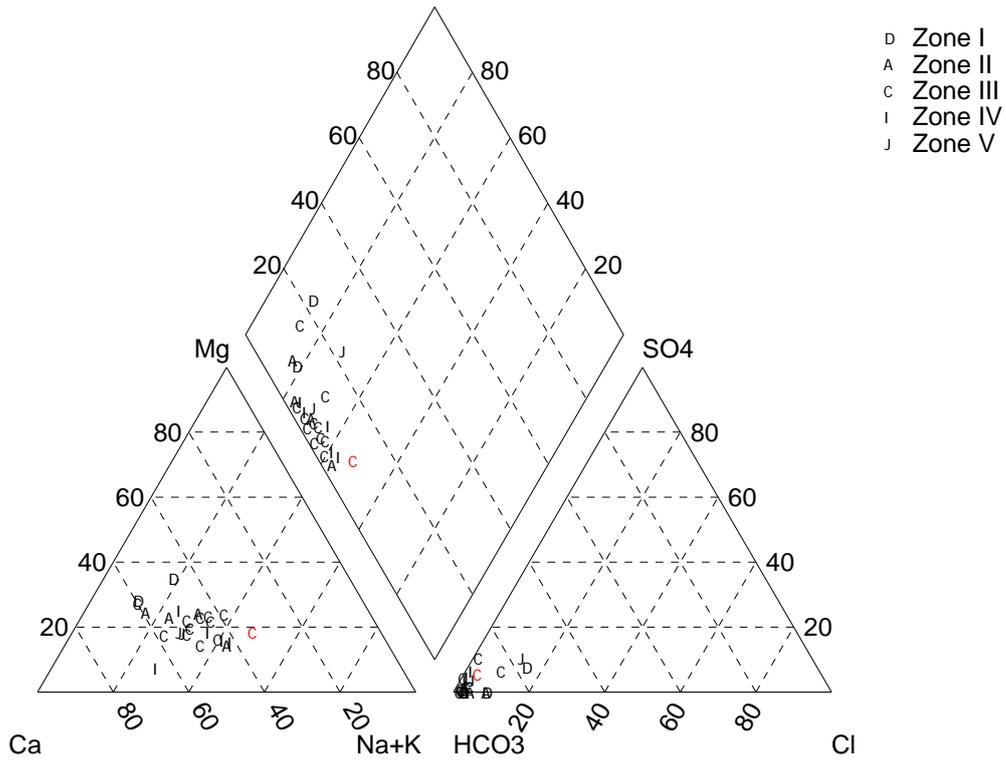
บ่อก	pH	Eh	SC	T	DO	TDS	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Fe <sub>total</sub>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>
1	6.32	-77	275	28.0	<0.2	165	21.1	1.78	23.4	5.9	2	134.17	0.01	7.5	8.21	7.20	1.01
2	6.68	-79	242	28.6	<0.2	140	8.5	1.04	27.5	7.0	7	118.28	0.03	<0.1	9.51	8.36	1.15
3	6.51	-59	290	28.4	<0.2	165	24.4	1.79	22.4	5.1	2	148.79	0.02	4.5	10.75	9.05	1.70
4	6.47	-44	293	28.6	<0.2	175	26.6	1.68	22.0	5.0	2	146.36	0.02	5.8	10.35	9.02	1.33
5	6.52	-51	311	28.7	<0.2	180	15.9	1.72	26.8	5.7	12	115.86	0.02	12.5	8.82	7.61	1.21
6	6.49	-43	270	28.4	<0.2	160	7.0	1.19	29.5	8.2	8	114.64	0.02	7.0	18.52	15.50	3.02
7	6.65	-74	320	26.4	<0.2	192	16.2	1.57	33.7	6.2	3	158.53	0.03	<0.1	23.10	21.00	2.10
8	6.50	17	328	27.7	<0.2	198	20.8	1.54	30.0	7.2	2	150.01	0.02	14.0	15.32	13.17	2.15
9	6.63	-81	135	28.3	<0.2	78	4.6	0.99	11.1	5.1	4	67.07	0.01	<0.1	4.80	4.53	0.27
10	6.45	-91	312	28.2	<0.2	186	24.4	1.91	24.2	5.5	2	152.46	0.02	1.0	12.65	10.85	1.80
11	6.69	-99	265	28.7	<0.2	157	14.4	0.91	28.9	7.6	3	145.11	0.04	<0.1	11.38	10.05	1.33
12	6.83	-128	421	28.9	<0.2	246	9.1	1.79	40.3	11.7	20	164.59	0.05	13.0	8.72	7.52	1.20
13	6.63	-107	380	28.4	<0.2	225	22.0	1.32	33.3	9.1	4	190.24	0.04	<0.1	19.03	18.20	0.83
14	6.71	-93	295	28.1	<0.2	170	23.9	1.28	28.9	5.2	3	158.52	0.04	2.0	17.14	15.30	1.84
15	6.90	-96	320	28.0	<0.2	191	19.1	1.42	39.0	2.7	5	170.66	0.07	<0.1	1.32	1.15	0.17
16	6.79	-84	250	28.6	<0.2	143	13.3	1.76	21.6	4.6	3	128.02	0.04	4.0	9.55	8.37	1.18
17	6.45	-138	300	27.7	<0.2	175	14.7	1.31	25.6	8.0	3	153.68	0.02	2.5	10.37	9.25	1.12
18	6.62	-97	322	27.1	<0.2	191	19.7	1.00	24.6	7.6	1	158.53	0.03	5.5	11.64	10.06	1.58
19	6.65	-96	318	26.9	<0.2	188	18.6	1.15	24.3	8.0	5	164.63	0.04	<0.1	8.65	7.79	0.86
20	6.74	-123	360	4.24	<0.2	223	32.3	0.26	27.4	5.7	4	189.00	0.05	<0.1	14.95	12.59	2.36
21	6.63	-108	243	28.2	<0.2	144	16.0	0.30	17.6	5.9	3	117.07	0.02	1.5	19.35	17.21	2.14
22	6.65	-108	372	27.6	<0.2	225	26.9	0.29	38.6	8.1	3	203.65	0.04	0.5	14.78	13.02	1.76
23	6.64	-115	331	27.6	<0.2	196	21.7	0.27	22.9	7.1	2	154.87	0.03	<0.1	17.89	15.41	2.48
24	6.73	-110	301	27.3	<0.2	178	20.0	0.31	17.7	6.7	3	121.93	0.03	1.5	15.75	13.38	2.37
25	6.70	-120	384	27.5	<0.2	232	32.7	2.17	20.4	6.8	4	152.42	0.04	7.5	21.98	20.05	1.93
26	7.67	-23	137	28.9	0.4	74	4.3	1.10	11.1	5.2	4	69.07	0.01	<0.1	3.81	3.61	0.20
27	5.11	-111	172	28.7	<0.2	92	4.5	1.30	14.0	5.3	4	81.00	0.01	0.3	3.70	3.58	0.12
28	5.18	-109	157	29.6	<0.2	84	4.4	1.00	12.3	5.1	5	70.14	0.01	<0.1	3.95	3.72	0.23
29	5.59	-84	199	29.2	<0.2	106	6.5	0.81	22.3	5.0	4	108.30	0.03	<0.1	8.31	7.21	1.10
30	3.80	-170	270	29.1	<0.2	148	16.0	0.28	16.5	5.7	3	118.00	0.02	1.0	19.00	17.80	1.20
31	5.12	-113	291	29.2	<0.2	155	14.4	0.81	29.8	7.4	3	148.00	0.04	<0.1	19.00	18.20	0.80
32	4.81	-130	196	30.1	<0.2	105	13.4	1.50	20.2	3.2	2	120.30	0.04	3.0	8.55	7.35	1.20
N	6.85	7	162	28.3	5.4	86	4.2	1.20	10.3	3.4	5	72.30	0.01	2.0	0.01	0.01	0.00
Y	4.81	130	196	30.1	1.9	105	5.9	0.92	20.1	4.0	3	98.00	0.01	<0.1	0.01	0.01	0.00

หน่วย: mg/L ยกเว้น pH, Eh (mV), SC ( $\mu$ S/cm), T ( $^{\circ}$ C)

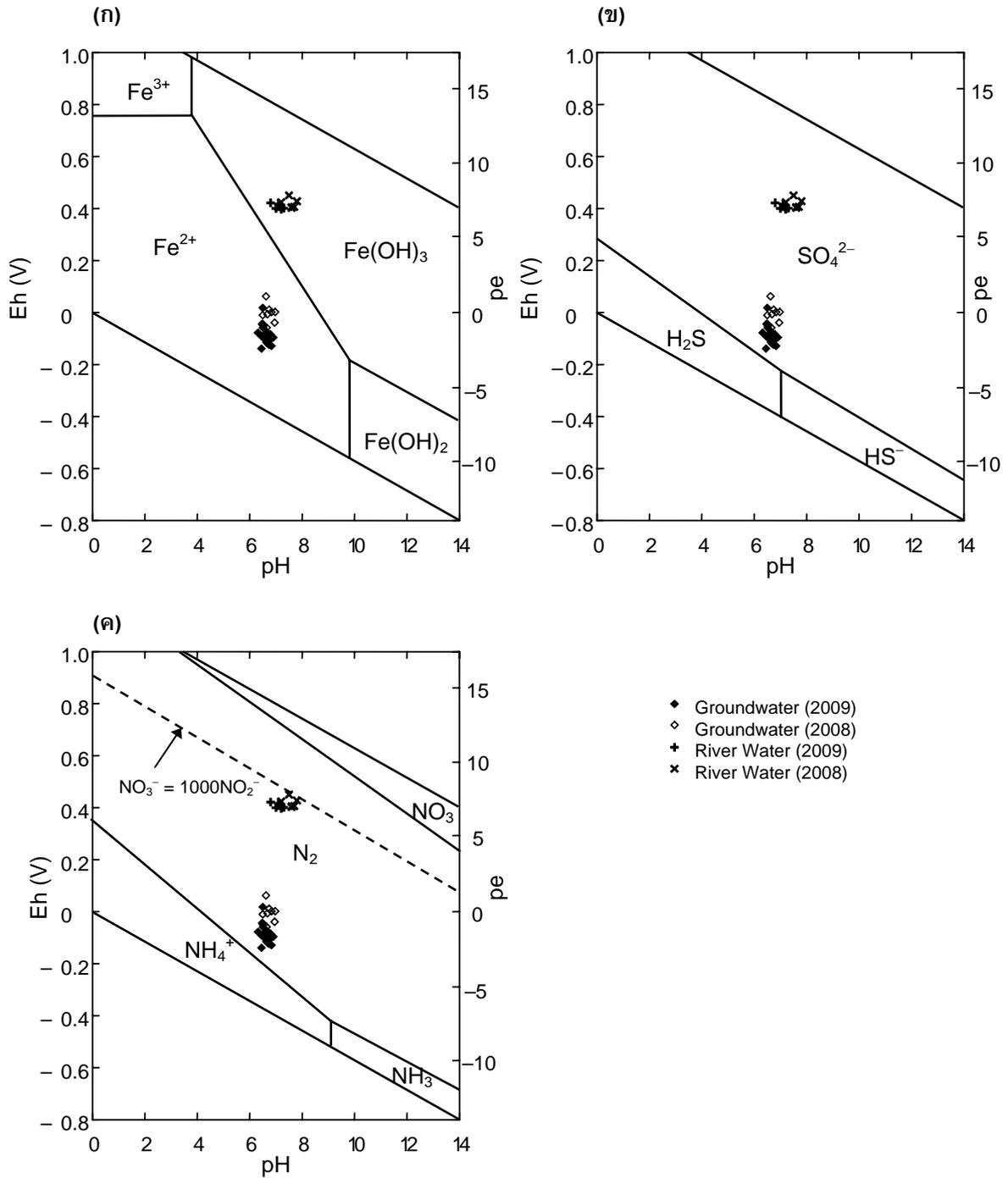
ตารางที่ 5. ตัวอย่างอุณหภูมิที่ใช้วัดการกรองริมตลิ่งในปีหน้า 2552/2553

วันที่	N	บ่อ 26	บ่อ 27	บ่อ 28	บ่อ 29	บ่อ 30	บ่อ 31	บ่อ 32	Y
15-11-52	29.8	28.6	28.3	28.5	29.0	28.8	28.4	30.0	31.7
7-12-52	26.0	28.5	28.0	28.4	28.9	28.8	28.1	29.4	26.8
2-1-53	28.2	28.4	28.3	28.5	29.1	28.7	28.3	29.8	31.8
6-2-53	28.6	28.3	28.3	28.6	29.2	28.8	28.3	30.0	32.6
6-3-53	28.6	28.2	28.3	28.7	29.0	28.5	28.3	29.9	34.1
3-4-53	31.2	30.4	28.7	28.9	29.4	28.8	28.4	30.8	35.2
3-5-53	31.1	28.6	28.4	28.7	29.1	28.8	28.5	30.0	32.6
8-6-53	31.8	28.5	28.5	28.9	29.4	29.3	28.5	29.7	31.9
3-7-53	30.5	28.2	28.4	28.8	29.1	28.9	28.4	29.8	33.5
3-8-53	29.7	28.7	28.5	29.0	29.3	29.0	28.4	29.8	30.3
5-9-53	30.8	28.6	28.5	28.9	29.4	28.8	28.5	30.2	31.2

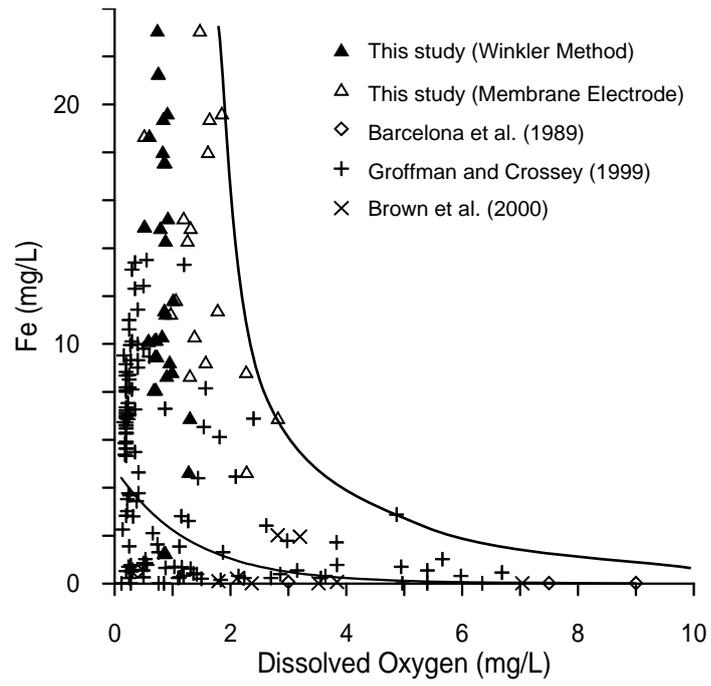
หน่วย: °C



รูปที่ 13. แผนภูมิของไพเพอร์ของน้ำบาดาลในเดือนเมษายน พ.ศ. 2551 ลักษณะทางเคมีของน้ำบาดาล  
 ค่อนข้างคงที่ในปี พ.ศ. 2552–2553



รูปที่ 14. แผนภูมิ pH-Eh ของน้ำบาดาลเปรียบเทียบกับน้ำแม่ น้ำ



รูปที่ 15. ความสัมพันธ์ระหว่าง  $\text{Fe}^{2+}$  และ DO

#### 4.7 การจำลองแบบสปีชีเอชัน

ผลการคำนวณแยกทิวทัศน์ของสปีชีส์ต่าง ๆ และ saturation index แสดงใน ตารางที่ 6 น้ำบาดาลมีชุดลักษณะอุทกเคมีแบบ Ca-HCO<sub>3</sub> และมี pH ค่อนข้างเป็นกลาง น้ำบาดาลที่ท้ายน้ำเป็นแบบ SO<sub>4</sub> ตัวควบคุมคือทั้ง pH และไอออนหลัก

1. อะลูมิเนียม สปีชีส์เด่นคือ Al-SO<sub>4</sub> complexes ที่มี pH ต่ำ SO<sub>4</sub> สูง และ Al(OH)<sub>3</sub> ใน SO<sub>4</sub> ที่ต่ำ การตรวจวัดทำยาก อะลูมิเนียมส่วนมากเป็นคอลลอยด์

2. เหล็กเฟอริก สปีชีส์เด่นคือ polynuclear hydroxyl-complexes Fe<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>5+</sup> ที่ pH ต่ำ แต่ Fe<sup>3+</sup> สูง แต่ในน้ำทั่วไปที่เป็นกลางสปีชีส์เด่นคือ Fe(OH)<sup>2+</sup> เนื่องจากน้ำมีไบคาร์บอเนตสูง แร่ซิงค์เดอไรต์จึงมีบทบาทสำคัญในชั้นน้ำ อ่านเพิ่มเติมได้จาก Stumm and Morgan (1996)

ผลการคำนวณแสดงจำนวนแร่ที่ไอออนอิ่มตัวเมื่อเปรียบเทียบกับแร่ที่อื่น แต่ไม่ใช่ว่าแร่ทุกชนิดที่แบบจำลองแจ้งว่ามีจะปรากฏอยู่จริง แบบจำลองรายงานโอกาสของ solubility control การระบุว่าแร่อยู่จริงหรือไม่ได้มาจากการตรวจสอบด้วยตาเปล่าหรือกล้องขยาย SI แสดงว่าแร่ใดที่ปรากฏในระบบและกำลังตกผลึกออกมาจากน้ำบาดาล (SI>0) แร่ที่กำลังละลายเข้าไปในน้ำบาดาล (SI<0) การที่แร่อาจไม่มีอยู่จริงเป็นเพราะสาเหตุดังนี้ (Zhu and Anderson, 2002)

1. มีข้อจำกัดทาง kinetics เช่น การตกผลึกของโครงสร้างผลึกที่ซับซ้อนที่อุณหภูมิสูง quartz มักเป็นแร่ที่อิ่มตัวมากที่สุดในน้ำผิวดิน ถ้าซิลิกาตกผลึก มันอาจเกิดเป็น amorphous silica

2. ใช้ SI กับแร่ที่เป็น pure end-member แต่แร่ในระบบอาจเกิด solid solution กับสารซับซ้อนได้ เช่น jarosite อาจมีข้อผิดพลาด 10 เท่า ถ้าเฟอริก solid solution (Alpers et al., 1989)

3. ขนาดของ SI ไม่สำคัญ มันไม่ได้ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารเพียงอย่างเดียว แต่ยังขึ้นอยู่กับสูตรแร่ด้วย (Bethke, 1996; Wolery, 1992) เช่น ถ้าเขียนสูตรแร่ quartz เป็น Si<sub>2</sub>O<sub>4</sub> แทนที่จะเป็น SiO<sub>2</sub> SI จะมีค่าเพิ่มขึ้น 2 เท่า ดังนั้นสูตรแร่ที่ยาวของแร่ดินเหนียวมักจะเกิด supersaturation เสมอ

4. ผลการตรวจวิเคราะห์ที่มีข้อผิดพลาดที่สำคัญ เช่น การกรองทำให้ตรวจวัด particulate และ colloid ไม่ได้

5. ข้อมูลเทอร์โมไดนามิกส์มักไม่น่าเชื่อถือ ข้อมูลได้มาจากการทดลองต่างสถานที่โดยนักวิจัยต่างกลุ่มคณะ แร่ที่ใช้ก็อาจแตกต่างกัน เช่น ขนาดเม็ด รูปผลึก ตำหนิ หรือพื้นที่ผิวแตกต่างกัน

6. SI ไม่ได้แสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีหรือปริมาณแร่ที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาเคมี

ตารางที่ 6. ความแรงไอออนิก (I) แยกทิวิต์และดรรชนีความอึดตัว (SI)

Well No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	
Parameters																										
I ( $\times 10^{-3}$ )	3.6	3.5	2.4	3.8	3.8	4.0	4.6	4.5	1.9	3.9	3.9	5.3	5.1	4.3	4.1	3.2	3.9	4.1	3.9	4.6	3.4	5.2	4.0	3.4	4.4	
log {Ca <sup>2+</sup> }	-3.4	-3.3	-3.4	-3.4	-3.3	-3.3	-3.2	-3.3	-3.7	-3.4	-3.3	-3.2	-3.2	-3.3	-3.1	-3.4	-3.3	-3.3	-3.3	-3.3	-3.5	-3.2	-3.4	-3.5	-3.4	
log {CaCO <sub>3</sub> }	-6.8	-6.4	-6.6	-6.6	-6.6	-6.6	-6.3	-6.5	-7.1	-6.6	-6.3	-6.0	-6.2	-6.2	-5.9	-6.4	-6.6	-6.4	-6.4	-6.2	-6.7	-6.1	-6.4	-6.5	-6.4	
log {CaHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> }	-4.9	-4.9	-4.9	-4.9	-4.9	-4.9	-4.7	-4.8	-5.5	-4.9	-4.8	-4.6	-4.7	-4.8	-4.6	-5.0	-4.8	-4.9	-4.8	-4.8	-5.1	-4.6	-4.9	-5.1	-5.0	
log {CaHSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> }	-10.9		-11.3	-11.1	-10.8	-11.0		-10.7		-11.9		-11.0		-11.8		-11.6	-11.4	-11.3			-12.0	-12.2		-12.1	-11.3	
log {CaOH <sup>+</sup> }	-9.8	-9.4	-9.6	-9.7	-9.6	-9.6	-9.3	-9.6	-9.8	-9.7	-9.4	-9.1	-9.4	-9.3	-9.0	-9.4	-9.7	-9.5	-9.5	-9.3	-9.6	-9.3	-9.5	-9.5	-9.5	
log {CaSO <sub>4</sub> }	-5.3		-5.6	-5.5	-5.0	-5.3		-5.0		-6.2		-4.9		-5.8		-5.6	-5.8	-5.5			-6.1	-6.3		-6.1	-5.4	
log {Cl <sup>-</sup> }	-4.3	-3.7	-4.3	-4.3	-3.5	-3.7	-4.1	-4.3	-4.0	-4.3	-4.1	-3.3	-4.0	-4.1	-3.9	-4.1	-4.1	-4.6	-3.9	-4.0	-4.1	-4.1	-4.3	-4.1	-4.0	
log {CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> }	-6.7	-6.4	-6.4	-6.5	-6.5	-6.6	-6.3	-6.5	-6.7	-6.5	-6.3	-6.1	-6.2	-6.2	-6.0	-6.2	-6.5	-6.3	-6.3	-6.1	-6.4	-6.2	-6.3	-6.3	-6.3	
log {FeOH <sub>3</sub> }	-11.7	-10.5	-10.7	-10.5	-10.6	-10.2	-10.4	-9.3	-11.0	-11.3	-10.7	-10.9	-10.9	-10.5	-11.1	-10.3	-12.3	-11.1	-11.1	-11.3	-10.9	-11.0	-11.1	-10.8	-10.9	
log {Fe <sup>2+</sup> }	-4.0	-3.9	-3.9	-3.9	-4.0	-3.7	-3.6	-3.8	-4.2	-3.8	-3.9	-4.0	-3.7	-3.7	-4.8	-3.9	-3.9	-3.9	-4.0	-3.8	-3.6	-3.8	-3.7	-3.7	-3.6	
log {Fe <sup>3+</sup> }	-18.3	-18.2	-17.8	-17.6	-17.8	-17.3	-17.8	-16.4	-18.5	-18.3	-18.5	-19.1	-18.4	-18.2	-19.4	-18.3	-19.2	-18.5	-18.6	-18.9	-18.4	-18.6	-18.6	-18.5	-18.6	
log {FeCl <sup>+</sup> }	-8.2	-7.5	-8.0	-8.1	-7.3	-7.2	-7.6	-7.9	-8.0	-8.0	-7.8	-7.2	-7.5	-7.7	-8.6	-7.9	-7.9	-8.3	-7.8	-7.6	-7.6	-7.8	-7.8	-7.7	-7.4	
log {FeCO <sub>3</sub> }	-6.3	-5.9	-6.0	-6.0	-6.1	-5.9	-5.5	-5.8	-6.5	-6.0	-5.8	-5.7	-5.5	-5.6	-6.4	-5.8	-6.0	-5.8	-5.9	-5.6	-5.7	-5.6	-5.6	-5.7	-5.5	
log {FeHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> }	-4.7	-4.7	-4.6	-4.6	-4.7	-4.4	-4.2	-4.4	-5.2	-4.5	-4.5	-4.6	-4.2	-4.3	-5.4	-4.7	-4.6	-4.5	-4.6	-4.3	-4.4	-4.3	-4.3	-4.5	-4.3	
log {FeHSO <sub>4</sub> <sup>+</sup> }	-11.5		-11.8	-11.7	-11.5	-11.4		-11.2		-12.3		-11.8		-12.2		-12.2	-12.0	-11.8			-12.1	-12.8		-12.3	-11.5	
log {FeOH <sup>+</sup> }	-7.1	-6.6	-6.8	-6.8	-6.8	-6.6	-6.4	-6.7	-7.0	-6.8	-6.6	-6.6	-6.5	-6.4	-7.3	-6.5	-6.9	-6.7	-6.8	-6.6	-6.4	-6.6	-6.5	-6.4	-6.3	
log {FeSO <sub>4</sub> }	-6.0		-6.1	-6.0	-5.8	-5.7		-5.5		-6.7		-5.8		-6.3		-6.2	-6.4	-6.0			-6.3	-7.0		-6.4	-5.6	
log {H <sup>+</sup> }	-6.3	-6.7	-6.5	-6.5	-6.5	-6.5	-6.7	-6.5	-6.6	-6.5	-6.7	-6.8	-6.6	-6.7	-6.9	-6.8	-6.5	-6.6	-6.7	-6.7	-6.6	-6.7	-6.6	-6.7	-6.7	
log {H <sub>3</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>-</sup> }	-6.9	-6.5	-6.6	-6.7	-6.7	-6.8	-6.5	-6.7	-6.6	-6.7	-6.4	-6.4	-6.6	-6.5	-6.3	-6.5	-6.8	-6.6	-6.6	-6.6	-6.5	-6.6	-6.7	-6.7	-6.6	
log {H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> }	-3.4	-3.4	-3.4	-3.4	-3.5	-3.5	-3.3	-3.4	3.4	-3.3	-3.3	-3.5	-3.5	-3.4	-3.5	-3.5	-3.4	-3.4	-3.4	-3.4	-3.4	-3.5	-3.5	-3.5	-3.5	
log {HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> }	-2.7	-2.7	-2.7	-2.7	-2.8	-2.8	-2.6	-2.7	-3.0	-2.6	-2.7	-2.6	-2.6	-2.6	-2.6	-2.7	-2.6	-2.6	-2.6	-2.6	-2.6	-2.8	-2.5	-2.6	-2.7	-2.6
log {K <sup>+</sup> }	-4.4	-4.6	-4.4	-4.4	-4.4	-4.6	-4.4	-4.4	-4.6	-4.3	-4.7	-4.4	-4.5	-4.5	-4.5	-4.4	-4.5	-4.6	-4.6	-5.2	-5.1	-5.2	-5.2	-5.1	-4.3	
log {KSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> }	-7.8		-8.0	-7.9	-7.6	-8.0		-7.6		-8.6		-7.6		-8.5		-8.0	-8.4	-8.2			-9.2	-9.8		-9.2	-7.7	
log {Mg <sup>2+</sup> }	-3.7	-3.7	-3.8	-3.8	-3.8	-3.6	-3.7	-3.7	-3.8	-3.8	-3.6	-3.5	-3.6	-3.8	-4.1	-3.8	-3.6	-3.6	-3.6	-3.6	-3.8	-3.7	-3.6	-3.7	-3.7	
log {MgCO <sub>3</sub> }	-7.4	-7.0	-7.2	-7.3	-7.4	-7.2	-7.0	-7.1	-7.4	-7.3	-6.9	-6.5	-6.8	-7.0	-7.1	-7.1	-7.1	-7.0	-6.9	-6.9	-7.2	-6.8	-7.0	-7.0	-6.9	
log {MgHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> }	-5.4	-5.3	-5.4	-5.4	-5.4	-5.3	-5.3	-5.3	-5.7	-5.3	-5.2	-5.0	-5.0	-5.4	-5.6	-5.5	-5.2	-5.2	-5.1	-5.3	-5.4	-5.1	-5.2	-5.3	-5.3	
log {MgOH <sup>+</sup> }	-8.7	-8.3	-8.6	-8.6	-8.5	-8.4	-8.5	-8.5	-8.5	-8.6	-8.2	-7.9	-8.2	-8.4	-8.5	-8.4	-8.5	-8.4	-8.3	-8.5	-8.4	-8.3	-8.4	-8.3	-8.3	
log {MgSO <sub>4</sub> }	-5.6		-5.9	-5.8	-5.4	-5.5		-5.3		-6.5		-5.1		-6.3		-6.0	-6.0	-5.7			-6.3	-6.7		-6.2	-5.6	

## ตารางที่ 6. (ต่อ)

Well No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
Parameters																									
log {Mn <sup>2+</sup> }	-5.3	-5.3	-5.4	-5.4	-5.0	-5.2	-5.2	-5.3	-5.4	-6.0	-6.2	-5.9	-6.0	-6.2	-7.0	-5.7	-5.3	-5.1	-5.9	-5.3	-5.1	-5.2	-5.4	-5.5	-5.3
log {MnCl <sup>+</sup> }	-8.9	-8.4	-9.1	-9.0	-7.9	-8.2	-8.6	-8.9	-8.8	-9.6	-9.7	-8.6	-9.3	-9.7	-10.2	-9.2	-8.8	-9.1	-9.2	-8.7	-8.6	-8.7	-9.0	-9.0	-8.6
log {MnHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> }	-6.0	-6.1	-6.1	-6.1	-5.8	-6.0	-5.8	-6.0	-6.4	-6.7	-7.0	-6.6	-6.6	-6.9	-7.6	-6.4	-6.0	-5.8	-6.6	-5.9	-5.9	-5.8	-6.0	-6.3	-6.0
log {MnOH <sup>+</sup> }	-9.4	-9.1	-9.3	-9.4	-9.0	-9.2	-9.0	-9.3	-9.2	-10.0	-10.0	-9.6	-9.8	-10.0	-10.5	-9.3	-9.3	-9.0	-9.8	-9.2	-8.9	-9.1	-9.2	-9.3	-9.1
log {Na <sup>+</sup> }	-3.1	-3.5	-3.0	-3.0	-3.2	-3.6	-3.2	-3.1	-3.7	-3.0	-3.2	-3.4	-3.1	-3.0	-3.1	-3.3	-3.2	-3.1	-3.1	-2.9	-3.2	-3.0	-3.1	-3.1	-2.9
log {NaHCO <sub>3</sub> }	-6.0	-6.5	-5.9	-5.9	-6.2	-6.6	-6.1	-6.0	-7.0	-5.9	-6.2	-6.3	-5.9	-5.9	-6.0	-6.2	-6.1	-6.0	-6.0	-5.7	-6.2	-5.7	-5.9	-6.1	-5.8
log {NaSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> }	-6.6		-6.8	-6.6	-6.5	-7.2		-6.4		-7.5		-6.8		-7.2		-7.1	-7.3	-6.8			-7.4	-7.7		-7.3	-6.5
log {NH <sub>3</sub> }	-7.1	-6.7	-6.9	-6.8	-7.3	-7.1	-6.7	-6.9	-6.5	-6.8	-6.8	-5.9	-6.5	-6.7	-6.8	-6.8	-7.0	-6.7	-6.9	-6.3	-6.9	-6.9	-6.8	-6.7	-6.7
log {NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> }	-4.3	-4.2	-4.3	-4.2	-4.7	-4.4	-4.2	-4.2	-4.0	-4.1	-4.4	-3.6	-4.0	-4.3	-4.5	-4.5	-4.3	-4.1	-4.3	-3.8	-4.4	-4.3	-4.3	-4.2	-4.2
log {NH <sub>4</sub> SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> }	-7.4		-7.7	-7.4	-7.6	-7.6		-7.2		-8.1		-6.5		-8.0		-7.9	-7.9	-7.4			-8.2	-8.7		-8.1	-7.4
log {OH <sup>-</sup> }	-7.6	-7.2	-7.4	-7.4	-7.4	-7.4	-7.3	-7.4	-7.3	-7.5	-7.2	-7.0	-7.3	-7.2	-7.0	-7.1	-7.5	-7.3	-7.3	-7.3	-7.3	-7.3	-7.3	-7.2	-7.2
log {SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> }	-4.3		-4.5	-4.4	-4.1	-4.3		-4.0		-5.2		-4.1		-4.9		-4.5	-4.8	-4.4			-5.0	-5.5		-5.0	-4.3
SI Anhydrite	-3.3		-3.5	-3.4	-3.0	-3.2		-2.9		-4.1		-2.9		-3.8		-3.5	-3.7	-3.4			-4.1	-4.3		-4.1	-3.3
SI Aragonite	-1.7	-1.3	-1.5	-1.5	-1.5	-1.5	-1.2	-1.4	-1.9	-1.5	-1.2	-0.9	-1.1	-1.1	-0.8	-1.3	-1.5	-1.3	-1.3	-1.1	-1.5	-1.0	-1.3	-1.4	-1.3
SI Calcite	-1.5	-1.2	-1.3	-1.4	-1.3	-1.3	-1.0	-1.2	-1.8	-1.3	-1.0	-0.7	-1.0	-1.0	-0.6	-1.1	-1.3	-1.2	-1.1	-1.0	-1.4	-0.8	-1.2	-1.3	-1.2
SI Chalcedony	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.2	0.2	0.0	0.1	0.1	0.1	0.0	0.1	0.1	0.1	0.2	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0
SI Dolomite	-3.3	-2.5	-2.9	-3.0	-3.0	-2.9	-2.4	-2.7	-3.6	-2.9	-2.3	-1.6	-2.1	-2.4	-2.0	-2.5	-2.8	-2.5	-2.4	-2.3	-2.9	-2.0	-2.5	-2.6	-2.5
SI FeOH <sub>3(a)</sub>	-4.2	-3.1	-3.2	-3.1	-3.1	-2.7	-2.8	-1.8	-3.5	-3.9	-3.3	-3.5	-3.4	-3.0	-3.6	-2.8	-4.7	-3.5	-3.6	-3.6	-3.4	-3.5	-3.6	3.2	-3.4
SI Goethite	1.8	3.0	2.8	2.9	2.9	3.3	3.2	4.2	2.5	2.2	2.7	2.5	2.6	3.0	2.4	3.2	1.2	2.5	2.4	2.3	2.6	2.5	2.4	2.7	2.6
SI Gypsum	-3.0		-3.3	-3.2	-2.8	-3.0		-2.7		-3.9		-2.6		-3.6		-3.3	-3.5	-3.2			-3.9	-4.1		-3.9	-3.1
SI Halite	-8.9	-8.8	-8.9	-8.8	-8.3	-8.8	-8.9	-8.9	-9.3	-8.9	-8.9	-8.3	-8.6	-8.7	-8.6	-9.0	-8.9	-9.3	-8.6	-8.4	-8.9	-8.7	-8.9	-8.8	-8.4
SI Hematite	5.6	7.9	7.7	7.9	7.9	8.6	8.4	10.4	7.1	6.3	7.5	7.1	7.2	8.0	6.9	8.5	4.5	6.9	6.9	6.6	7.3	6.9	6.9	7.5	7.2
SI NH <sub>3(g)</sub>	-8.8	-8.4	-8.6	-8.5	-9.0	-8.8	-8.5	-8.6	-8.2	-8.5	-8.5	7.5	-8.2	-8.4	-8.5	8.5	-8.7	-8.4	-8.6	-8.1	-8.6	-8.6	-8.5	-8.4	-8.4
SI Pyrite	-10.6		-18.5	-21.1	-19.7	-21.3		-35.1		-11.2		-6.9		-14.0		-17.3	0.8	-10.5			-9.6	-10.8		-10.4	-6.2
SI Quartz	0.5	0.5	0.6	0.6	0.5	0.5	0.6	0.5	0.5	0.6	0.6	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.6	0.6	0.5	0.4	0.4	0.5	0.5
SI Rhodochrosite	-0.8	-0.5	-0.7	-0.7	-0.4	-0.6	-0.3	-0.6	-0.9	-1.3	-1.4	-0.9	-1.0	-1.3	-1.8	-0.7	-0.6	-0.3	-1.0	-0.3	-0.4	-0.3	-0.5	-0.7	-0.4
SI Siderite	0.2	0.6	0.6	0.5	0.4	0.7	1.0	0.7	0.1	0.6	0.8	0.8	1.0	1.0	0.1	0.8	0.5	0.7	0.6	1.0	0.8	0.9	0.9	0.9	1.0
SI SiO <sub>2(a)</sub>	-0.7	-0.7	-0.7	-0.7	-0.8	-0.8	-0.6	-0.8	-0.8	-0.7	-0.6	-0.8	-0.8	-0.7	-0.8	-0.8	-0.8	-0.7	-0.7	-0.7	-0.7	-0.8	-0.8	-0.8	-0.8
SI Talc	-7.9	-5.4	-6.8	-7.1	-7.0	-6.7	-5.8	-6.8	-6.3	-7.0	-4.9	-4.3	-5.8	-5.8	-5.7	-5.7	-7.0	-6.1	-5.7	-5.9	-6.4	-6.2	-6.2	-5.7	-5.9

## 4.8 สภาวะรีดอกซ์ในชั้นน้ำ

น้ำแม่ น้ำมีออกซิเจนมาก ตัวรีดิวซ์ (O<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> และ SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) มีบทบาทมากกว่าตัวให้อิเล็กตรอน (Massmann et al., 2004) น้ำแม่ น้ำที่ไหลเข้ามาเติมชั้นน้ำจึงเป็นสารอาหารที่สำคัญของระบบนิเวศน้ำบาดาล

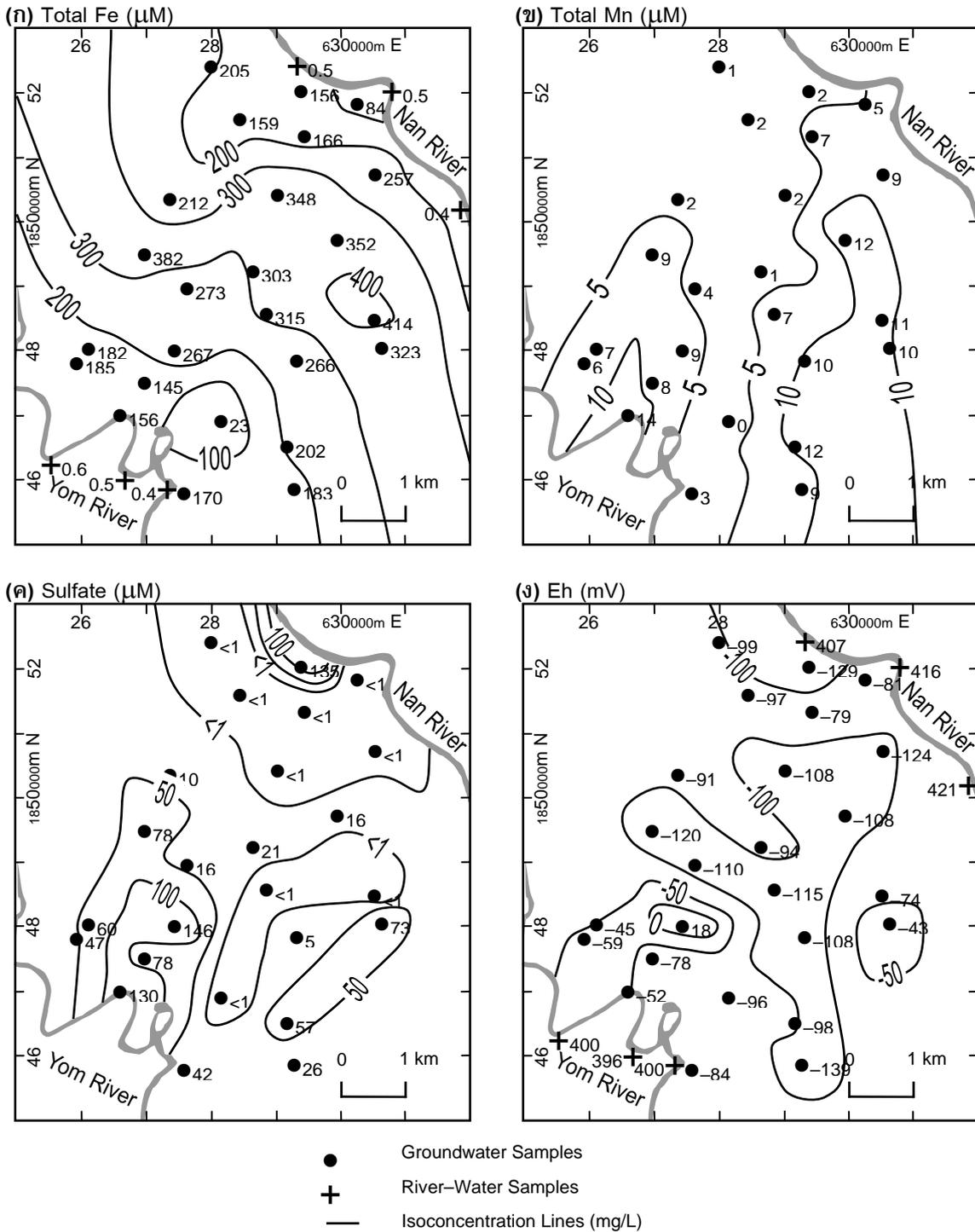
**รูปที่ 16** แสดงเหล็กปริมาณสูงในพื้นที่ตอนกลาง เป็นไปได้ว่าการขาดน้ำที่มีออกซิเจนในพื้นที่ตอนกลางนี้ทำให้เกิดเหล็กที่มีค่าสูงผิดปกติ การไหลซิกแซกและการไหลเข้ามาของน้ำแม่ น้ำที่น้อยทำให้พื้นที่ตอนกลางขาดการเจือจางและออกซิเดชันโดยน้ำใหม่จากแม่ น้ำ ซึ่งมีผลต่อปฏิกิริยารีดอกซ์และสปีชีส์รีดอกซ์ที่ปรากฏโดยเฉพาะอย่างยิ่งเหล็ก ด้วยเหตุนี้พื้นที่ตอนกลางจึงมี Fe<sup>2+</sup> ละลายน้อยมาก

Fe<sup>2+</sup> เป็นตัวรีดิวซ์ที่ดีกว่า O<sub>2</sub> เมื่อต้องการแสดงการปรากฏของสปีชีส์รีดอกซ์ O<sub>2</sub> จากน้ำแม่ น้ำออกซิไดซ์ Fe<sup>2+</sup> อย่างรวดเร็วจนกระทั่งไม่สามารถตรวจวัด O<sub>2</sub> ได้ เช่น บ่อ 12 และ 16 แต่อย่างไรก็ตาม Fe<sup>2+</sup> ในพื้นที่ใกล้ตลิ่งมีความเข้มข้นปานกลาง

กระบวนการรีดอกซ์ในพื้นที่ศึกษาเกิดขึ้นเป็นระยะทางน้อยกว่า 100 เมตรจากแม่ น้ำทั้งสองสาย ในขณะที่ Massmann et al. (2004) พบว่าพื้นที่ที่เกิดลำดับรีดอกซ์ยาวถึง 3 กิโลเมตรจากแม่ น้ำ หรือหลายสิบกิโลเมตรโดย Lovley and Goodwin (1988) ความแตกต่างในระยะทางระหว่างแม่ น้ำสองสายอาจใช้อธิบายความแตกต่างนี้ได้ ในพื้นที่ศึกษานี้ แม่ น้ำนานและยมน้อยห่างกัน 6-7 กิโลเมตร จึงทำให้น้ำบาดาลมีพลวัตสูง การขึ้นลงของระดับน้ำแม่ น้ำทำให้เกิดการไหลรูปแบบซิกแซกจึงน่าสนใจว่าการไหลเช่นนี้จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางอุทกธรณีเคมีอย่างไร

รูปแบบวิวัฒนาการของเหล็กสูงในพื้นที่ตอนกลางไม่ปรากฏในงานวิจัยนี้ ตามทิศทางการไหลระดับภูมิภาค ค่าที่สูงผิดปกติยังคงที่ในการตรวจวัดทั้งในฤดูฝนและฤดูแล้ง แม้ว่าการค้นพบครั้งนี้อาจสนับสนุนทฤษฎีการเกิดเขตอุทกเคมีเป็นหย่อม ๆ (Back and Barnes, 1965; Langmuir, 1969, 1997; Chapelle and Lovley, 1992) แต่ค่าเหล็กที่สูงกว่าปกติไม่ได้เกิดขึ้นจากวิวัฒนาการทางเคมีตามเส้นทางการไหลของน้ำบาดาล ความเข้าใจที่มากขึ้นของแร่ ในชั้นน้ำ การจำลองแบบสปีชีส์เอชเอ็น และการตรวจวัดคุณภาพน้ำบาดาลที่ถี่ขึ้นจะช่วยไขปริศนานี้

ค่าเหล็กที่สูงกว่าผิดปกติเกิดขึ้นในพื้นที่ตอนกลาง ซึ่งเป็นผลมาจากการขาดน้ำที่มีออกซิเจนสูง Fe<sup>2+</sup> ถูกออกซิไดซ์ในทันทีที่พบกับ O<sub>2</sub> ในบริเวณริมตลิ่ง สภาวะไร้ออกซิเจนจึงโดดเด่นในพื้นที่ตอนกลางซึ่งที่นี้ O<sub>2</sub> ถูกใช้ไปทั้งหมด เหตุผลที่ Fe<sup>2+</sup> มีความเข้มข้นปานกลางในบริเวณริมตลิ่งและการเกิดออกซิเดชันอย่างรวดเร็วยังไม่ทราบแน่ชัด ค่าเหล็กที่สูงผิดปกติค่อนข้างคงที่ตามระยะทางและเวลา หมายความว่าค่าที่ผิดปกตินี้เกิดขึ้นจากการพัฒนาตัวเองนานหลายปี และแนวการวางตัวก็ขนานไปกับแม่ น้ำ



รูปที่ 16. สปีชีส์รีดอกซ์และ Eh ของน้ำบาดาลในเดือนเมษายน พ.ศ. 2551

ค่าความเข้มข้นของ  $Fe^{2+}$  ในน้ำบาดาลเกิดขึ้นจากการละลายและปฏิกิริยารีดอกซ์ของแร่ เหล็กในชั้นน้ำ แร่นี้ได้แก่ hematite pyrite siderite biotite amphibole และ pyroxene วัสดุชั้นน้ำ ประกอบด้วย quartz ร้อยละ 95 ซึ่งไม่ส่งผลต่อการเกิด  $Fe^{2+}$  จาก Appelo and Postma (1993) แหล่งที่มาที่สำคัญของ  $Fe^{2+}$  ในน้ำบาดาลได้แก่ (1) การละลายแบบออกซิไดซ์ของ pyrite (2) การละลายของ siderite (3) การละลายของ amphibole และ pyroxene และ (4) การละลายแบบรีดิวซ์ของ hematite และ goethite ที่เคลือบบนผิวของเม็ดตะกอนชั้นน้ำ จากค่าความเข้มข้นของ bicarbonate แร่ siderite มีความสำคัญด้วยเช่นกัน นอกจากนี้จุลินทรีย์ยังมีบทบาทสำคัญในการปล่อย  $Fe^{2+}$  ในน้ำบาดาล (Chapelle and Lovley, 1992)

$Fe^{2+}$  ที่ละลายมีความเสถียรในน้ำบาดาลที่ไม่มีออกซิเจนแต่  $Fe(OH)_3$  เสถียรในน้ำแม่ น้ำ  $Fe(OH)_3$  เป็นเหล็กในน้ำธรรมชาติที่มี  $O_2$  ในระดับที่ตรวจวัดได้ (Kehew, 2001) ดังแสดงในแผนภูมิ pH-Eh ของระบบ  $Fe-O_2-H_2O$  แม้ว่าชั้นน้ำจะอยู่ตื้น แต่สภาวะไร้ออกซิเจนก็มีอิทธิพลมากในการทำให้  $Fe^{2+}$  มีความเข้มข้นสูง น้ำเติมแนวตั้งจากน้ำฝนในฤดูฝนมีผลเล็กน้อยต่อสภาวะรีดอกซ์ในน้ำบาดาลดังจะเห็นได้จากการขยับขึ้นของค่า Eh ในทางตรงกันข้ามสภาวะรีดอกซ์ของแม่น้ำค่อนข้างเป็นเนื้อเดียวโดยมี  $O_2$  ลดลงในฤดูฝน แม้ว่า Eh จะตรวจวัดได้จากภาคสนามแต่ก็ควรใช้ประกอบการพิจารณาเรื่องเคมีของน้ำอย่างระมัดระวัง (Appelo and Postma, 1993)

$Fe^{2+}$  แปรผันตรงกับ total mobile Fe ความสัมพันธ์เชิงเส้นเช่นนี้เกิดจากการกรองตัวอย่างน้ำ  $Fe^{2+}$  ที่ละลายมีปริมาณร้อยละ 89.3 ของ total mobile Fe จาก Puls and Baelona (1989) การกรองน้ำบาดาลโดยใช้กระดาษกรองขนาด  $0.45 \mu m$  จะไม่ทำให้ได้ข้อมูลที่ถูกต้องเกี่ยวกับการเคลื่อนที่ของเหล็ก ถัดมาประสงค์ของการสำรวจคือเพื่อประเมิน total mobile Fe ซึ่งรวมถึง  $Fe^{2+}$  และ suspended Fe colloids (เส้นผ่านศูนย์กลาง  $<10 \mu m$ ) ในน้ำบาดาล ค่าที่ได้จะต่ำกว่าความเป็นจริงเพราะว่ามันไม่รวม Fe colloids ในทางตรงกันข้ามถ้าวัตถุประสงค์ของการสำรวจคือ dissolved  $Fe^{2+}$  การใช้กระดาษกรองขนาด  $0.45 \mu m$  จะทำให้ได้ค่า  $Fe^{2+}$  สูงกว่าความเป็นจริงเพราะว่า Fe colloids ที่เล็กกว่า  $0.45 \mu m$  สามารถผ่านกระดาษกรองไปได้

ถ้า Fe colloids ถูกกรอง  $Fe^{3+}$  จะเป็นตัวแทนของจำนวน suspended species ทั้งหมด เช่น Fe oxyhydroxides หรือ Fe organic complexes ปริมาณ  $Fe^{3+}$  ที่แท้จริงในน้ำบาดาลยังคงเป็นปริศนา  $Fe^{3+}$  ได้มาจากวิธี (1) ลบ dissolved  $Fe^{2+}$  ออกจาก total mobile Fe (2) คำนวณ  $Fe^{3+}$  โดยใช้ทฤษฎีจาก Freeze and Cherry (1979) กล่าวคือ  $\log [Fe^{3+}] = 0.32 - 3pH$  วิธีอย่างหลังนี้ให้ค่า  $Fe^{3+}$  น้อยเสียจน total mobile Fe เป็น dissolved  $Fe^{2+}$  แทบทั้งหมดซึ่งก็เป็นข้อสมมุติสามัญทางอุทกธรณีวิทยา ในทางตรงกันข้าม  $Fe^{3+}$  มีค่าประมาณร้อยละ 11.7 ของ total Fe สาเหตุความแตกต่างระหว่างค่าที่วัดได้และค่าจากทฤษฎียังคงไม่กระจ่างชัด

#### 4.9 ลำดับรีดอกซ์ของการกรองริมตลิ่งเข้าสู่ชั้นน้ำ

การกรองริมตลิ่งทำให้เกิดลำดับรีดอกซ์นับจากตลิ่งเข้าไปในชั้นน้ำดังนี้

**1. เขตรีดักชันของออกซิเจน-ไนเตรต (Oxygen-nitrate reduction zone)** ค่า DO ในน้ำบาดาลที่มีค่าต่ำเพราะว่าจุลินทรีย์ใช้ออกซิเจนและเกิด pyrite oxidation โดย  $O_2$  เขตรีดักชันของออกซิเจน-ไนเตรตแสดงว่า  $O_2$  และ  $NO_3^-$  ถูกรีดิวซ์ในระยะ 2-3 เมตรหรือน้อยกว่านั้นจากตลิ่ง ในการศึกษาี้ความเข้มข้นของ  $O_2$  และ  $NO_3^-$  ต่ำกว่า detection limit ทุกบ่อ หลักฐานนี้บ่งชี้ว่าชั้นน้ำไม่มีออกซิเจนแม้แต่ในบริเวณรอยต่อระหว่างน้ำบาดาลและน้ำผิวดิน pH ก็ยังลดลงด้วยจากน้ำแม่ น้ำ 7.2 ไปเป็นน้ำบาดาล 6.8 ผลการวิจัยในประเด็นนี้สอดคล้องกับ Massmann et al. (2004) ซึ่งสงสัยว่ารีดักชันของ  $O_2$  และ  $NO_3^-$  เกิดขึ้นใน organic matter-rich riverbed ในเวลาน้อยกว่า 1 วัน การย่อยสลายของสารอินทรีย์เกิดขึ้นภายในระยะทาง 2-3 เมตรหลังจากที่น้ำแม่ น้ำแทรกเข้าไปในชั้นน้ำ (Jacobs et al., 1988; Bourg and Bertin, 1993; von Gunten and Zobrist, 1993; Doussan et al., 1997; Massmann et al., 2004)

เป็นที่น่าสงสัยว่า  $O_2$  reduction เกิดจาก oxidizing  $Fe^{2+}$  ในน้ำบาดาล แต่แผนภูมิ pH-Eh ของระบบ  $Fe-O_2-H_2O$  บ่งชี้ว่า  $Fe^{2+}$  มีเสถียรภาพแม้ว่าจะอยู่ใกล้กับรอยต่อระหว่างน้ำบาดาลและน้ำผิวดิน ดังนั้นการแข่งขันระหว่าง  $O_2$  reduction โดยกิจกรรมของจุลินทรีย์และ  $O_2$  reduction โดย  $Fe^{2+}$  oxidation ยังไม่ทราบแน่ชัด มีการศึกษา pyrite oxidation โดย  $O_2$  และ  $Fe^{2+}$  ว่าเป็นเหตุให้ pH ของน้ำลดต่ำลง (Lowson, 1982; Nordstrom, 1982; Morses et al., 1987; Appelo et al., 1998)

$NO_3^-$  ที่มีค่าต่ำในน้ำบาดาลเกิดขึ้นจาก pyrite oxidation โดย  $NO_3^-$  (Kölle et al., 1983; Strebel and Böttcher, 1985; van Beek et al., 1987; Richter et al., 1990; Postma et al., 1991; Aschenbrenner et al., 1992; Engesgaard and Kipp, 1992)

**2. เขตรีดักชันของเหล็ก/แมงกานีส (Fe-/Mn-oxyhydroxide reduction zone)** ค่า pH และ  $HCO_3^-$  มีค่าค่อนข้างคงที่แม้ว่า reduction ได้ใช้  $H^+$  ไป ทราบชั้นน้ำประกอบด้วย quartz ประมาณร้อยละ 95 ข้อสังเกตนี้ตรงกับ Massmann et al. (2004) ซึ่งพบว่า Mn-hydroxide reduction และ Fe-hydroxide reduction โดดเด่นใน Zone II หรือประมาณ 150 เมตรจากรอยต่อระหว่างน้ำบาดาลและน้ำผิวดิน

**3. เขตการกำจัดแมงกานีส (Mn removal zone)** Zone III ของ Mn(II)-removal หรือประมาณ 600-700 เมตรจากแม่ น้ำเกิดขึ้นจาก cation exchange, sorption และ precipitation เป็น rhodochrosite ( $MnCO_3$ ) (Li et al., 1969; Suess, 1978; Thompson et al., 1986; Lovley and Phillips, 1988a; Jakobsen and Postma, 1989; Matsunaga et al., 1992; Gingele and Kasten, 1994; Hencke and Schulz, 1997)

**4. เขตรีดักชันของซัลเฟต (Sulfate reduction zone)** ที่ระยะทาง 3 กิโลเมตรจากแม่น้ำ เกิด sulfate reduction มาก Pyrite oxidation เป็นแหล่งที่มาสำคัญของ  $\text{SO}_4^{2-}$  Pyrite พบมาก ที่ดินเหนียวที่มีสารอินทรีย์สูง (Berner, 1981b; Postma, 1982; Hartog et al., 2002)

**5. เขตเหล็กและแมงกานีสสูง (High Fe/Mn zone)** เขตนี้มีความเข้มข้นของ  $\text{Fe}^{2+}$  และ  $\text{Mn}^{2+}$  สูง Massmann et al. (2004) เสนอว่า  $\text{Fe}^{2+}$  ที่มีมากเกิดขึ้นจากปฏิกิริยารีดอกซ์ที่ต่อเนื่องกันหลายครั้งตามเส้นทางเดินของน้ำ ในทางตรงกันข้ามการวิจัยนี้บ่งชี้ว่าเกิดขึ้นจากพลวัตการไหลของน้ำบาดาล

$\text{NO}_3^-$  เป็นตัวรับอิเล็กตรอนในการเกิด pyrite oxidation (Kofod et al., 1998)  $\text{NO}_3^-$  มีค่าน้อยในน้ำบาดาลแม้ว่าจะมีการใช้ปุ๋ยปริมาณมหาศาลในการทำนา ยังไม่มีคำอธิบายที่ดีเรื่องนี้ แต่คาดว่า  $\text{NO}_3^-$  ถูกใช้โดยพืชและถูกรีดิวซ์โดย pyrite oxidation ในดินนาและชั้นดินเหนียว

ลำดับรีดอกซ์อาจเปลี่ยนแปลงจากการใช้ออกซิเจนไปเป็น sulfate reduction ภายใต้อายุระยะทาง 2–3 หรือหลายสิบกิโลเมตร (Lovley and Goodwin, 1988; Massmann et al., 2004) หรือในหลักสิบลเมตร (Schüring et al., 2000) ปัจจัยควบคุมคือ จำนวนของคาร์บอนอินทรีย์และสปีชีส์รีดอกซ์ในตะกอน การเกิดและส่วนประกอบของสารอินทรีย์มีผลต่อลำดับรีดอกซ์

การไหลของน้ำบาดาลเป็นระยะทางไกล ๆ และแซ่ซ้งนาน ๆ ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีของน้ำบาดาลได้ การเปลี่ยนแปลงอย่างเป็นระบบดังกล่าวเรียกว่า วิวัฒนาการทางเคมี (chemical evolution) วิวัฒนาการเกิดขึ้นได้ก็ต่อเมื่อน้ำบาดาลมีระยะทางในการไหลยาวและต่อเนื่อง เช่น การไหลของน้ำบาดาลระดับปานกลางและภูมิภาค การไหลในระยะยาวทำให้น้ำบาดาลได้สัมผัสกับแร่ใต้ดิน เกิดปฏิกิริยาเคมีได้มาก และมีแนวโน้มเข้าสู่สมดุลเคมี ดังนั้นลำดับรีดอกซ์ที่พบในศึกษานี้ยังไม่ใช้วิวัฒนาการทางเคมี

Chebotarev (1955) พบการเปลี่ยนแปลงว่าน้ำบาดาลในบริเวณต้นน้ำจะจืด มีการเจือจางของสสารสูง ไปเป็นน้ำบาดาลที่มีความเข้มข้นของสสารสูงในบริเวณท้ายน้ำซึ่งน้ำจะมีลักษณะใกล้เคียงกับน้ำทะเล แสดงการเปลี่ยนแปลงนี้โดยใช้ไอออนหลักลบ  $\text{HCO}_3^-$ – $\text{SO}_4$ – $\text{Cl}$  เรียกว่า ลำดับของคีโบทาเรฟ (Chebotarev's Sequence) โดยปกติต้องมีระยะทางในการไหลไม่น้อยกว่า 100 กิโลเมตร การเปลี่ยนแปลงนี้เป็นจริงก็ต่อเมื่อมีแร่ที่มีซัลเฟตและคลอไรด์ในชั้นน้ำ ซึ่งเป็นแร่กลุ่มที่เกิดจากการระเหยของน้ำทะเล หากไม่มีแร่กลุ่มนี้หรือไม่มีน้ำทะเลที่กักขังตั้งแต่เกิดการสะสมตัวของตะกอนชั้นน้ำ ก็มีความเป็นไปได้ว่าจะไม่พบลำดับของคีโบทาเรฟที่สมบูรณ์ ในบริเวณที่ไม่เกิดการไหลของน้ำบาดาล (พื้นที่แรงงา) มักพบว่ามีความเข้มข้นของของแข็งละลายน้ำทั้งหมดสูงกว่าปกติ เนื่องจากน้ำบาดาลที่ไหลได้ละลายสสารไปด้วย แต่ไปสะสมมากจนทำให้มีความเข้มข้นสูงและแร่อาจตกผลึกได้ที่บริเวณนี้ การไหลระดับท้องถิ่นมักมีลักษณะของไอออนหลักเป็นชนิดไบคาร์บอเนต เนื่องจากการไหลมีระยะทางสั้นเกินไป น้ำบาดาลยังได้รับอิทธิพลมาจากน้ำฝนมาก จนส่วนใหญ่เมื่อพบน้ำบาดาลชนิดไบคาร์บอเนตเด่น จะแปลความหมายว่าเป็น

การไหลของน้ำบาดาลระดับท้องถิ่น ในขณะที่เมื่อพบน้ำบาดาลชนิดซัลเฟตและคลอไรด์เด่น จะแปลความหมายว่าเป็นการไหลของน้ำบาดาลระดับปานกลางและภูมิภาค

ไอออนหลักบวกรวมเกิดวิวัฒนาการไต่ยาก มักไม่พบลักษณะการเปลี่ยนแปลงที่เป็นระบบหรือชัดเจน เนื่องจากไอออนบวกในน้ำบาดาลมักเกิดปฏิกิริยาเคมีกับแร่ในชั้นน้ำ โดยเฉพาะแร่ดินเหนียวที่มีประจุลบ เช่น การแลกเปลี่ยนไอออน การตกผลึก เป็นต้น วิวัฒนาการทางเคมีไม่จำเป็นต้องเกิดขึ้นเสมอไปทุกแห่ง การไหลระดับท้องถิ่นและปานกลางไม่แสดงวิวัฒนาการใด ๆ ลักษณะเด่นทางเคมีของน้ำบาดาลอาจเกิดขึ้นจากพลวัตการไหลของน้ำที่เปลี่ยนแปลงตามฤดูกาล ทำให้พื้นที่ตอนกลางถูกโดดเดี่ยวจากน้ำเติมแนวราบ และมีความเข้มข้นของสปีชีส์รีดอกซ์สูง ผิดปกติ เช่น เหล็ก

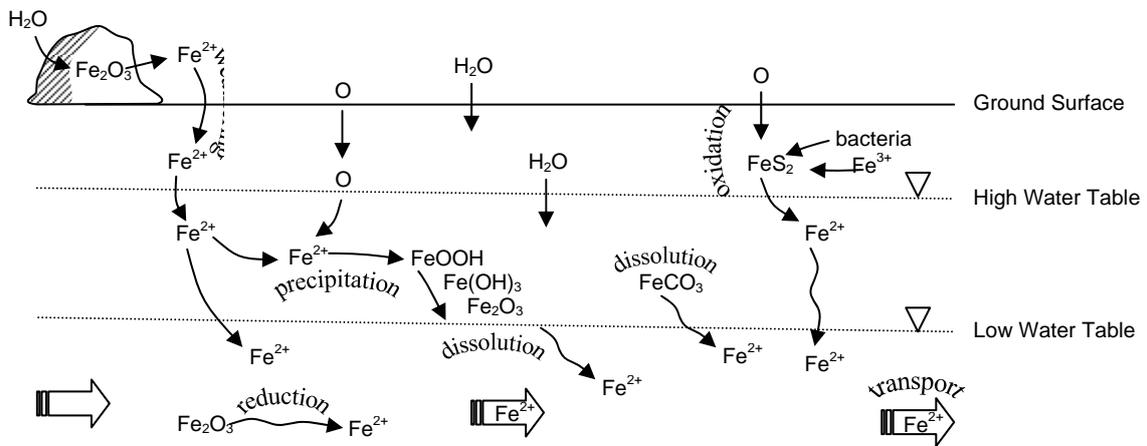
#### 4.10 การเกิดเหล็กในน้ำบาดาลระดับตื้น

##### 4.10.1 การละลายของแร่เหล็ก

แหล่งที่มาของสนิมเหล็กในน้ำบาดาลระดับตื้นที่ทำให้เมล็ดข้าวลีบภายหลังการใช้เพื่อการชลประทานหาว่าส่วนใหญ่เกิดจากกระบวนการออกซิเดชันและรีดักชัน (รูปที่ 17) บริเวณเหนือชั้นน้ำที่เป็นสภาวะมีออกซิเจนจะเกิดออกซิเดชัน แต่ในชั้นน้ำที่เป็นสภาวะไม่มีออกซิเจนจะเกิดรีดักชัน เมื่อเกิดรีดักชัน  $Fe^{3+}$  ในแร่เหล็กจะถูกรีดิวซ์เป็น  $Fe^{2+}$  ซึ่งสามารถเสถียรอยู่ในน้ำบาดาลในสภาวะไม่มีออกซิเจนจนกว่าจะถูกออกซิไดซ์ในกรณี (1) เคลื่อนที่ไปพร้อมกับน้ำบาดาลและสัมผัสกับตัวออกซิแดนท์ต่าง ๆ (2) ผสมกับน้ำที่มีออกซิเจนละลายน้ำจากแหล่งอื่น (3) ถูกแบคทีเรียนำไปใช้ (4) ไหลออกจากชั้นน้ำสู่แม่น้ำ ทะเลสาบ พื้นที่ชุ่มน้ำ และทะเล จนได้สัมผัสกับออกซิเจนในอากาศ หรือ (5) กิจกรรมของมนุษย์ เช่น การเจาะบ่อน้ำบาดาลที่ทำให้อากาศผสม การเป่าล้างบ่อ หรือการเติมน้ำเทียม

1. การผุพังทางเคมี (chemical weathering) เหล็กภายในแร่ (ตารางที่ 7) ที่ฝังตัวอยู่ในหินจะถูกออกซิไดซ์บางส่วนที่บริเวณผิวหน้าของแร่ในระหว่างเกิดการผุพัง ปรากฏเป็นสีน้ำตาล เหลือง หรือแดง เหล็กส่วนที่ผิวหน้านี้ถูกละลายออกมาเป็น  $Fe^{2+}$  (Krauskopf and Bird, 1995)

2. ออกซิเดชันของแร่ไพไรต์โดยออกซิเจน เป็นปฏิกิริยาที่ทำให้เกิดการด้อย่างแรงและเพิ่มความเข้มข้นของ  $Fe^{2+}$  ในน้ำบาดาลเป็นอย่างมาก สภาวะกรดยิ่งทำให้เหล็กและโลหะอื่น ๆ ละลายได้ดียิ่งขึ้น มีการศึกษาเรื่องนี้มานานกว่า 100 ปี แต่ยังไม่เข้าใจอย่างถ่องแท้ เชื่อว่าออกซิเดชันนี้เกิดขึ้น 2 ขั้นตอนกับโพสิซัลไฟด์ ( $S_2^{2-}$ ) และ  $Fe^{2+}$  ขั้นตอนแรกเกิดจากออกซิเดชันของโพสิซัลไฟด์ไปเป็นซัลเฟตโดยออกซิเจน (ปฏิกิริยาเคมี 2) (ตารางที่ 8) ขั้นตอนต่อมา  $Fe^{2+}$  ที่



รูปที่ 17. กระบวนการเกิดเหล็กในน้ำบาดาลระดับตื้น

เกิดขึ้นจะกลายเป็น  $Fe^{3+}$  และตกผลึกเป็นแร่เกอไทต์ซึ่งขึ้นอยู่กับ pH (ปฏิกิริยาเคมี 3) เมื่อรวมการเกิดปฏิกิริยาเคมี 2 และ 3 จะได้ปฏิกิริยาเคมี 4 หรือบางครั้งเขียนเป็นปฏิกิริยาเคมี 5 ปฏิกิริยาเคมีเกิดไม่สมดุล เพราะพลังงานที่ให้จากปฏิกิริยาเคมี 2 มากกว่าปฏิกิริยาเคมี 3 และสมดุลของจำนวนตัวรับอิเล็กตรอน น้ำบาดาลจึงมี  $Fe^{2+}$  มากขึ้น น้ำบาดาลที่อึดตัวด้วย

ออกซิเจนจะมีความเข้มข้นของออกซิเจน 0.33 mmol/l เมื่อมาสัมผัสและออกซิไดซ์แร่ไพไรต์ จะทำให้เกิด  $Fe^{2+}$  ความเข้มข้น 0.09 mmol/l เมื่อออกซิเจนลดลง  $Fe^{2+}$  จะเพิ่มขึ้นตามความลึก (ปฏิกิริยาเคมี 2) โดยปฏิกิริยาเคมี 2-4 เกิดขึ้นอย่างช้า ๆ ที่ pH 4 อัตราการเกิดออกซิเดชันของ  $Fe^{2+}$  เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วตาม pH ที่เพิ่มขึ้น แต่แร่เกอไทต์ไม่ละลายน้ำจึงไม่มี  $Fe^{3+}$  ไปออกซิไดซ์แร่ไพไรต์ที่ pH ต่ำกว่า 4.5 อัตราการเกิดออกซิเดชันของ  $Fe^{2+}$  ช้ากว่าออกซิเดชันของแร่ไพไรต์โดย  $Fe^{3+}$  จึงไม่พบ  $Fe^{3+}$  ในบริเวณที่เกิดออกซิเดชันของแร่ไพไรต์ ทั้งนี้แบคทีเรียย่อยสลายเหล็ก เช่น *Thiobacillus ferrooxidans* จะช่วยเร่งอัตราการเกิดออกซิเดชันของ  $Fe^{2+}$  ถึง 5 เท่าตัว (Lowson, 1982; Nordstrom, 1982; Morses et al., 1987; Appelo and Postma, 1993)

**3. ออกซิเดชันของแร่ไพไรต์โดย  $Fe^{3+}$  เกิดขึ้นได้ดีในสภาวะเป็นกรด (ปฏิกิริยาเคมี 6) (ตารางที่ 8)** ทำให้อัตราการละลายของแร่ไพไรต์โดย  $Fe^{3+}$  รวดเร็วกว่าโดยออกซิเจน 10 เท่า แต่เมื่อ  $Fe^{3+}$  หหมดไป ปฏิกิริยาเคมีนี้จะช้าลงยกเว้นมีการผลิต  $Fe^{3+}$  จากกระบวนการอื่น ๆ เช่น ออกซิเดชันของ  $Fe^{2+}$  โดยออกซิเจน (ปฏิกิริยาเคมี 3) (Morses et al., 1987)

**4. การละลายของแร่ซีเดอไรต์ (ปฏิกิริยาเคมี 26-27) (ตารางที่ 8)** แร่นี้พบเป็นส่วนประกอบทั่วไปในตะกอนชั้นน้ำ และน้ำบาดาลในหลายพื้นที่มี  $Fe^{2+}$  อึดตัวเมื่อเปรียบเทียบกับแร่ซีเดอไรต์ (Whittemore and Langmuir, 1975; Nesbitt, 1980; Margaritz and Luzier, 1985; Morin and Cherry, 1986) แต่อย่างไรก็ตาม แร่นี้ไม่ค่อยมีรายงานว่าพบตกตะกอนโดยตรงจากชั้นน้ำ และพบว่าเสถียรกว่าแร่ไพไรต์เมื่อมีปริมาณซัลไฟด์ต่ำมากในน้ำบาดาล เช่น กรณีเกิดซัลเฟตรีดักชันหรือในพื้นที่ชุ่มน้ำน้ำจืด (Postma, 1982; Postma and Jakobsen, 1996)

**5. การละลายของแร่แมงกานีสไฮดรอกไซด์ และอลิมนิไฮด์** การละลายของเหล็กออกจากแร่เหล่านี้มีความสำคัญ (ปฏิกิริยาเคมี 22-23) (ตารางที่ 8) แต่สำคัญน้อยกว่าการละลายออกจากกลุ่มแร่ไพรอกซีนและแอมฟีโบล (Postma and Brockenhuus-Schack, 1987) (ปฏิกิริยาเคมี 11) กลไกการเกิดรีดักชันของแร่เหล็กออกไซด์ เช่น แร่ฮีมาไทต์ เกิดขึ้นได้ช้ามาก แต่ถ้ามีไลแกนด์อินทรีย์ เช่น ออกซาเลต หรือรีดักแทนท์ เช่น แอสคอเบต ฟีนอล กรดแทนนิก และไซสทีน จะสามารถช่วยเร่งให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันของเหล็กออกไซด์ได้รวดเร็วขึ้น (Banwart et al., 1989; Hering and Stumm, 1990) นอกจากนี้ แบคทีเรียหลายชนิดยังช่วยเร่งรีดักชันโดยการจับคู่อิเล็กตรอนของแร่เกอไทต์กับออกซิเดชันของสารอินทรีย์ (Lovley, 1987; Lovley and Phillips, 1988a, 1988b; Lovley et al., 1990)

ตารางที่ 7. แร่เหล็กที่เป็นแหล่งที่มาของเหล็กเฟอร์รัสในน้ำบาดาล

กลุ่มแร่	ชื่อแร่	สูตรเคมี
ออกไซด์ (oxide)	ฮีมาไทต์ (hematite)	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
	แมกนีไทต์ (magnetite)	$\text{Fe}_3\text{O}_4$
	อิลมีไนต์ (ilmenite)	$\text{FeTiO}_3$
ไฮดรอกไซด์ (hydroxide)	เฟอร์ริไฮดรไรต์ (ferrihydrate)	$\text{Fe}(\text{OH})_3$
	เหล็กออกซิไฮดรอกไซด์ (Fe-oxyhydroxides)	$\text{Fe}(\text{OH})_x$
	เกอไทต์ (goethite)	$\text{FeOOH}$
	ลิมอนไนต์ (limonite)	$\text{FeOOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$
คาร์บอเนต (carbonate)	ซิเดอไรต์ (siderite)	$\text{FeCO}_3$
ซัลไฟด์ (sulfide)	ไพไรต์ (pyrite)	$\text{FeS}_2$
	คาลโคไพไรต์ (chalcopyrite)	$\text{CuFeS}_2$
	อาซีนไพไรต์ (arsenopyrite)	$\text{FeAsS}$
ซัลเฟต (sulfate)	มีแลนเทอไรต์ (melanterite)	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
	จาร์โรไซต์ (jarosite)	$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
ซิลิเกต (silicate)	ออไจต์ (augite)	$[\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg})_{7.7}\text{Al}_{0.3}\text{Si}_{1.7}]\text{O}_6$
	ฮอร์นเบลนด์ (hornblende)	$\text{Ca}_2\text{Na}(\text{Fe},\text{Mg})_4[\text{Si}_6(\text{Al},\text{Fe},\text{Ti})_3\text{O}_{22}](\text{OH})_2$
	โอลิวีน (olivine)	$(\text{Fe},\text{Mg})_2\text{SiO}_4$
	ไบโอไทต์ (biotite)	$2\text{K}[\text{Mg}_2\text{Fe}][\text{AlSi}_3]\text{O}_{10}(\text{OH})_2$

ตารางที่ 8. ปฏิกิริยาเคมีเกี่ยวกับแร่เหล็กในน้ำบาดาล

ที่	ปฏิกิริยา	$\Delta H_r^0$ (kcal/mol)	log K
1	$\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$	9.68	-13.03
2	$\text{FeS}_2 + 7/2 \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$	-	-
3	$\text{Fe}^{2+} + 1/4 \text{O}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 1/2\text{H}_2\text{O}$	-	-
4	$\text{FeS}_2 + 15/4 \text{O}_2 + 7/2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 2\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$	-	-
5	$2\text{FeS}_2 + 15/2 \text{O}_2 + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{FeOOH} + 4\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+$	-	-
6	$\text{FeS}_2 + 14\text{Fe}^{3+} + 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow 15\text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 16\text{H}^+$	-	-
7	$5\text{FeS}_2 + 14\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ \rightarrow 7\text{N}_2 + 5\text{Fe}^{2+} + 10\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-	-
8	$10\text{Fe}^{2+} + 2\text{NO}_3^- + 14\text{H}_2\text{O} \rightarrow 10\text{FeOOH} + \text{N}_2 + 18\text{H}^+$	-	-
9	$2\text{Fe}^{2+} + 1/2 \text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{FeOOH} + 4\text{H}^+$	-	-
10	$2\text{Fe}^{2+} + 4\text{HCO}_3^- + 1/2 \text{O}_2 + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 4\text{H}_2\text{CO}_3$	-	-
11	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{FeOOH}$	-	-
12	$4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{H}^+$	-	-
13	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{FeOH}^+ + \text{H}^+$	13.2	-9.50
14	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{FeOH}^{2+} + \text{H}^+$	10.4	-2.19
15	$\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$	17.1	-5.67
16	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3^0 + 3\text{H}^+$	24.8	-12.56
17	$\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_4^- + 4\text{H}^+$	31.9	-21.60
18	$2\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+} + 2\text{H}^+$	13.5	-2.95
19	$3\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+} + 4\text{H}^+$	14.3	-6.30
20	$\text{FeOOH} + 3\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	-	-1.00
21	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	-	3.00 to 5.00
22	$\text{FeOOH} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^-$	-	-
23	$1/2 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3/2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^-$	-	-
24	$\text{Fe}^{2+} + \text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{FeHCO}_3^+$	-	2.00
25	$\text{Fe}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{FeCO}_3^0$	-	4.38
26	$\text{FeCO}_3$ (crystalline) $\leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-2.48	-10.89
27	$\text{FeCO}_3$ (precipitated) $\leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-	-10.45
28	$\text{Fe}^{2+} + \text{F}^- \leftrightarrow \text{FeF}^+$	-	1.00

## ตารางที่ 8. (ต่อ)

ที่	ปฏิกิริยา	$\Delta H_r^0$ (kcal/mol)	log K
29	$\text{Fe}^{3+} + \text{F}^- \leftrightarrow \text{FeF}^{2+}$	2.7	6.20
30	$\text{Fe}^{3+} + 2\text{F}^- \leftrightarrow \text{FeF}_2^+$	4.8	10.8
31	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{F}^- \leftrightarrow \text{FeF}_3^0$	5.4	14.0
32	$\text{Fe}^{2+} + \text{Cl}^- \leftrightarrow \text{FeCl}^+$	–	0.14
33	$\text{Fe}^{3+} + \text{Cl}^- \leftrightarrow \text{FeCl}^{2+}$	5.6	1.48
34	$\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cl}^- \leftrightarrow \text{FeCl}_2^+$	–	2.13
35	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{Cl}^- \leftrightarrow \text{FeCl}_3^0$	–	1.13
36	$\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{FeSO}_4^0$	3.23	2.25
37	$\text{Fe}^{2+} + \text{HSO}_4^- \leftrightarrow \text{FeHSO}_4^+$	–	1.08
38	$\text{Fe}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{FeSO}_4^+$	3.91	4.04
39	$\text{Fe}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$	4.60	5.38
40	$\text{Fe}^{3+} + \text{HSO}_4^- \leftrightarrow \text{FeHSO}_4^{2+}$	–	2.48
41	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 7\text{H}_2\text{O}$	4.91	-2.21
42	$\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	–	0.40
43	$\text{FeCr}_2\text{O}_4 + 4\text{H}^+ \leftrightarrow 2\text{Cr}(\text{OH})_2^+ + \text{Fe}^{2+}$	-24.86	-0.90
44	$\text{CuFeS}_2 + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{2+} + 2\text{HS}^-$	35.48	-35.27

**6. การละลายของกลุ่มแร่เหล็กออกซิไฮดรอกไซด์** ได้แก่ แร่เฟอร์ไรต์ ไตรอไทต์ และเลพิโดโครไซต์ ในชั้นน้ำมีแร่เกอไทต์เคลือบอยู่ที่ผิวของตะกอนชั้นน้ำที่เป็นแร่ควอตซ์และเฟลสปาร์ แร่นี้จึงสามารถละลายออกมาสู่น้ำบาดาลได้ (ปฏิกิริยาเคมี 20 และ 1) (ตารางที่ 8) นอกจากนี้ปฏิกิริยาการเกิดแร่เกอไทต์อาจผันกลับได้ในน้ำที่มีสภาพเป็นกรด (ปฏิกิริยาเคมี 8–9) รีดักชันของกลุ่มนี้เกิดขึ้นได้มากเมื่อน้ำมีสารอินทรีย์ ไฮโดรเจนซัลไฟด์ และมีเทน (Appelo and Postma, 1993)

**7. การละลายของแร่กลุ่มซิลิเกต** ได้แก่ แร่ไพรอกซีน แอมฟิโบล โอลิวีน ไบโอไทต์ และกลอโคไนต์ การละลายเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วในสภาวะไม่มีออกซิเจนมากกว่าสภาวะมีออกซิเจน อีกทั้งในสภาวะมีออกซิเจนนั้น ปฏิกิริยาเคมีจะช้าลงตามเวลา ที่ผิวของแร่มีชั้นในเป็นแร่เหล็กซิลิเกตและชั้นนอกเป็นแร่เกอไทต์ จนทำให้การละลายลดลงเป็นการเกิดการแพร่ผ่านชั้นเหล่านี้แทน ความเข้มข้นของ  $Fe^{2+}$  มีค่าน้อยประมาณ 10–13  $\mu\text{mol/l}$  ดังนั้นโคเนดิกส์จึงมีบทบาทสำคัญในการละลายของเหล็กออกจากกลุ่มแร่ไพรอกซีนและแอมฟิโบล (Schott and Berner, 1983; White and Yee, 1985; Postma and Brockenhuus-Schack, 1987; White, 1990; White and Brantley, 1995)

**8. การละลายของแร่ดินเหนียว** เช่น สเม็กไทต์ ยังไม่ทราบกระบวนการหรือปฏิกิริยาเคมีที่เกิดที่แน่ชัด แต่พบว่าในชั้นที่บ้น้ำมักมีการตกผลึกของดินดานเนื้อเหล็กออกไซด์ที่มีลักษณะคล้ายกับศิลาแลงกระจายตัวอยู่ทั่วไป

#### 4.10.2 การเคลื่อนที่ของเหล็กละลายน้ำ

คอลลอยด์ของเหล็ก  $Fe^{2+}$  เคลื่อนที่ไปตามกระแส น้ำใต้ดินได้ ถ้าน้ำมีสภาวะรีดิวซ์ มี Eh ต่ำ และเป็นกรดอย่างอ่อน (Baas-Becking et al., 1960; Back and Barnes, 1965; Berner, 1981; Barcelona et al., 1989; Barcelona and Holm, 1991) อีกทั้งไม่รวมตัวกับไอออนลบ เช่น คาร์บอเนต ซัลไฟด์ และซิลิเกต จนเกิดเป็นสารประกอบสถานะของแข็งที่ไม่ละลายน้ำ การเพิ่มสภาพต่างในสารละลายน้ำใต้ดินจะช่วยทำให้เกิดการตกผลึกง่ายขึ้น ในระหว่างที่  $Fe^{2+}$  เคลื่อนที่ไปอาจจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและการตกผลึกของแร่ฮีมาไทต์และเกอไทต์ (Krauskopf and Bird, 1995) ทั้งเหล็กออกไซด์และหรือเหล็กไฮดรอกไซด์ เมื่อเกิดการตกผลึกมักจะเกิดเป็นรูปซอล (sol) ซึ่งเคลื่อนที่ไปกับน้ำใต้ดินเป็นระยะทางไกล ๆ ซอลจะถูกล้อมรอบโดยอิเล็กโตรไลต์ เช่น เหล็กตกผลึกเป็นเหล็กออกไซด์โดยการเกิดกลุ่มคอลลอยด์ในน้ำทะเลระดับตื้นใกล้ชายฝั่ง ต่อมาจึงถูกรีดิวซ์เป็น  $Fe^{2+}$  เมื่อสัมผัสกับสารอินทรีย์ในหรือใกล้กับตะกอนท้องทะเล

### 4.10.3 การตกผลึกของแร่เหล็ก

1. ออกซิเดชัน ได้แก่ (1) ที่แร่เหล็กในหินต้นกำเนิดในระหว่างที่เกิดการผุพัง (2) ในดินที่ผุพังมาจากหินดังกล่าว (3) ในทางน้ำ ทะเลสาบ พื้นที่ชุ่มน้ำ และทะเล เมื่อน้ำบาดาลไหลออกมาสู่แหล่งน้ำพร้อมกับเหล็ก เมื่อน้ำมีออกซิเจนหมุนเวียนจะเกิดเป็นกลุ่มออกไซด์ ถ้าน้ำมีสภาวะรีดิวซ์เล็กน้อยจะเกิดเป็นซิลิเกตมีน้ำ ถ้าน้ำมี Eh ต่ำ และอุดมด้วยกำมะถันจะเกิดเป็นซัลไฟด์ เหล็กซัลไฟด์ที่พบในปัจจุบันมักเป็นแร่ไพไรต์ (Krauskopf and Bird, 1995) การตกผลึกของเหล็กออกซิไฮดรอกไซด์ควบคุมการละลายของ  $Fe^{2+}$  (Murray, 1979) เมื่อเวลาผ่านไปส่วนที่เสถียรน้อยจะตกผลึกใหม่เป็นแร่ที่เสถียรมากขึ้น ทำให้  $Fe^{2+}$  ในน้ำบาดาลลดน้อยลงเพื่อปรับเข้าสู่สมดุลเคมีในที่สุด (Langmuir and Whittemore, 1971; Whittemore and Langmuir, 1975) เรามักพบแถบของสนิมเหล็กออกซิไฮดรอกไซด์ในบริเวณใกล้กับระดับน้ำบาดาลในบริเวณที่น้ำบาดาลไหลออกมาจากชั้นน้ำและสัมผัสกับออกซิเจน เช่น ริมตลิ่งแม่น้ำ ริมทะเล (Piisphanen, 1985) (ปฏิภานเคมี 9, 10, 22, 23) (ตารางที่ 8) (Matsunaga et al., 1992)

2. การตกผลึกในน้ำจืดสภาวะรีดิวซ์ เหล็กจะเกิดเป็นแร่ซีเดอไรต์ พบแต่ในน้ำทะเลยุคโบราณ ปัจจุบันไม่มีน้ำทะเลสภาพเช่นนี้แล้ว เนื่องจากมีกำมะถันละลายอยู่มาก จึงเกิดเป็นเหล็กซัลไฟด์มากกว่าเหล็กคาร์บอเนต หรือเกิดร่วมกับพื้นที่ชุ่มน้ำน้ำจืดซึ่งต่อมากลายเป็นก้อนพอกเหล็กในหินดินดานสีดำและถ่านหิน แร่ซีเดอไรต์จะถูกออกซิไดซ์อย่างช้า ๆ จนกลายเป็นแร่ฮีมาไทต์และลิโมนைต์ จึงไม่พบว่าเสถียรในสิ่งแวดล้อมปัจจุบัน ความสัมพันธ์ระหว่างแร่ฮีมาไทต์และเกอไทต์ ซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักของแร่ลิโมนைต์น่าสนใจ (ปฏิภานเคมี 11) (ตารางที่ 8) ซึ่ง free energy ของปฏิภานนี้มีค่าน้อย แร่ฮีมาไทต์ตกผลึกขนาดโตกว่าแร่ลิโมนைต์ อีกทั้งแร่ลิโมนைต์พบน้อยในหินที่เกิดขึ้นในอดีต จึงแปลว่าสมดุลเคมีในสภาวะแวดล้อมการสะสมตัวปกติมีการเกิดไปทางซ้ายมากกว่า แต่การผันกลับของปฏิภานเกิดขึ้นช้ามาก ทำให้ยังพบแร่ลิโมนைต์อยู่ในปัจจุบัน

3. ไนเตรตรีดักชันโดย  $Fe^{2+}$  เป็นปฏิกิริยาที่เหล็กละลายในน้ำบาดาลช่วยทำให้เกิดไนเตรตรีดักชัน ในขณะที่เดียวกันก็ทำให้เกิดการสูญเสีย  $Fe^{2+}$  (ปฏิภานเคมี 8) (ตารางที่ 8) น้ำส่วนใหญ่จึงมี  $Fe^{2+}$  ไม่เกิน 0.1 mmol/l และมีไนเตรตประมาณ 1 mmol/l (Appelo and Postma, 1993)

4. ไนเตรตรีดักชันโดยไพไรต์ออกซิเดชัน เป็นปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับการเกิดออกซิเดชันของกำมะถันและ  $Fe^{2+}$  (ปฏิภานเคมี 7-8) (ตารางที่ 8) เมื่อเกิดไพไรต์ออกซิเดชันโดยออกซิเจน พลังงานของซัลไฟด์ออกซิเดชันมีค่ามากกว่าพลังงานของ  $Fe^{2+}$  ออกซิเดชัน ส่วนไพไรต์ออกซิเดชันที่เกิดขึ้นอย่างไม่สมบูรณ์จะทำให้เกิด  $Fe^{2+}$  มากขึ้นในน้ำบาดาล ไม่พบไพไรต์ออกซิเดชันอนินทรีย์โดยไนเตรตในสภาวะไม่มีออกซิเจน แต่ซัลไฟด์ในแร่ไพไรต์จะถูกออกซิไดซ์

โดยแบคทีเรียที่มีชื่อว่า *Thiobacillus denitrificans* และต่อมา  $\text{Fe}^{2+}$  จะถูกออกซิไดซ์โดยไนเตรต และแบคทีเรียที่มีชื่อว่า *Gallionella ferruginea* (Appelo and Postma, 1993)

**5. การเร่งการตกผลึกของแร่เหล็กโดยแบคทีเรีย** ปฏิบัติการตกผลึกของเหล็กเกิดขึ้นอย่างช้า ๆ แต่แบคทีเรียบางชนิดช่วยเร่งการตกผลึกของเหล็กโดยนำสารบางอย่างไปใช้ยังชีพ (ปฏิกิริยาเคมี 12) (ตารางที่ 8) เช่น ในบริเวณพื้นที่ชุ่มน้ำ ทะเลสาบ น้ำพุร้อน ท่อน้ำบาดาล และท่อน้ำประปา การตกผลึกของเหล็กอาจเกิดในรูปของสารซับซ้อนของ  $\text{Fe}^{3+}$  และ  $\text{Fe}^{2+}$  กับสารอินทรีย์บางชนิดในสภาวะเป็นกรดอย่างอ่อนที่อุดมด้วยสารอินทรีย์ในน้ำ เช่น พื้นที่ชุ่มน้ำ และทะเลสาบในเขตหนาวและเขตอบอุ่น (Chapelle, 1993; Chapelle and Lovley, 1992)

## บทที่ 5

### อภิปรายผลและสรุป

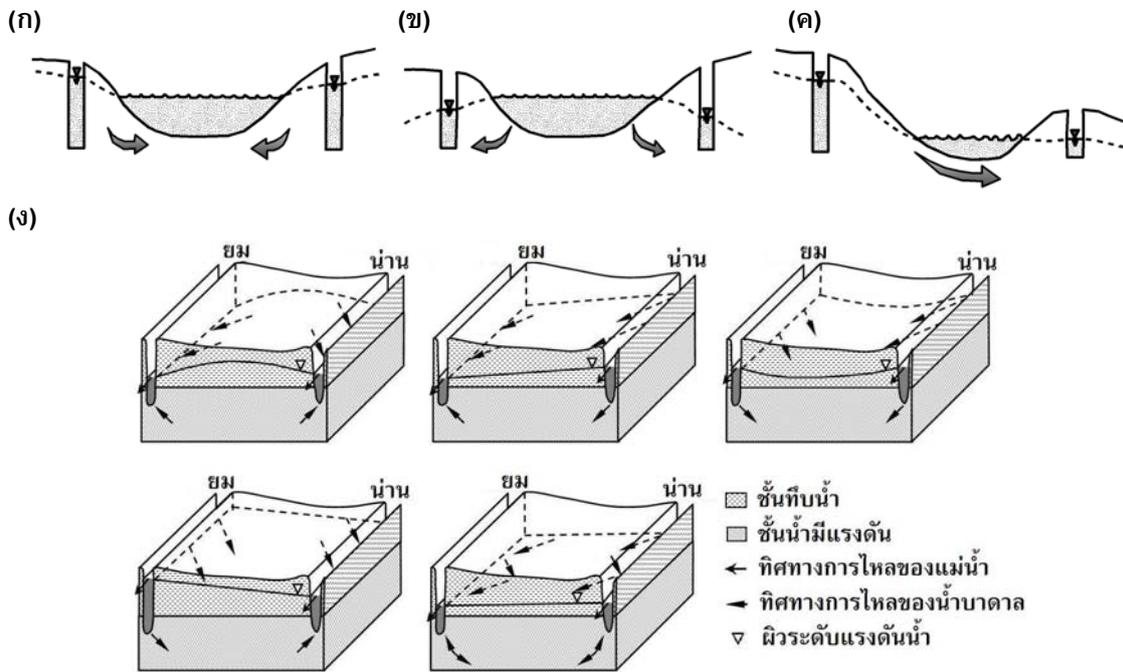
#### 5.1 พลวัตของปฏิสัมพันธ์ระหว่างน้ำบาดาลและน้ำผิวดิน

ปฏิสัมพันธ์ระหว่างน้ำบาดาลกับแม่น้ำน่านและยมเกิดการเชื่อมโยงถึงกันระหว่างน้ำบาดาลและน้ำผิวดิน ได้แก่ เรื่องระดับน้ำ การไหลของน้ำ เคมีของน้ำ และนิเวศวิทยา น้ำบาดาลเชื่อมต่อถึงน้ำผิวดินได้โดยเฉพาะอย่างยิ่งในระดับการไหลท้องถิ่น ระบายที่แบ่งระหว่างน้ำบาดาลและน้ำผิวดินเรียกว่า รอยต่อ (interface)

ชั้นน้ำหนึ่ง ๆ อาจเป็นได้ทั้งรับน้ำและให้น้ำ ดังนี้ (รูปที่ 18)

**1) ชั้นให้น้ำ** (losing aquifer, aquifer discharge) หมายความว่าน้ำบาดาลมีปริมาณลดลงเนื่องจากน้ำบาดาลไหลออกไปสู่ธารน้ำผิวดิน เช่น ในฤดูแล้ง นักอุทกธรณีวิทยารุ่นใหม่จะพิจารณาทั้ง 2 ข้างของธารน้ำ ธารน้ำที่ได้รับน้ำมาจากชั้นน้ำจะเรียกว่า ธารรับน้ำ (gaining stream, effluent stream) ในกรณีที่ชั้นน้ำสูญเสียน้ำออกทั้งสองข้าง ระดับน้ำบาดาลในพื้นที่ตอนกลางมีลักษณะนูนสูงคล้ายกรวยคว่ำ เรียกว่า มาวด์ (mound) ซึ่งเกิดขึ้นตามธรรมชาติจาก (1) น้ำเติมไหลเข้าสู่ชั้นน้ำ (2) ระดับน้ำในแม่น้ำลดต่ำลงอย่างรวดเร็วพร้อมกันทั้งสองข้าง หรือมนุษย์อัดน้ำลงสู่ชั้นน้ำ

**2) ชั้นรับน้ำ** (gaining aquifer, aquifer recharge) หมายความว่าน้ำบาดาลมีปริมาณมากขึ้นเนื่องจากมีน้ำผิวดินไหลเข้ามา เช่น หลังจากน้ำท่วมหรือระดับน้ำขึ้นสูงในฤดูฝน นักอุทกธรณีวิทยารุ่นใหม่จะพิจารณาทั้ง 2 ข้างของธารน้ำ ธารน้ำที่สูญเสียน้ำให้แก่ชั้นน้ำจะเรียกว่า ธารให้น้ำ (losing stream, influent stream) จะเห็นว่า ถ้าน้ำบาดาลได้รับน้ำ ธารน้ำก็จะสูญเสียน้ำ คือตรงข้ามกัน การกักเก็บของน้ำบาดาลที่ไหลเข้ามาจากแม่น้ำในฤดูน้ำหลาก ฝรั่งเศสในทวีปยุโรปเรียกว่า การกักเก็บริมตลิ่ง (bank storage) ซึ่งเมืองขนาดใหญ่ในยุโรปจำนวนมากที่ตั้งอยู่ริมแม่น้ำสายใหญ่ได้ใช้น้ำบาดาลนี้ จึงมีงานวิจัยจำนวนมากเพื่อศึกษาและอนุรักษ์น้ำบาดาล ระดับน้ำบาดาลในพื้นที่ตอนกลางที่มีลักษณะต่ำกว่าบริเวณข้างเคียงจะเรียกว่า หลุม (depression) ซึ่งเกิดขึ้นตามธรรมชาติจากระดับน้ำในแม่น้ำสูงขึ้นอย่างรวดเร็วพร้อมกันทั้งสองข้าง หรือถ้ามนุษย์สูบน้ำไปใช้จะเรียกว่า กรวยน้ำลด (cone of depression)



รูปที่ 18. ชนิดของชั้นน้ำและธารน้ำ (ก) ชั้นน้ำสูญเสียแต่ธารน้ำได้รับ (ข) ชั้นน้ำได้รับแต่ธารน้ำสูญเสีย (ค) ธารน้ำไหลผ่าน (ง) พลวัตการไหลที่ทำให้ชั้นน้ำและธารน้ำสลับชนิดได้ในสายเดียวกัน

3) **ชั้นน้ำไหลผ่าน (flow-through aquifer)** หมายความว่าน้ำไหลเข้าสู่ชั้นน้ำด้านหนึ่งและไหลออกไปอีกด้านหนึ่ง เกิดขึ้นเมื่อพิจารณาความสัมพันธ์การไหลว่า ชั้นน้ำที่ตั้งอยู่ในระบบการไหลย่อมเป็นทางผ่านของน้ำจากจุดที่สูงลงสู่จุดที่ต่ำกว่า ธารน้ำในช่วงนี้จะมีน้ำไหลเข้าด้านหนึ่งและออกไปอีกด้านหนึ่งเช่นกันเรียกว่า ธารน้ำไหลผ่าน (flow-through stream)

4) **การไหลซิกแซก (zig-zag flow)** เกิดขึ้นจากการเปลี่ยนแปลงของแม่น้ำที่เกิดขึ้นไม่พร้อมกันหรือไม่เท่ากันใน 1 ปี เช่น อันหนึ่งลดอันหนึ่งกลับเพิ่ม หรือเปลี่ยนแปลงคนละช่วงเวลา ทั้งนี้ แม่น้ำที่ขนาบชั้นน้ำตั้งอยู่ไม่ห่างไกลกันนัก จึงจะส่งผลกระทบต่อ การเปลี่ยนแปลงทิศทางการไหลในชั้นน้ำได้อย่างชัดเจน การไหลซิกแซกเป็นผลรวมของการไหล 4 รูปแบบ ดังนี้ (Promma et al., 2007) (รูปที่ 18ง)

- ก. ชั้นน้ำสูญเสีย น้ำบาดาลไหลออกทั้งสองด้านของชั้นน้ำ
- ข. ชั้นน้ำไหลผ่านตรง น้ำไหลจากแม่น้ำหนึ่งไปยังอีกแม่น้ำหนึ่ง
- ค. ชั้นน้ำได้รับ น้ำบาดาลไหลเข้าทั้งสองด้านของชั้นน้ำ
- ง. ชั้นน้ำไหลผ่านย้อน น้ำบาดาลไหลทางเดียวแต่ย้อนทิศกับชั้นน้ำไหลผ่านตรง

รอยต่อของแม่น้ำและน้ำบาดาลกำลังเป็นที่สนใจของนักอุทกธรณีวิทยา ใต้ท้องแม่น้ำและลำธารต่าง ๆ ส่วนมากเป็นตะกอนธารน้ำที่ตกทับถม เรียกว่า เขตไฮโปริอิก (hyporheic zone) เขตนี้จะมีสิ่งมีชีวิตอาศัยอยู่มาก มีระบบนิเวศที่น่าสนใจซึ่งพึ่งพาธาตุอาหารที่แลกเปลี่ยนกันระหว่างชั้นน้ำและธารน้ำ

## 5.2 การขึ้นลงของระดับแรงดันน้ำกับข้อโต้แย้งทฤษฎีของฮับเบิร์ต

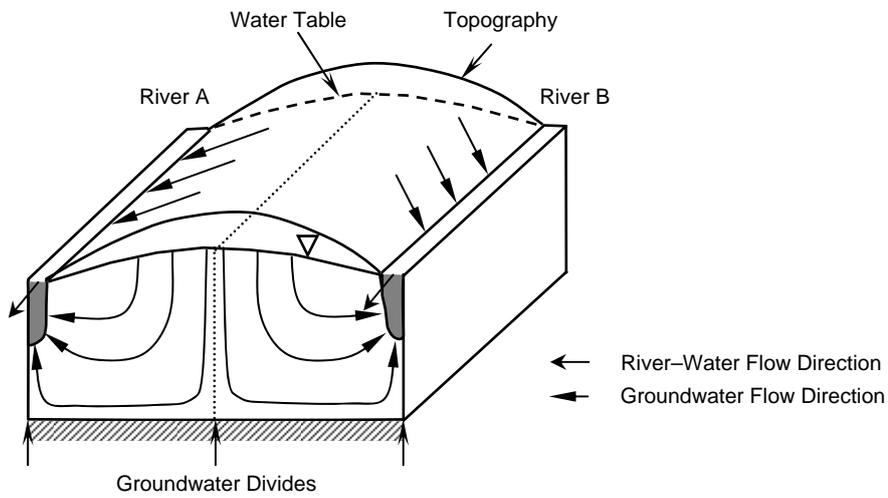
การค้นพบทางวิทยาศาสตร์เกิดขึ้นไม่บ่อยครั้งเมื่อมีการสังเกตจุดบกพร่องในทฤษฎีเดิม การค้นพบเช่นนี้สร้างผลกระทบต่อวงวิชาการสูงแม้ว่าจะต้องใช้เวลาหลายสิบปีเพื่อให้เกิดการยอมรับ นักวิทยาศาสตร์ทุกคนควรพยายามค้นพบสิ่งสำคัญเช่นนี้อย่างน้อยสักครั้งหนึ่งในช่วงชีวิตของตนเอง (Schwartz et al., 2005)

การวิจัยเรื่องนี้พยายามที่จะสร้าง paradigm shift เกี่ยวกับการไหลของน้ำบาดาล กล่าวคือ ทฤษฎีของฮับเบิร์ต (Hubbert's theory) (Hubbert, 1940) ซึ่งเป็นทฤษฎีพื้นฐานที่สำคัญทางอุทกธรณีวิทยา กล่าวถึงการไหลของน้ำบาดาลดังนี้

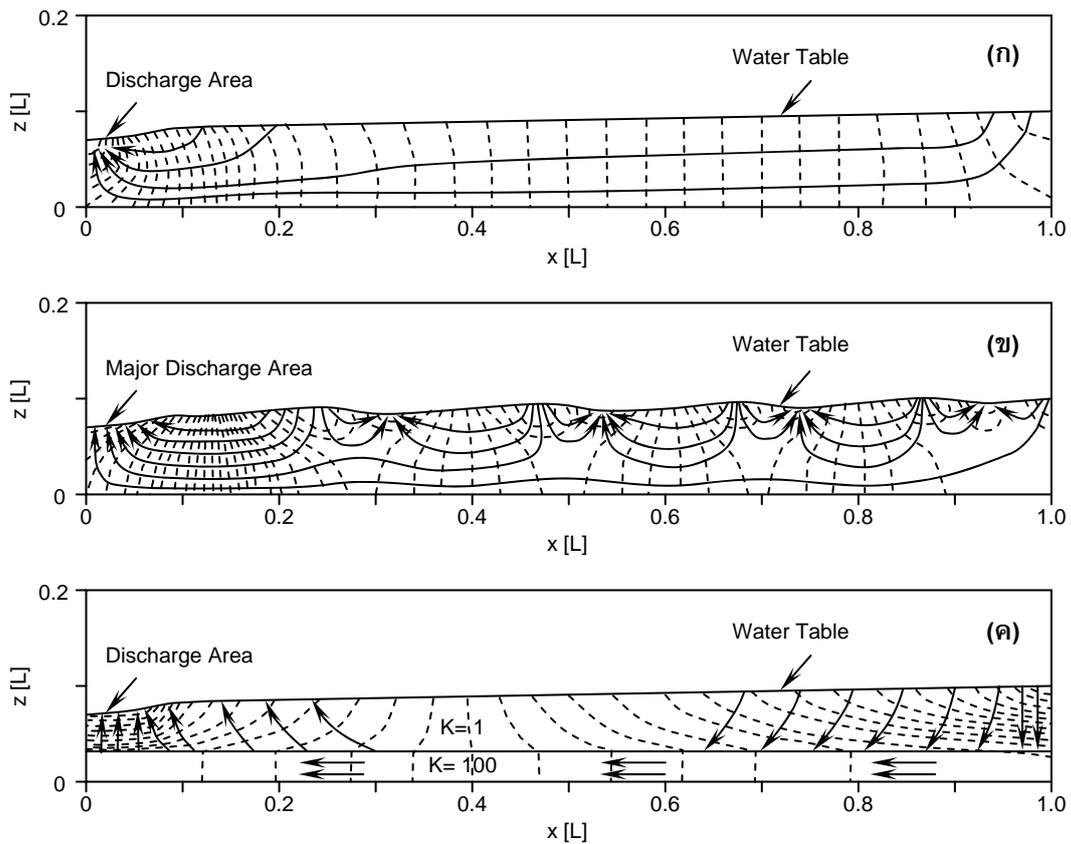
**1. การไหลออกของน้ำบาดาล (groundwater discharge)** สำหรับการไหลคงที่สองมิติในชั้นน้ำไม่มีแรงดันเนื้อเดียว น้ำบาดาลไหลในทิศทางจากพื้นที่ต้นน้ำไปยังพื้นที่ท้ายน้ำโดยกำหนดให้มีขอบเขตที่บ่งชี้ในจินตนาการ เรียกว่า สันปันน้ำบาดาล (groundwater divide) ใต้ยอดและร่องของระดับน้ำใต้ดิน (รูปที่ 19) การศึกษาที่ต่อยอดแนวคิดนี้ได้แก่ (1) สูตรของรูปที่ 19 (Tóth 1962) (รูปที่ 20ก) (2) รูปร่างของระดับน้ำใต้ดินที่ขึ้นอยู่กับผิวดินหรือภูมิประเทศ (Tóth 1963) (รูปที่ 20ข) และ (3) ความต่างเนื้อที่เพิ่มขึ้นในรูปที่ 20ก โดยใช้วิธีนัมเมอริคัล (Freeze and Witherspoon 1966, 1967) (รูปที่ 20ค)

**2. กฎการหักเห (refraction tangent law)** น้ำบาดาลไหลผ่านความไม่ต่อเนื่องในชั้นน้ำต่างเนื้อจะเป็นไปตามกฎการหักเหมากกว่ากฎของสเนลล์ (รูปที่ 21) แนวคิดนี้ใช้อธิบายการไหลเวียนของน้ำบาดาลระดับภูมิภาคในชั้นน้ำต่างเนื้อและลำดับของการสัมผัสกับชั้นน้ำต่างชนิดที่มีความแตกต่างทางเคมี (Freeze and Cherry, 1979)

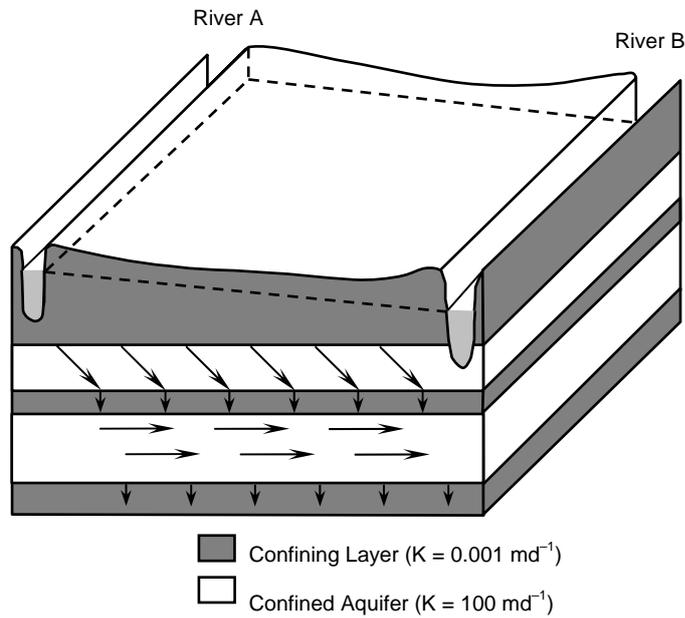
**3. การขึ้นลงของระดับแรงดันน้ำ (fluctuation of potentiometric surface)** ระดับน้ำบาดาลในชั้นน้ำมีแรงดันที่ตรวจวัดภายในพิวโซมิเตอร์อธิบายโดยใช้ระดับแรงดันน้ำคงที่ total head (h) ซึ่งคือผลรวมของ elevation head (z) และ pressure head ( $h_p$ ) มากกว่าที่จะใช้แค่ pressure head ตามลำพังในกฎของดาร์ซี (Darcy 1856) ทิศทางการไหลของน้ำบาดาลคือไหลจากจุดที่มีศักย์ชลศาสตร์สูงไปยังจุดที่มีศักย์ชลศาสตร์ต่ำ (รูปที่ 22) แนวคิดนี้เป็นหนึ่งมิติและมีสถานะคงที่ เมื่อต้องการที่จะอธิบายการเปลี่ยนแปลงตามเวลาก็ใช้วิธีวาดการเปลี่ยนแปลงของระดับแรงดันน้ำตามเวลา



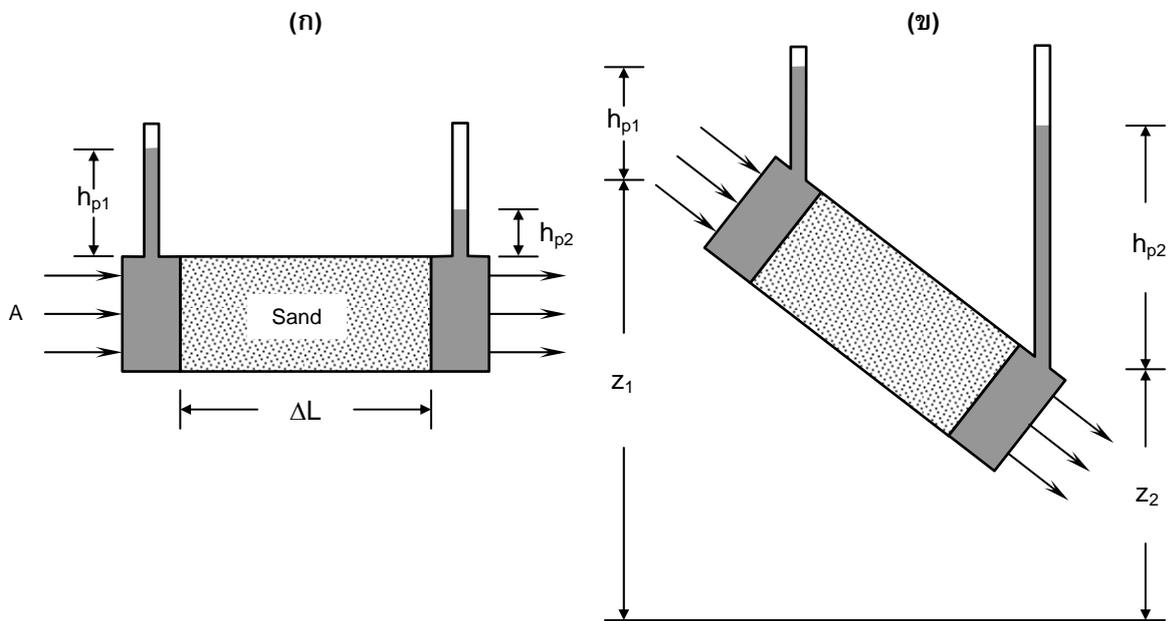
รูปที่ 19. การไหลในชั้นน้ำไม่มีแรงดันระหว่างแม่น้ำสองสายในสภาวะคงที่ ชั้นน้ำมีเนื้อเดียวไอโซโทรปิก และมีขอบเขตที่บ้น้ำโดยรอบยกเว้นด้านบน (ดัดแปลงจากสองมิติของ Hubbert, 1940)



รูปที่ 20. ดาข่ายการไหลสองมิติ: (ก) ชั้นน้ำเนื้อเดียว (ข) ชั้นน้ำเนื้อเดียวและมีผิวดินสูงต่ำ (ค) ชั้นน้ำต่างเนื้อ (ดัดแปลงจาก Tóth, 1963; Freeze and Witherspoon, 1967)



รูปที่ 21. การหักเหของทิศทางการไหลของน้ำบาดาล ไม่เคยมีคำอธิบายมาก่อนว่าน้ำที่ไหลในแนวราบไหล ย้อนขึ้นไปด้านบนได้อย่างไร



รูปที่ 22. การทดลองกฎของดาร์ซีหนึ่งมิติ: (ก) กฎของดาร์ซี (ข) การขยายความของฮับเบิร์ต ระดับแรงดัน (h) คือผลรวมของ elevation head (z) และ pressure head ( $h_p$ ) แต่ไม่เคยมีพจน์ของเวลา (t)

ผลการวิจัยนี้แสดงว่า ทฤษฎีของฮับเบิร์ตอาจมีข้อผิดพลาดดังนี้

**1. การไหลออกของน้ำบาดาล (groundwater discharge)** การไหลออกของน้ำบาดาลที่พื้นที่ไหลออกนั้นไวเกินไป **รูปที่ 20** แสดงว่า ตาข่ายการไหลมีความหนาแน่นมากในบริเวณนี้ บริเวณไหลออกของน้ำบาดาลในรูปดังกล่าวที่แท้จริงนั้นเกิดขึ้นจากสมมุติฐานที่สร้างขึ้นว่า มีขอบเขตที่บ้น้ำหรือสันปันน้ำบาดาลอยู่ข้างใต้พื้นที่น้ำไหลออก นอกจากนี้พื้นที่น้ำไหลออกมีเพียงร้อยละ 5–30 ของพื้นที่รับน้ำ และ hinge line ซึ่งคือรอยต่อที่แบ่งระหว่างพื้นที่เติมน้ำและพื้นที่น้ำไหลออกตั้งอยู่ใกล้ไปทางพื้นที่น้ำไหลออก (Freeze and Cherry 1979, p. 197) จากแนวคิด source-and-sink ที่ใช้ในการจำลองแบบน้ำบาดาลในปัจจุบัน พื้นที่น้ำไหลออกขนาดเล็กจะให้น้ำไหลออกที่มีปริมาณมากออกจากโดเมน การสร้างสันปันน้ำขึ้นในจินตนาการจึงทำให้น้ำไปสู่ตาข่ายการไหลเทียมในพื้นที่น้ำไหลออก

**2. กฎการหักเห (refraction tangent law)** กฎการหักเหไม่ได้อธิบายการไหลย้อนกลับของน้ำมาสู่ผิวดินหรือพื้นที่น้ำไหลออกที่ผิวดิน เส้นแสดงทิศทางการไหลของน้ำแตกต่างจากเส้นทางเดินของแสงหรือคลื่นเพราะมันมีมวลของน้ำมาเกี่ยวข้อง จึงไม่อาจอธิบายได้ด้วยหลักของฮอยเกิน เมื่อทิศทางการไหลของน้ำบาดาลเข้าสู่ชั้นน้ำด้านล่างจนทำมุม 30 องศา น้ำจะไหลในแนวตั้งในชั้นที่บ้น้ำแล้วออกไปในมุมจาก (**รูปที่ 22**) กฎการหักเหทำให้น้ำบาดาลไหลลึกลงไปที่ละน้อยจนไม่สามารถไหลย้อนกลับมาที่ผิวดินได้

**3. การขึ้นลงของระดับแรงดันน้ำ (fluctuation of potentiometric surface)** ระดับแรงดันระหว่างพื้นที่น้ำไหลออก 2 จุด ต้องพิจารณาเป็นสามมิติและมีพลวัต (Promma et al., 2007) (**รูปที่ 1**) ถ้าสมมุติให้ชั้นน้ำหนา 10 เมตร และมีสัมประสิทธิ์ของการซึมได้เท่ากับ 0.001 เมตรต่อวัน น้ำเต็มแนวตั้งจะต้องใช้เวลาซึมมากถึง 10,000 วัน เพื่อเดินทางจากผิวดินไปสู่ชั้นน้ำมีแรงดัน การขึ้นลงของระดับแรงดันน้ำถูกอธิบายโดยการทดแทนที่อย่างต่อเนื่องของน้ำเต็มตามธรรมชาติที่มาจากน้ำฝน แต่การคำนวณข้างต้นได้พิสูจน์แล้วว่าแนวคิดนี้ไม่เป็นจริงสำหรับชั้นน้ำมีแรงดัน คำถามคือการขึ้นลงของระดับแรงดันน้ำในชั้นน้ำมีแรงดันสะท้อนการเติมน้ำบาดาลตามธรรมชาติจริงหรือไม่ และเป็นไปได้หรือไม่ที่จะเพิ่มพจน์ของเวลาไปกับ total head ( $h$ )

### 5.2.1 ทำไมน้ำบาดาลจึงไหล

การไหลของน้ำบาดาลเกิดขึ้นจากพลักรธรรมชาติที่จะกำจัดศักยภาพที่ต่างกันให้กลับมาเท่ากัน (Fetter 1994, p. 131) การไหลของน้ำบาดาลเกิดขึ้นจนกระทั่งน้ำไม่มีพลังงานศักย์ที่แตกต่างกัน ซึ่งศักยภาพนี้แสดงโดย hydraulic head มีแรง 4 ชนิดที่กระทำต่อน้ำบาดาลระหว่างที่น้ำบาดาลไหล ได้แก่

- (1) ความถ่วง โดยดึงมวลของน้ำให้ลงสู่ด้านล่างในแนวตั้ง
- (2) ความดัน เป็นผลรวมของความดันบรรยากาศและน้ำหนักกดทับ
- (3) การดึงดูระหว่างโมเลกุลของน้ำ ทำให้น้ำยึดติดกับวัสดุชั้นน้ำ
- (4) แรงเสียดทาน

พลังงานทั้งหมดที่กระทำต่อมวลของน้ำคือผลรวมของพลังงานไคเนติกส์ แรงโน้มถ่วง และแรงดันน้ำ เขียนอธิบายได้โดยใช้ Bernoulli equation (Fetter, 1994) ดังนี้

$$E = \frac{v^2}{2} + gz + \frac{P}{\rho} \quad (4)$$

โดยที่  $E$  คือ พลังงานทั้งหมดต่อหน่วยมวลของน้ำ,  $v$  คือ ความเร็ว [ $LT^{-1}$ ],  $g$  คือ ความถ่วง [ $LT^{-2}$ ],  $z$  คือ elevation head [L],  $P$  คือ ความดันของน้ำในคอลัมน์ [L],  $\rho$  คือ ความหนาแน่นของน้ำบาดาล [ $ML^{-3}$ ]

### 5.2.2 กฎของดาร์ซีและการขยายความของฮับเบิร์ด

Darcy (1856) เป็นคนแรกที่แสดงความสัมพันธ์หนึ่งมิติระหว่างอัตราการไหลและความลาดชันชลศาสตร์ กล่าวคือ ยิ่งความลาดชันชลศาสตร์สูงอัตราการไหลก็ยิ่งสูง การค้นพบนี้เรียกว่า กฎของดาร์ซี (Darcy's law) ดังนี้ (รูปที่ 22):

$$Q = KA \frac{\Delta h_p}{\Delta L} \quad (5)$$

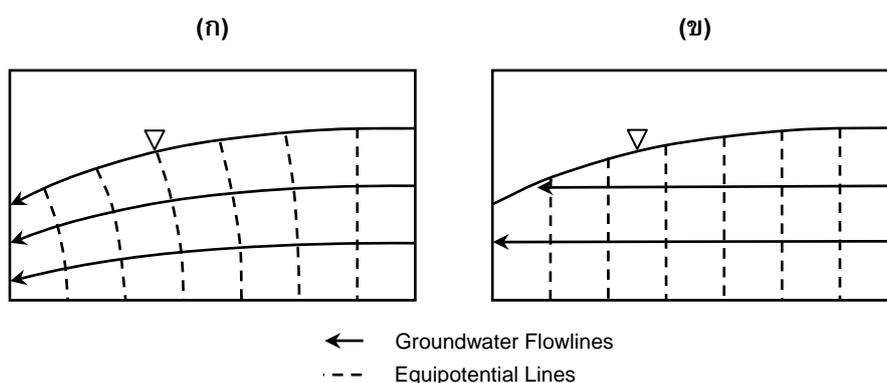
โดยที่  $Q$  คือ total discharge [ $L^3T^{-1}$ ],  $K$  คือ สัมประสิทธิ์ของการซึมได้ [ $LT^{-1}$ ],  $A$  คือ พื้นที่หน้าตัด [ $L^2$ ],  $\Delta h_p$  คือ ความแตกต่างของ pressure head [L] (อาจใช้สัญลักษณ์อีกอย่างหนึ่งว่า  $\psi$ ),  $\Delta L$  คือ ความยาวของตัวอย่างชั้นน้ำ [L]

Hubbert (1940) โต้แย้งว่า pressure head อาจไม่ใช่ตัวแทนที่ดีของกฎของดาร์ซีในทุกกรณี จึงใช้ total head แทน สำหรับการไหลแนวราบใน รูปที่ 22ก  $h_{p1}$  มีค่าสูงกว่า  $h_{p2}$  แต่กลับตรงกันข้ามในคอลัมน์ที่เอียงใน รูปที่ 22ข ถ้าใช้แนวคิด pressure head น้ำบาดาลจะไหลจากระดับ pressure head ต่ำไปยังระดับที่สูงกว่า ซึ่งขัดแย้งกับความคิดของเรา การโต้แย้งเช่นนี้เรียกว่า Hubbert's Conundrum (Hermance, 1999) เพื่อใช้แนวคิดของฮับเบิร์ดต่อ ควรใช้  $h$  แสดงว่าน้ำบาดาลไหลจาก  $h_1$  ไปยัง  $h_2$  ที่อยู่ต่ำกว่า อ่านเพิ่มเติมในประเด็นนี้ได้จาก Freeze and Cherry (1979, p. 18–22) Fetter (1994, p. 141–142) และ Hermance (1999, p. 15–17)

## 5.3 น้ำบาดาลไหลออก

### 5.3.1 สมมติฐานของดิวพิว-ฟอร์ชไฮเมอร์

การไหลออกของน้ำบาดาลจากชั้นน้ำไม่มีแรงดันไปยังมวลน้ำผิวดินอาจสมมุติว่า (1) ทิศทางการไหลอยู่ในแนวราบและ equipotential line อยู่ในแนวตั้ง และ (2) ความลาดชันชลศาสตร์คือลาดของระดับน้ำใต้ดินหรือระดับแรงดันน้ำและไม่ขึ้นอยู่กับความลึก (รูปที่ 23) สมมติฐานนี้ทราบกันโดยทั่วไปว่าเสนอโดย Dupuit (1863) ซึ่งถูกทำให้เป็นที่รู้จักโดย Forchheimer (1930) สมมติฐานนี้คือการประมาณการไหลที่แท้จริงซึ่งไม่พิจารณาการไหลแนวตั้ง อีกนัยหนึ่งคือ สมมติฐานของ Dupuit–Forchheimer ลดการไหลสองมิติไปเป็นหนึ่งมิติ ซึ่งใช้ได้กับความลาดชันชลศาสตร์ที่มีค่าน้อย



รูปที่ 23. ตาข่ายการไหลออกของน้ำบาดาลจากชั้นน้ำไม่มีแรงดัน: (ก) การไหลจริง (ข) การประมาณทิศทางการไหลโดยใช้สมมติฐานของ Dupuit–Forchheimer

### 5.3.2 สันป็นน้ำบาดาลที่พื้นที่น้ำไหลออก

ความเข้าใจปัจจุบันเกี่ยวกับการไหลของน้ำบาดาลในสองมิติสำหรับชั้นน้ำไม่มีแรงดันได้มาจาก Hubbert (1940) น้ำบาดาลไหลจากพื้นที่ต้นน้ำบาดาลที่ด้านบนเขาและไหลลงสู่ธารน้ำ เส้นทางเดินของน้ำบาดาลเป็นเส้นโค้งตามที่แสดงโดย equipotential line ระดับน้ำใต้ดินไต่ยอดเขาคือสันป็นน้ำบาดาลและนิยมกำหนดให้เป็นขอบเขตที่บัพน้ำ (no-flow boundary) การไหลของน้ำบาดาลเป็นไปตามกฎของดาร์ซีโดยไหลลงธารน้ำ ในกรณีนี้ธารน้ำถูกกำหนดให้เป็นขอบเขตที่บัพน้ำอย่างหนึ่ง น้ำบาดาลจึงไหลลอดใต้ธารน้ำไม่ได้ แนวคิดนี้ถูกนำไปใช้สร้างแบบจำลองกรอบแนวคิดสำหรับจำลองแบบการไหลโดยใช้ระเบียบวิธีนัมเมอร์คัลจนถึงปัจจุบัน

อย่างไรก็ตาม แนวคิดข้างต้นอาจไม่ถูกต้องเพราะว่า equipotential line ในพื้นที่น้ำไหลออกนั้นหนาแน่นเกินจริง อีกนัยหนึ่งคือความเร็วการไหลของน้ำบาดาลในพื้นที่น้ำไหลออกเร็วเกินจริงเมื่อเปรียบเทียบกับพื้นที่อื่น ๆ จึงขัดแย้งกับความคิดของเราได้ว่าการไหลเร็วเช่นนั้นจะมีอยู่จริงหรือไม่ รูปแบบดังกล่าวจึงเป็นตาข่ายการไหลเทียมเนื่องจากการสมมุติให้มีขอบเขตที่บีบ น้ำหรือสันปันน้ำใต้ธารน้ำ Freeze and Cherry (1979, p. 197) เสนอว่าพื้นที่น้ำไหลออกมีเพียงร้อยละ 5–30 ของพื้นที่ทั้งหมด

เมื่อพิจารณาจากความยาวและตำแหน่งของเส้นทางการไหลของน้ำบาดาล Tóth (1962, 1963) จำแนกระบบการไหลไว้ 3 ชนิด ได้แก่ ท้องถิ่น ปานกลาง และภูมิภาค ระบบการไหลของน้ำบาดาลจึงขึ้นอยู่กับสภาพทางอุทกธรณีวิทยา ได้แก่ ภูมิภาค ธรณีวิทยา ภูมิอากาศ (Tóth 1970) และสัมประสิทธิ์ของการซึมได้ของชั้นน้ำ (Freeze and Witherspoon 1967) Freeze and Cherry (1979) แสดงรูปแบบการไหลระดับท้องถิ่น ปานกลาง และภูมิภาคโดยใช้ภูมิภาคโดยภูมิประเทศแบนและสูง ๆ ต่ำ ๆ (รูปที่ 20) ยิ่งพื้นที่ที่มีความสูงต่ำแตกต่างกันมาก การไหลก็ยิ่งซับซ้อนมากขึ้นเท่านั้น แต่อย่างไรก็ตามคำอธิบายนี้ยังมีข้อด้อยดังนี้

1. การไหลระดับภูมิภาคทั้งหมดถูกบังคับให้ไหลออกไปยังจุดเดียวคือทะเล ทำให้ equipotential line หนาแน่นมากที่พื้นที่น้ำไหลออก
2. พื้นที่สูงในระดับภูมิภาคพบน้อย ภาพตัดขวางสองมิติตัดผ่านพื้นที่ใดพื้นที่หนึ่งอาจจะผ่านพื้นที่ต่ำและสูง แต่น้ำบาดาลไหลในพื้นที่ต่ำมากกว่า เช่น ในหุบเขา เส้นทางการไหลจึงต้องพิจารณาในสามมิติ

### 5.3.3 การไหลออกของน้ำบาดาลอย่างคงที่

ในสภาวะคงที่ น้ำบาดาลไหลจากพื้นที่เติมน้ำไปสู่พื้นที่น้ำไหลออก แนวคิดนี้มาจากความรู้เรื่องปฏิสัมพันธ์ระหว่างน้ำบาดาลและน้ำผิวดินซึ่งมีการศึกษามากตั้งแต่ช่วงปี ค.ศ. 1960–1970 และรุ่งเรืองในช่วงปี ค.ศ. 1990–2000 (Winter, 1995; Stanley and Jones, 2000; Sophocleous, 2002) พลวัตการไหลของน้ำบาดาลไหลเข้าและไหลออกตามธารน้ำและ chemical flux ผ่านรอยต่อระหว่างน้ำบาดาลและน้ำผิวดินคือประเด็นสำคัญ (Dahm et al., 1998; NRC, 2004) Brunke and Gonser (1997) สรุปเรื่องน้ำบาดาลไหลออกไปสู่แม่น้ำ กล่าวคือ เมื่อฝนตกน้อย baseflow ในธารน้ำจะเป็นน้ำไหลออกส่วนมาก แต่ถ้าฝนตกชุก น้ำบาดาลที่ไหลออกไปยังแม่น้ำจะเปลี่ยนเป็นมีน้ำผิวดินมาเติมเรียกว่า การกรอกริมตลิ่ง (river bank infiltration) ในฤดูแล้งน้ำในชั้นน้ำริมตลิ่งเหล่านี้จะไหลออกไปยังแม่น้ำ

### 5.3.4 การไหลออกของน้ำบาดาลแบบมีพลวัต

พลวัตการไหลของน้ำบาดาล หมายถึง การเปลี่ยนแปลงรูปแบบการไหลของน้ำบาดาลที่เกิดขึ้นเพราะน้ำผิวดินเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็วและซับซ้อน (Promma et al., 2007) การไหลสามมิติจะยุติการไหลแบบเดิมลงเมื่อแม่น้ำสองสายไหลผ่านและกัตลึกลงไปในชั้นน้ำมีแรงดันบางส่วน การไหลมี 4 รูปแบบ (รูปที่ 1) ดังนั้นเส้นทางการไหลไม่ได้เป็นเส้นโค้งสม่ำเสมอ แต่เป็นแบบซิกแซก การกรองริมตลิ่งมีระยะสั้น การค้นพบนี้ขัดแย้งกับความรู้ในอดีต (e.g., Meyboom et al., 1966; Meyboom, 1966, 1967; Winter, 1976; Winter et al., 1999; Tóth, 1962, 1963, 1999). ดังนั้นการไหลสองมิติและคงที่แบบดั้งเดิมควรเปลี่ยนมาพิจารณาแบบสามมิติและมีการเปลี่ยนแปลงตามเวลาในรอบปี

## 5.4 กฎการหักเห

น้ำบาดาลเปลี่ยนทิศทางการไหลเมื่อเกิดการหักเหหลังจากเข้าสู่ชั้นน้ำที่มีสัมประสิทธิ์ของการซึมได้แตกต่างกัน (Hubbert 1940) ความสัมพันธ์เป็น tangent law ซึ่งแตกต่างจากกฎของสเนลล์ที่เป็น sine law คำอธิบายต่อไปนี้นำมาจาก Hubbert (1940) สำหรับชั้นน้ำที่ซ้อนกันและ  $K_2 > K_1$  ท่อการไหลจะเกิดการหักเหที่รอยต่อระหว่างชั้น (รูปที่ 24) แนวคิดนี้ได้มาจากการกฎทรงมวล ซึ่ง inflow  $Q_1$  เท่ากับ outflow  $Q_2$  จากกฎของดาร์ซีจะได้

$$K_1 A_1 \frac{dh_1}{dL_1} = K_2 A_2 \frac{dh_2}{dL_2} \quad (6)$$

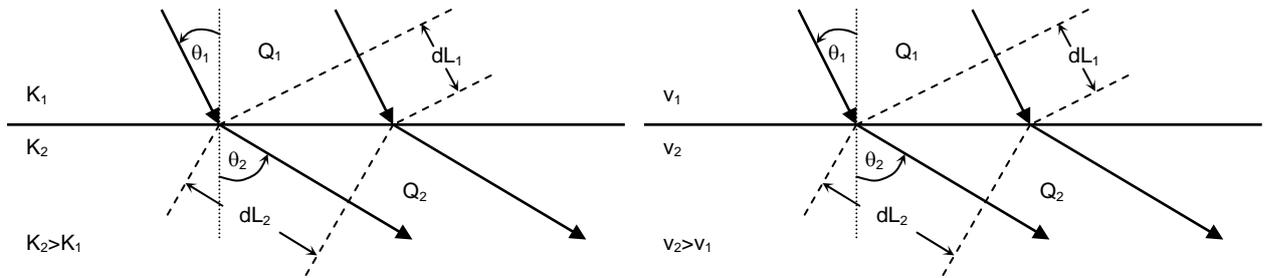
โดยที่  $dh$  คือ ความแตกต่างระหว่าง hydraulic head ข้ามระยะทาง  $dL$  สังเกตว่า  $dL_1$  เท่ากับ  $dL_2$  เพราะว่าถูกล้อมด้วย equipotential line ที่มีค่าเท่ากัน ดังนั้น  $A_1 = x \cos \theta_1$ ;  $A_2 = x \cos \theta_2$ ;  $x/dL_1 = 1/\sin \theta_1$ ;  $x/dL_2 = 1/\sin \theta_2$  แทนค่าพจน์เหล่านี้ลงในสมการที่ 6 จะได้

$$K_1 \frac{\cos \theta_1}{\sin \theta_1} = K_2 \frac{\cos \theta_2}{\sin \theta_2} \quad (7)$$

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{\tan \theta_1}{\tan \theta_2} \quad (8)$$

สมการที่ 8 ใช้อธิบายการหักเหข้ามชั้นน้ำต่างเนื้อ จาก Hubbert (1940), Freeze and Cherry (1979, p. 173) ให้ตัวอย่างของเส้นทางการไหลของน้ำบาดาลเมื่อ  $K_1/K_2 = 10$  ความสัมพันธ์นี้แสดงว่า สำหรับความแตกต่างที่เกิน 10 เท่าตัว น้ำบาดาลจะไหลในแนวราบในชั้นที่มีค่าสัมประสิทธิ์ของการซึมได้สูงกว่า และไหลแนวตั้งในชั้นที่มีค่าสัมประสิทธิ์ของการซึมได้

ต่ำกว่า เช่น ชั้นที่บ้น้ำ (รูปที่ 21) แนวคิดนี้ถูกนำไปใช้อธิบายการไหลเวียนของน้ำบาดาลอย่างง่าย ๆ ในชั้นน้ำต่างเนื้อจนถึงปัจจุบัน



รูปที่ 24. ความแตกต่างระหว่างการหักเหของพลังงานและมวล (ก) จากตัวกลาง  $K_1$  ไปยัง  $K_2$  (ข) กฎของสเนลล์จากตัวกลาง  $v_1$  ไปยัง  $v_2$

ในทางตรงกันข้ามกับแนวคิดข้างต้น ควรสังเกตว่า การไหลเริ่มต้นจากพื้นที่ต้นน้ำและไหลลง กฎการหักเหจะบังคับให้น้ำบาดาลไหลลึกลงไปอีกจนไม่อาจย้อนกลับมาที่ผิวดิน การไหลของน้ำบาดาลแตกต่างจากแสง ดังนั้นหลักของฮอยเกินไม่สามารถนำมาใช้อธิบายการเดินทางที่ไม่มีที่สิ้นสุดของมวลน้ำ การหักเหวิกฤตใช้อธิบายกับการไหลของน้ำบาดาลไม่ได้ อีกทั้งการหักเหวิกฤตในทางธรณีฟิสิกส์ใช้กฎของสเนลล์ ไม่ใช่กฎการหักเหที่ยึดตาม tangent law

## 5.5 การขึ้นลงของระดับแรงดันน้ำตามเวลา

### 5.5.1 กฎของดาร์ซีและการทำแผนที่การไหลของน้ำ

การตรวจวัด hydraulic head จากบ่อน้ำในชั้นน้ำมีแรงดันสามารถวาดเส้นชั้นได้บนแผนที่ ข้อมูลแต่ละจุดแสดงค่าศักย์พลังงานของน้ำในชั้นน้ำ เส้นที่ลากต่อ hydraulic head ที่มีค่าเท่ากันเรียกว่า equipotential line แผนที่แสดงผิวของ equipotential line ที่ต่อเนื่องเป็นระนาบเรียกว่า potentiometric map ระดับแรงดันน้ำ (potentiometric surface) นี้ถูกตั้งชื่อโดย Meinzer (1923) ซึ่งให้เป็นระนาบสมมุติที่ทุกตำแหน่งคือระดับแรงดันน้ำบาดาลของชั้นน้ำมีแรงดัน นักอุทกธรณีวิทยาใช้ระนาบที่แสดงระดับแรงดันน้ำนี้สะท้อนการไหลของน้ำบาดาล คำนวณความเร็วการไหลของน้ำบาดาล และศึกษาการกระจายตัวของค่าสัมประสิทธิ์ของการซึมได้ (Domenico and Schwartz 1998) น้ำบาดาลไหลจากระดับแรงดันสูงไปหาระดับแรงดันต่ำ

### 5.5.2 ระดับน้ำใต้ดินและภูมิประเทศ

Slichter (1899) และ King (1899) ตั้งข้อสังเกตของความสัมพันธ์ของความถ่วงที่มีต่อการไหลของน้ำบาดาลระดับตื้น ซึ่งมีระดับน้ำใต้ดิน (water table) เป็นภาพสะท้อนของภูมิประเทศ กล่าวคือมีรูปร่างคล้ายกันแต่ระดับน้ำใต้ดินอยู่ข้างล่าง น้ำบาดาลไหลจากระดับน้ำสูงไปหาระดับน้ำต่ำ แต่ในระบบการไหลของชั้นน้ำมีแรงดันเช่นที่พบในพื้นที่ศึกษานี้ อิทธิพลของภูมิประเทศมีน้อย แบบจำลองกรอบแนวคิดการไหลของน้ำบาดาลที่เสนอโดย Hubbert (1940) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างระดับน้ำใต้ดินและผิวดิน มีข้อแตกต่างอย่างมากระหว่างข้อสังเกตของ King (1899) และของ Hubbert (1940) อย่างหลังนั้นการไหลถูกแสดงโดยการตัดกันของ flow line และ equipotential line ระดับน้ำใต้ดินคือจุดตัดที่ equipotential line แต่ละเส้น

### 5.5.3 ระดับแรงดันน้ำและภูมิประเทศ

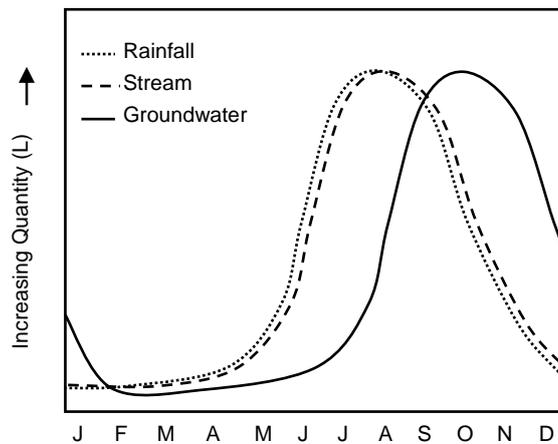
potentiometric surface คือ ระนาบสมมุติที่ตรงกับแรงดันของน้ำในชั้นน้ำมีแรงดัน (Meinzer, 1923) นับเป็นหนึ่งในแนวคิดที่สำคัญทางอุทกธรณีวิทยาซึ่งใช้บ่งชี้ทิศทางการไหลและคำนวณความเร็วการไหลของน้ำบาดาลในชั้นน้ำมีแรงดัน potentiometric surface ไม่ใช่ภาพสะท้อนของภูมิประเทศ (Chamberlin, 1885) ถ้ามีบ่อเจาะลงไปชั้นน้ำมีแรงดัน ระดับน้ำในบ่อจะสูงขึ้นพ้นชั้นน้ำ กลไกนี้คือ hydrostatic weight ของมวลน้ำที่ขยายเอียงเทมาจากชั้นหินโคล์ที่บริเวณต้นน้ำ ระบบที่มีพลวัตจะรักษาสมดุลแรงดันนี้ไว้โดยเกิดน้ำเติมตามธรรมชาติร่วมด้วย

Chamberlin (1885) แสดงว่า ความแตกต่างของระดับเหนือทะเลปานกลางของหินโคล์ทำให้เกิดการเคลื่อนที่ของน้ำบาดาลในสองมิติ และสิ่งนี้แสดงโดยใช้ potentiometric surface ถ้ามีบ่อน้ำเจาะลงไปชั้นน้ำที่เอียงเทและล้อมรอบด้วยชั้นที่บีบอัด น้ำจะขึ้นสูงในบ่อไปถึงระดับน้ำใต้ดินในบริเวณพื้นที่ต้นน้ำ ลบด้วย head loss จากจุดน้ำเข้ากับจุดที่วัดค่า แรงดันน้ำเกิดขึ้นมาจาก hydrostatic weight ของมวลน้ำที่ขยายเอียงเทมาจากชั้นหินโคล์ที่บริเวณต้นน้ำเช่นกัน น้ำไม่พร่องเพราะมีน้ำเติมมาจากน้ำฝน แนวคิดนี้ยังคงยึดถือกันอยู่ในปัจจุบัน

### 5.5.4 การขึ้นลงของระดับแรงดันน้ำ

Freeze and Cherry (1979, p. 229) สรุปว่า สาเหตุของการขึ้นลงของระดับแรงดันน้ำและระดับน้ำใต้ดินเกิดจากหลายสาเหตุ (ตารางที่ 9) ชั้นน้ำไม่มีแรงดันได้รับอิทธิพลมาจากภูมิอากาศที่เปลี่ยนแปลงเพราะตั้งอยู่ใกล้ผิวดิน แต่ในกรณีของชั้นน้ำมีแรงดันนั้นอาจแตกต่างเดิมเชื่อกันว่าการขึ้นลงเกิดขึ้นจากการเปลี่ยนแปลงตามฤดูกาลมากกว่าสาเหตุอื่น ๆ แต่ชั้นน้ำมี

แรงดันนั้นได้รับน้ำเติมน้ำ จะได้รับก็ต่อเมื่อมีพื้นที่รับน้ำที่บริเวณต้นน้ำ น้ำต้องใช้เวลาไหลซึมลงไปนานมากและย่อมไม่ทันกับการเปลี่ยนแปลงตามฤดูกาล เมื่อระดับแรงดันน้ำขึ้นลงพร้อมกับการเปลี่ยนแปลงของน้ำฝนและน้ำแม่น้ำหรือชะลอกว่า 1-3 เดือน (รูปที่ 25) การขึ้นลงเช่นนี้น้ำจะมาจากสาเหตุอื่นที่ไม่ใช่ น้ำเติมตามธรรมชาติ ข้าพเจ้าคิดว่าน้ำจะมาจาก การตอบสนองต่อแรงดันของน้ำผิวดินที่เปลี่ยนแปลงไปโดยไม่ได้รับอิทธิพลของน้ำเติมมากนัก แนวคิดเช่นนี้ควรมีการวิจัยต่อยอดเพราะจะเปลี่ยนความคิดของคนทั้งโลกที่ใช้ประโยชน์จากระดับแรงดันน้ำ



รูปที่ 25. ไฮโดรกราฟทั่วไปของน้ำบาดาล ธารน้ำ และน้ำฝนในประเทศไทย ระดับแรงดันน้ำขึ้นสูงสุดภายในเวลา 1-3 เดือนหลังจากธารน้ำและฝนตก การสูงขึ้นเช่นนี้ตอบสนองต่อการเกิดน้ำเติมในชั้นมีแรงดันใช้หรือไม่

ตารางที่ 9. สาเหตุของการขึ้นลงของระดับน้ำใต้ดินและแรงดันน้ำบาดาล

สาเหตุ	ไม่มี แรงดัน	มี แรงดัน	ธรรมชาติ	เทียม	ดวง จันทร์	ฤดูกาล	ระยะ ยาว	ภูมิภาค
1. Groundwater recharge	X		X			X		X
2. Air entrapment during groundwater recharge	X		X					X
3. Evapotranspiration and phreatophytic consumption	X		X		X			X
4. Bank-storage near streams	X		X			X		X
5. Tidal effects near oceans	X	X	X		X			
6. Atmospheric pressure	X	X	X		X			X
7. External loading of confined aquifers		X		X				
8. Earthquakes		X	X					
9. Groundwater pumpage	X	X		X			X	
10. Deep-well injection		X		X			X	
11. Artificial recharge	X			X			X	
12. Agricultural irrigation and drainage	X			X			X	X
13. Geotechnical drainage of open pits, slopes, tunnels	X			X			X	

ที่มา: Freeze and Cherry (1979)

## 5.6 แหล่งที่มาของเหล็กในน้ำบาดาลระดับตื้น

กลไกของการแยกตัวของแร่เหล็กจากแร่อื่น ๆ ยังไม่ทราบแน่ชัด น้ำผิวดินในปัจจุบันมีเหล็กละลายอยู่น้อยมาก แต่ในอดีตมีตะกอนแร่เหล็กสะสมมากและเป็นระยะเวลาช้านานโดยไม่มีการผสมกับตะกอนชนิดอื่น ๆ การสะสมตัวของเหล็กเช่นนี้เกิดขึ้นได้อย่างไร ยังไม่มีคำตอบที่แน่ชัด เพราะยังไม่มีหลักฐานที่ช่วยพิสูจน์ในปัจจุบัน แต่มีสมมุติฐานดังนี้ (1) มีการระเบิดของภูเขาไฟ และการผุพังอย่างรวดเร็วของลาวาสีเข้มที่มีแร่เหล็กปริมาณมาก (2) มีการผุพังในพื้นที่ราบและไม่มีกรยกตัวของแผ่นดิน อากาศร้อนชื้นและชุ่มน้ำ มีพีชขนาดเล็กปกคลุมจนทำให้ pH และ Eh ต่ำ จนเกิดการสะสมตัวของเหล็กได้มาก และ (3) อากาศในมหาสมุทรแคมเบรียนที่มีออกซิเจนน้อย แต่คาร์บอนไดออกไซด์สูงทำให้  $Fe^{2+}$  ที่ละลายเสถียรมากขึ้นกว่าที่พบในปัจจุบัน จนทำให้เกิดการเคลื่อนที่จากตำแหน่งเดิมและไปสะสมตัวในบริเวณหนึ่ง ๆ

น้ำบาดาลเป็นระบบเปิดแต่ความรู้ที่ใช้อธิบายกระบวนการต่าง ๆ ยังใช้สมดุลเคมีในระบบปิด เช่น การประเมินความน่าเชื่อถือของผลการตรวจวิเคราะห์น้ำบาดาลที่ยังคงใช้หลักการว่า ประจุบวกและลบของไอออนต้องมีสมดุล แต่น้ำบาดาลในธรรมชาติย่อมเกิดอสดุลเคมีและไคเนติกส์มีบทบาทสำคัญอย่างยิ่งต่อการเกิดสนิมเหล็กในน้ำบาดาล การแปลความหมายกระบวนการที่เกิดขึ้นกับเหล็กและสปีชีส์อื่น ๆ จึงต้องตระหนักเสมอว่า ธรรมชาติของน้ำบาดาลมีพลวัตและเกิดอสดุลเคมี นอกจากนี้ ปฏิริยาเคมีระหว่างบริเวณผิวแร่เหล็กและน้ำบาดาลมีความสำคัญมาก เนื่องจากเมื่อน้ำสัมผัสกับแร่ ส่วนที่เกิดปฏิริยาเคมีและชีวเคมีที่สำคัญที่สุดคือ ผิวแร่ที่มีการสัมผัส แต่วิทยาการทางด้านเคมีพื้นผิวยังไม่ก้าวหน้าเท่าที่ควร จึงยังไม่สามารถนำไปใช้ในการจำลองทางอุทกธรณีเคมีได้

แหล่งที่มาของเหล็กในน้ำบาดาลสรุปได้ดังนี้

1. เหล็กในน้ำบาดาลเกิดจากทั้งปฏิริยาออกซิเดชันและรีดักชันซึ่งเป็นทั้งการให้และรับอิเล็กตรอน
2. แร่เหล็กซัลไฟด์ละลายออกสู่น้ำบาดาลโดยออกซิเดชันในสภาวะมีออกซิเจน แต่แร่เหล็กออกไซด์ละลายออกสู่น้ำบาดาลโดยรีดักชันในสภาวะไม่มีออกซิเจน
3. การละลายของเหล็กออกจากแร่เหล็กสู่น้ำบาดาลจึงไม่ใช่การละลายทั่วไป แต่ส่วนใหญ่เป็นการถูกรีดิวซ์ของ  $Fe^{3+}$  กลายเป็น  $Fe^{2+}$  ซึ่งเสถียรอยู่ในน้ำบาดาลในสภาวะไม่มีออกซิเจน
4. สภาพแวดล้อมใต้ดินที่ไร้ออกซิเจนช่วยรักษาเสถียรภาพของ  $Fe^{2+}$  ไว้ได้
5. กระบวนการรีดักชันดังกล่าวเป็นทั้งชนิดเคมีอนินทรีย์และชีวเคมี แต่จุลชีพที่เกี่ยวข้องยังมีผู้ที่ศึกษาน้อยมาก

## บรรณานุกรม

- Adler, M., Hensen, C., Kasten, S., Schulz, H.D., 2000. Computer Simulation of deep sulfate reduction in sediments of the Amazon Fan. *Internat. J. Earth Sci.* 88, 641–654.
- American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation. 1998. Standard methods for the examination of water and wastewater, 20<sup>th</sup> ed., Am. Publ. Health Assoc., Washington DC
- Anderholm, S.K., 1988. Ground-water geochemistry of the Albuquerque–Belen Basin, Central New Mexico. *US Geol Surv Water Resour Invest Rep* 86–4094.
- Andrews, J.N., Ford, D.J., Hussain, N., Trivedi, D., Yougman, M.J., 1989. Natural radioelement solution by circulating groundwaters in the Stripa granite. *Geochim Cosmochim Acta* 53, 1791–1802.
- Andrews, J.N., Goldbrunner, J.E., Darling, W.G., Hooker, P.J., Wilson, G.B., Youngman, M.J., Eichinger, L., Rauert, W., Stichler, W., 1985. A radiochemical, hydrochemical and dissolved gas study of groundwaters in the Molasse basin of Upper Austria. *Earth Planet Sci Lett* 73, 317–332.
- Appelo, C.A.J., Postma, D., 2001. *Geochemistry: Groundwater and Pollution*. 2<sup>nd</sup> ed, AA Balkema, Rotterdam.
- Appelo, C.A.J., Verweij, E., Schäfer, H., 1998. A hydrochemical transport model for an oxidation experiment with pyrite/calcite/exchangers/organic matter containing sand. *Appl. Geochem.* 13, 257–268.
- Aschenbrenner, F., Richter, G.M., Richter, J., 1992. Modeling groundwater quality in an agriculturally used water catchment. *Environ. Geol. Water Sci.* 20, 43–55.
- Aseltyn, T.A., Rowe, H.D., Fryar, A.E., 2006. Stable isotopic fingerprint of a hyporheic–hypotelic boundary in a reservoir. *Hydrogeol J* 14, 1688–1695.
- Baas–Becking, L.G.M., Kaplan, I.R., Moore, D., 1960. Limits of the natural environment in terms of pH and oxidation–reduction potentials. *J Geol* 68, 243–284.
- Back, W. 1966. Hydrochemical facies and groundwater flow patterns in northern part of Atlantic Coastal Plain. *USGS Prof. Paper* 498–A.
- Back, W., Barnes, I., 1965. Relation of electrochemical potentials and iron content to groundwater flow patterns. *USGS Prof. Paper* 498–C.
- Back, W., Herman, J.S., 1997. American hydrogeology at the millennium: an annotated chronology of 100 most influential papers. *Hydrogeol J* 5, 37–50.
- Baedecker, M.J., Back, W., 1979. Modern marine sediments as an analog to the chemically stressed environment of a landfill. *J. Hydrol* 43, 393–414.

- Barcelona, M.J., Holm, T.R., 1991. Oxidation–reduction capacities of aquifer solids. *Environ. Sci. Technol.* 25, 1565–1572.
- Barcelona, M.J., Holm, T.R., Schock, M.R., George, G.K., 1989. Spatial and temporal gradients in aquifer oxidation–reduction conditions. *Water Resour. Res.* 25, 991–1003.
- Berner, R.A., 1981a. A new geochemical classification of sedimentary environments. *J. Sed. Petr.* 51 (2), 359–365.
- Berner, R.A., 1981b. Authigenic mineral formation resulting from organic matter decomposition in modern sediments. *Forts. Mineral* 59, 117–135.
- Bethke, C.M., 1996. *Geochemical reaction modeling*. Oxford University Press.
- Bexfield, L.M., Anderholm, S.K., 2002. Spatial patterns and temporal variability in water quality from City of Albuquerque drinking water supply wells and piezometer nests, with implications for the ground–water flow system. USGS Water Resour Invest Rep 01–4244.
- Boudreau, B.P., 1986. Mathematics of tracer mixing in sediments I: spatially dependent diffusive mixing. *Am. J. Sci.* 286, 161–198.
- Bourg, C.M., Bertin, C., 1993. Biochemical Processes during the Infiltration of River Water into an Alluvial Aquifer. *Environ. Sci. Technol.* 27, 661–666.
- Bouwer, H., Maddock, T.III., 1997. Making sense of the interaction between groundwater and streamflow: lessons from watermasters and adjudicators. *Rivers* 6, 19–31.
- Bowser, C.J., Jones, B.F., 2002. Mineralogic controls on the composition of natural waters dominated by silicate hydrolysis. *Am J Sci* 302, 582–662.
- Brown, C.J., Schoonen, M.A.A., Candela, J.L., 2000. Geochemical modeling of iron, sulfur, oxygen, and carbon in a coastal plain aquifer. *J. Hydrol.* 237, 147–168.
- Brunke, M., Gonser, T., 1997. The ecological significance of exchange processes between rivers and groundwater. *Freshw. Biol.* 37, 1–33.
- Canfield, D.E., 1989a. Sulfate reduction and oxic respiration in marine sediments: Implications for organic carbon preservation in euxinic environments. *Deep–Sea Res.* 36, 121–138.
- Canfield, D.E., 1989b. Reactive iron in marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 619–632.
- Canfield, D.E., Raiswell, R., Westrich, J.T., Reaves, C.M., Berner, R., 1986. The use of chromium reduction in the analysis of reduced inorganic sulfur in sediments and shales. *Chem. Geol.* 54, 149–155.
- Canfield, D.E., Thamdrup, B., Hansen, J.W., 1993. The anaerobic degradation of organic matter in Danish coastal sediments: Iron reduction, manganese reduction, and sulfate reduction. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 3867–3883.
- Champ, D.R., Gulens, J., Jackson, R.E., 1979. Oxidationreduction sequences in ground water flow systems. *Can. J. Earth Sci.* 16, 12–23.
- Chapelle, F., 1993. *Ground–water microbiology and geochemistry*. Wiley.

- Chapelle, F.H., Loveley, D.R., 1992. Competitive exclusion of sulfate reduction by Fe(III)-reducing bacteria: a mechanism for producing discrete zones of high-iron ground water. *Ground Water* 30 (1), 29–36.
- Charlton, S.R., Macklin, C.L., Parkhurst, D.L., 1997. PHREEQCI—a graphical user interface for the geochemical computer program PHREEQC. USGS Water Resour Invest Rep 97–4222.
- Charlton, S.R., Parkhurst, D.L., 2002. PHREEQCI—a graphical user interface to the geochemical model PHREEQC. USGS Fact Sheet FS–031–02.
- Chebotarev, Il., 1955. Metamorphism of natural waters in the crust of weathering. *Geochim. Cosmochim. Acta* 8, 1–2, 22–48, 137–170, 198–212.
- Christensen, T.H., Bjerg, P.L., Banwart, S.A., Jakobsen, R., Heron, G., Albrechtsen, H.–J., 2000. Characterization of redox conditions in groundwater contaminant plumes. *J. Contam. Hydrol.* 45, 165–241.
- Clark, I.D., Fritz, P., 1997. *Environmental isotopes in hydrogeology*. Lewis Publisher, Boca Raton.
- Cook, P.G., Herczeg, A.L., 2000. *Environmental tracers in subsurface hydrology*, Kluwer Academic Publishers, Boston.
- Cooper, H.H., Jacob, C.E., 1946. A generalized graphical method for evaluating formation constants and summarizing well field history. *Trans. Am. Geoph. Union* 27, 526–534.
- Cornwell, J.C., Morse, J.W., 1987. The characterization of iron sulfide minerals in anoxic marine sediments. *Marine Chem.* 22, 193–206.
- Dahm, C.N., Grimm, N.B., Marmonier, P., Valett, M.H., Vervier, P., 1998. Nutrient dynamics at the interface between surface waters and groundwaters. *Freshwater Biol.* 40, 427–451.
- Department of Mineral Resources, 2001. Hydrogeologic map of Phitsanulok, Thailand: Scale 1:100,000. Department of Mineral Resources, Bangkok.
- Dousson, C., Poitevin, G., Ledoux, E., Detay, M., 1997. River bank filtration: modelling of the changes in water chemistry with emphasis on nitrogen species. *J. Contam. Hydrol.* 25, 129–156.
- Drever, J.I., 1997. *The Geochemistry of Natural Waters: Surface and Groundwater Environments*. 3<sup>rd</sup> ed, Prentice Hall, Englewood Cliffs.
- Dutton AR (1995) Ground water isotopic evidence for paleorecharge in US High Plains aquifers. *Quat Res* 43:221–231
- Eaton, A.D., Clesceri, L.S., Rice, E.W., Greenberg, A.E. (eds), 2005. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 21<sup>st</sup> ed, American Public Health Association, Water Environment Federation, and American Water Works Association, Washington DC. <http://www.standardmethods.org/>
- Edmunds, W.M., Bath, A.H., Miles, D.L., 1982. Hydrochemical evolution of the East Midlands Triassic sandstone aquifer, England. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, 2069–2081.

- Edmunds, W.M., Cook, J.M., Darling, W.G., Kinniburgh, D.G., Miles, D.L., Bath, A.H., Morgan-Jones, M., Andrews, J.N., 1987. Baseline geochemical conditions in the Chalk aquifer, Berkshire, UK: a basis for groundwater quality management. *Applied Geochem.* 2, 251–274.
- Edmunds, W.M., Shand, P. (eds), 2008. *Natural Groundwater Quality*. Blackwell, Malden.
- Edmunds, W.M., Smedley, P.L., 2000. Residence time indicators in groundwater: the East Midlands Triassic sandstone aquifer. *Appl Geochem* 15, 737–752.
- Engesgaard, P., Kipp, K.L., 1992. A geochemical transport model for redox-controlled movement of mineral fronts in groundwater flow systems: A case of nitrate removal by oxidation of pyrite. *Water Resour. Res.* 28, 2829–2843.
- Fogg, G.E., Kreitler, Ch.W., 1982. Groundwater hydraulics and hydrochemical facies in Eocene aquifers of the East Texas Basin, Report of Investigation No. 127, Bureau of Economic Geology, University of Texas, Austin.
- Freeze, R.A., Cherry, J.A., 1979. *Groundwater*. Englewood Cliffs, Prentice Hall.
- Freeze, R.A., Witherspoon, P.A. 1967. Theoretical analysis of regional groundwater flow, II: effect of water table configuration and subsurface permeability variations. *Water Resour. Res.* 3, 623–634.
- Freeze, R.A., Witherspoon, P.A., 1966. Theoretical analysis of regional groundwater flow, I: analytical and numerical solutions to the mathematical model. *Water Resour Res* 2, 641–656.
- Froehlich, P.N., Klinkhammer, G.P., Luedtke, N.A., Heath, G.R., Cullen, D., Dauphin, P., 1978. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagnosis. *Geochim. Cosmochim. Acta* 43, 1075–1090.
- Fryar, A.E., Mullican, W.F., Macko, S.A., 2001. Groundwater recharge and chemical evolution in the southern High Plains of Texas, USA. *Hydrogeol J* 9, 522–542.
- Gagnon, C., Mucci, A., Pelletier, E., 1995. Anomalous accumulation of acid-volatile sulphides (AVS) in a coastal marine sediment, Saguenay Fjord, Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 2663–2675.
- Garrels, R.M., Christ, C.L., 1965. *Solutions, minerals, and equilibria*, Harper and Row, New York.
- Gingele, F.X., Kasten, S., 1994. Solid-phase manganese in Southeast Atlantic sediments: Implications for the palaeoenvironment. *Mar. Geol.* 121, 317–332.
- Glynn, P.D., Plummer, L.N., 2005. Geochemistry and the understanding of groundwater systems. *Hydrogeol. J.* 13, 263–287.
- Gosselin, D.C., Harvey, F.E., Frost, C.D., 2001. Geochemical evolution of ground water in the Great Plains (Dakota) aquifer of Nebraska: implications for the management of a regional aquifer system. *Ground Water* 39, 98–108.
- Groffman, A.R., Crossey, L.J., 1999. Transient redox regimes in a shallow alluvial aquifer. *Chem. Geol.* 161, 415–442.

- Hartog, N., Griffioen, J., van der Weijden, C., 2002. H. Distribution and reactivity of O<sub>2</sub>-reducing components from a layered aquifer. *Environ. Sci. Technol.* 36, 2338–2344.
- Harvey, J.W., Bencala, K.E., 1993. The effect of stream bed topography on surface–subsurface water exchange in mountain catchments. *Water Resour. Res.* 29, 89–98.
- Hem, J.D., 1985. Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. USGS Water–Supply Paper 2254.
- Hem, J.D., 1992. Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. USGS Water Supply Paper 1473.
- Hendry, M.J., Schwartz, F.W., 1990. Chemical evolution of ground water in the Milk River aquifer. *Can J Ground Water* 28, 253–261.
- Hendry, M.J., Schwartz, F.W., Robertson, C.R., 1991. Hydrogeology and hydrogeochemistry of the Milk River Aquifer system—a review. *J Appl Geochem* 6, 369–380.
- Herczeg, A.L., Torgersen, T., Chivas, A.R., Habermehl, M.A., 1991. Geochemistry of ground waters from the Great Artesian Basin, Australia. *J Hydrol* 126, 225–245.
- Hines, M.E., Bazylinski, D.A., Tugel, J.B., Lyons, W.B., 1991. Anaerobic microbial biogeochemistry in sediments from two basins in the Gulf of Maine—evidence for iron and manganese reduction. *Estuarine Coastal Shelf Sci.* 32, 313–324.
- Hitchon, B., Perkins, E.H., Gunter, W.D., 1999. Introduction to ground water geochemistry, Geoscience Publishing, Sherwood Park, Alberta.
- Holzbecher, E., Horner, C., Massmann, G., Pekdeger, A. and Merz, C., 2002. Redox–Modeling for the Oderbruch Aquifer. In: Schulz, H.D., Teutsch, G. (eds.), *Geochemical Processes—Conceptual Models for Reactive Transport in Soil and Groundwater*, WILEY–VCH, pp. 191–1214 (chapter 11).
- Hostettler, J.D., 1984. Electrode electrons, aqueous electrons, and redox potentials in natural waters. *Am J Sci* 284, 734–759.
- Hounslow, A.W., 1995. *Water Quality Data: Analysis and Interpretation*. Lewis Publishers, Boca Raton.
- Howard Humphreys, 1986. Sukhothai groundwater development project: Environmental isotope studies, Royal Irrigation Department, Bangkok.
- Hsieh, Y.P., Yang, C.H., 1989. Diffusion methods for the determination of reduced inorganic sulfur species in sediments. *Limnol. Oceanogr.* 34, 1126–1130.
- Hubbert, M.K., 1940. The theory of groundwater motion. *Jour. Geol.* 48, 785–944.
- Ingebritsen, S., Sanford, W., Neuzil, C., 2006. *Groundwater in Geologic Processes*. 2<sup>nd</sup> ed, Cambridge University Press, Cambridge.
- Jacobs, L.A., von Gunten, H.R., Keil, R., Kuslys, M., 1988. Geochemical changes along a river–groundwater infiltration flow path: Glattfelden, Switzerland. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 2693–2706.

- Jakobsen, R., Postma, D., 1989. Formation and solid solution behavior of Ca-rhodochrosite in marine muds of the Baltic deep. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 2639–2648.
- Kehew, A.E., 2001. *Applied chemical hydrogeology*. Prentice Hall, New Jersey.
- Kehew, A.E., Straw, W.T., Steinmann, W.K., Barrese, P.G., Passarella, G., Peng, W.S., 1996. Groundwater quality and flow in a shallow glaciofluvial aquifer impacted by agricultural contamination. *Ground Water* 34, 491–500.
- Kölle, W., Strebel, O., Böttcher, J., 1985. Formation of sulfate by microbial denitrification in a reducing aquifer. *Water Supply* 3, 35–40.
- Kölle, W., Strebel, O., Böttcher, J., 1987. Reduced sulfur compounds in sandy aquifers and their interaction with groundwater. *Internat. Symp. Groundwater Monitoring*, Dresden, Germany.
- Krumbein, W.C., Garrels, R.M., 1952. Origin and classification of chemical sediments in terms of pH and oxidation–reduction potentials. *J Geol* 60, 1–30.
- Langmuir, D., 1969. Geochemistry of iron in coastal–plain groundwater of the Camden, New Jersey area. USGS Prof. Paper 650–C.
- Langmuir, D., 1997. *Aqueous environmental geochemistry*. Prentice Hall, New Jersey.
- Larkin, R.G., Sharp, J.M.Jr., 1992. On the relationship between river–basin geomorphology, aquifer hydraulics, and groundwater flow direction in alluvial aquifers. *Geol. Soc. Am. Bull.* 104, 1608–1620.
- Lensing, H.J., Vogt, M., Herrling, B., 1994. Modeling of biologically mediated redox processes in the subsurface. *J. Hydrol.* 159, 125–143.
- Lovley, D.R., Goodwin, S., 1988. Hydrogen concentrations as an indicator of the predominant terminal electron–accepting reactions in aquatic sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 2993–3003.
- Lovley, D.R., Phillips, E.J.P., 1988a. Novel mode of microbial metabolism: organic carbon oxidation coupled to dissimilatory reduction of iron and manganese. *Appl. Environ. Microbiol.* 54, 1472–1480.
- Lovley, D.R., Phillips, E.J.P., 1988b. Manganese inhibition of microbial iron reduction in anaerobic sediments. *Geomicrobiol. J.* 6, 145–155.
- Lowson, R.J., 1982. Aqueous oxidation of pyrite by molecular oxygen. *Chem. Rev.* 82, 461–497.
- Ludvigsen, L., Albrechtsen, H.J., Heron, G., Bjerg, P.L., Christensen, T.H., 1998. Anaerobic microbial redox processes in a landfill leachate contaminated aquifer (Grinsted, Denmark). *J. Contam. Hydrol.* 33, 273–291.
- Massmann, G., Merz, C., Pekdeger, A., 2003b. Sulfide oxidation and sulfate reduction in a shallow groundwater system (Oderbruch Aquifer, Germany). *J. Hydrol.* 278, 231–243.
- Massmann, G., Pekdeger, A., Merz, C., 2004. Redox processes in the Oderbruch polder groundwater flow system in Germany. *Applied Geochem.* 19, 863–886.

- Massmann, G., Pekdeger, A., Merz, C., Quast, J., Schafmeister, M.T., 2003a. Infiltration of River Water into the Groundwater– Quantifying 250 Years of Iron Reduction in an Anoxic Aquifer (Oderbruch, Germany). In: Schulz, H.D., Haderer, A. (Eds.), *Geochemical Processes in Soil and Groundwater. Measurement–Modelling–Upscaling*. Wiley–VCH, Weinheim, 560–579.
- Matsunaga, T., Karametaxas, G., von Gunten, H.R., Lichtner, P.C., 1992. Redox chemistry of iron and manganese minerals in river–recharged aquifers: A model interpretation of a column experiment. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 1691–1704.
- Mayboom, P., 1966. Unsteady groundwater flow near a willow ring in a hummocky moraine. *J. Hydrol.* 4, 38–62.
- Mayboom, P., 1967. Mass transfer studies to determine the groundwater regime of permanent lakes in hummocky moraine of western Canada. *J. Hydrol.* 5, 117–142.
- Mayboom, P., van Everdingen, R.O., Freeze, R.A., 1966. Patterns of groundwater flow in seven discharge areas in Saskatchewan and Manitoba. *Geol. Surv. Canada Bull.* 147.
- Mehra, O.P., Jackson, M.L., 1960. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite–citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays Clay Min.* 5, 317–327.
- Middelburg, J.J., 1989. A simple rate model for organic carbon decomposition in marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 1577–1581.
- Moses, C.O., Nordstrom, D.K., Herman, J.S., Mills, A.L., 1987. Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and by ferric iron. *Geochim. Cosmochim. Acta* 51, 1561–1571.
- National Research Council, 2004. *Groundwater fluxes across interfaces*, Committee on Hydrologic Science, The National Academies Press, Washington DC.
- Nordstrom, D.K., 1982. Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals. In: Nordstrom, D.K. (Ed.). *Soil Sci. Soc. Am., Spec. Publ. No. 10*, 37–56.
- Nordstrom, D.K., Munoz, J.L., 1994. *Geochemical thermodynamics*, 2<sup>nd</sup> ed. Blackwell Scientific Publications, Boston.
- Park, J., Sanford, R.A., Bethke, C.M., 2006. Geochemical and microbiological zonation of the Middendorf aquifer, South Carolina. *Chem. Geol.* 230, 88–104.
- Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., 2000. *PHREEQC (Version 2)–A Computer Program for Speciation, Batch–Reaction, One–Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations*. USGS.
- Piper, A.M., 1944. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water–analyses. *Trans. Am. Geophys. Union* 25, 914–923.
- Postma, D., 1982. Pyrite And siderite formation in brackish and freshwater swamp sediments. *Am. J. Sci.* 282, 1151–1183.
- Postma, D., Boesen, C., Kristiansen, H., Larsen, F., 1991. Nitrate Reduction in an Unconfined Sandy Aquifer: Water Chemistry, Reduction Processes, and Geochemical Modeling. *Water Res. Res.* 27 (8), 2027–2045.

- Postma, D., Jakobsen, R., 1996. Redox zonation: Equilibrium constraints on the Fe(III)/SO<sub>4</sub>-reduction interface. *Geochim. Cosmochim. Acta* 17, 3169–3175.
- Promma, K., Zheng, C., Asnachinda, P., 2007. Groundwater and surface-water interactions in a confined alluvial aquifer between two rivers: effects of groundwater flow dynamics on high iron anomaly. *Hydrogeol. J.* 15 (3), 495–513.
- Puls, R.W., Babelona, M.J., 1989. Ground water sampling for metals analyses. Superfund Ground Water Issue, EPA/540/4-89/001.
- Ritsema, C.J., Groenenberg, J.E., Bisdorf, E.B.A., 1992. The transformation of potential into actual sulphate soils studied in column experiments. *Geoderma* 55, 259–271.
- Rose, S., Long, A., 1988. Monitoring dissolved oxygen in groundwater: some basic considerations. *Groundwater Monitor Rev.* 16, 15–20.
- Sanford, R.F., 1994. A quantitative model of groundwater flow during formation of tabular sandstone uranium deposits. *Econo. Geol.* 89, 341–360.
- Scanlon, B.R., Healy, R.W., Cook, P.G., 2002. Choosing appropriate techniques for quantifying groundwater recharge. *Hydrogeol. J.* 10, 18–39.
- Schlieker, M., Schüring, J., Hencke, J., Mai, H., Schulz, H.D., 2001b. The influence of advective transport on redox fronts in column experiments and their numeric modeling. Part 2: modeling of the solid phase and secondary redox reactions. *Environ. Geol.* 41, 17–24.
- Schlieker, M., Schüring, J., Hencke, J., Schulz, H.D., 2001a. The influence of advective transport on redox fronts in column experiments and their numeric modelling (part 1): the influence of variable flow velocities on turnover rates of primary redox processes. *Environ. Geol.* 40, 1353–1361.
- Schüring, J., Schlieker, M., Hencke, J., 2000. Redox fronts in aquifer systems and parameters controlling their dimensions. In: Schüring, J., Schulz, H.D., Fischer, W.R., Böttcher, J., Duijnsveld, W.H.M. (eds.), *Redox- Fundamentals, Processes and Applications*. Springer, Berlin.
- Schwartz, F.W., Fang, Y.C., Parthasarathy, S., 2005. Patterns of evolution of research strands in the hydrologic sciences. *Hydrogeol. J.* 13, 25–36.
- Soetaert, K., Herman, P.M.J., Middelburg, J.J., 1996. A model of early diagenesis processes from the shelf to abyssal depths. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 1019–1040.
- Sophocleous, M.A., 1991. Stream-floodwave propagation through the Great Bend alluvial aquifer, Kansas: Field measurements and numerical simulations. *J. Hydrol.* 124, 207–228.
- Sophocleous, M.A., 2002. Interactions between groundwater and surface water: The state of the science. *Hydrogeol. J.* 10, 52–67.
- Sophocleous, M.A., Townsend, M.A., Vogler, L.D., McClain, T.J., Marks, E.T., Coble, G.R., 1988. Experimental studies in stream-aquifer interaction along the Arkansas River in central Kansas: Field testing and analysis. *J. Hydrol.* 98, 249–273.

- Stanley, E.H., Jones, J.B., 2000. Surface–subsurface interactions: past, present, and future. In: Jones, J.B., Mulholland, P.J. (eds) *Streams and ground waters*. Academic Press, San Diego, 405–417.
- Starr, R.C., Gilham, R.W., 1989. Denitrification and organic carbon availability in two aquifers. *Ground Water* 31, 934–947.
- Stephens, D.B., 1996. *Vadose zone hydrology*. CRC Press–Lewis Publishers, Boca Raton.
- Stumm, W., Morgan, J.J., 1996. *Aquatic chemistry*, 3<sup>rd</sup> edn. Wiley–Interscience, New York.
- Stuyfzand, P.J., 1989. Hydrology and water quality aspects of rhine bank groundwater in The Netherlands. *J. Hydrol.* 106, 341–363.
- Stuyfzand, P.J., 1999. Patterns in groundwater chemistry resulting from groundwater flow. *Hydrogeol. J.* 7, 15–27.
- Suess, E., 1978. Mineral phases formed in anoxic sediments by microbial decomposition of organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta* 43, 339–352.
- Thompson, J., Higgs, N.C., Jarvis, I., Hydes, D.J., Colley, S., Wilson, T.R.S., 1986. The behaviour of manganese in Atlantic carbonate sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 50, 1807–1818.
- Thorstenson, D.C., 1984. The concept of electron activity and its relation to redox potentials in aqueous geochemical systems. USGS Open File Rep 84–072.
- Thorstenson, D.C., Fisher, D.W., Croft, M.G., 1979. The geochemistry of the Fox Hills–Basal Hell Creek Aquifer in Southwestern North Dakota and Northwestern South Dakota. *Water Resour. Res.* 15, 1479–1498.
- Tóth, J. 1999. Groundwater as a geologic agent: An overview of the causes, processes, and manifestations. *Hydrogeol. J.* 7, 1–14.
- Tóth, J., 1962. A theory of groundwater motion in small drainage basins in central Alberta, Canada. *J. Geophys. Res.* 67, 4375–4387.
- Tóth, J., 1963. A theoretical analysis of groundwater flow in small drainage basins. *J. Geophys. Res.* 68, 4795–4812.
- Tóth, J., 1970. A conceptual model of the groundwater regime and the hydrogeologic environment. *J. Hydrol.* 10, 164–176.
- van Beek, C.G.E.M., Boukes, H., van Rijsbergen, D., Straatman, R., 1987. The threat of the Netherlands waterworks by nitrate in the abstracted groundwater, as demonstrated on the well field Vierlingsbeek. *Water Supply* 6, 313–318.
- van Cappellen, P., Wang, Y., 1996. Cycling of iron and manganese in surface sediments: A general theory for the coupled transport and reaction of carbon, oxygen, nitrogen, sulfur, iron, and manganese. *Am. J. Sci.* 296, 197–243.
- van den Berg, G.A., Loch, J.P.G., van der Heijdt, L.M., Zwolsman, J.J.G., 2000. Redox processes in recent sediments of the river Meuse, the Netherlands. *Biogeochem.* 48, 217–235.

- Volker, A., 1961. Source of brackish groundwater in Pleistocene formations beneath the Dutch polderland. *Econ. Geol.* 56, 1045–1057.
- von Gunten, U., Kull, T.P., 1986. Infiltration of inorganic compounds from the Glatt River, Switzerland, into a groundwater aquifer. *Water, Air and Soil Poll.* 29, 333–346.
- von Gunten, U., Zobrist, J., 1993. Biogeochemical changes in groundwater–infiltration systems: Column studies. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 3895–3906.
- Voss, C.I., 2005. The future of hydrogeology. *Hydrogeol. J.* 13, 1–6.
- Vrobelsky, D.A., Chapelle, F.H., 1994. Temporal and spatial changes of terminal electron–accepting processes in a petroleum hydrocarbon–contaminated aquifer and the significance for contaminant biodegradation. *Water Resour. Res.* 30 (5), 1561–1570.
- Wallick, E.I., 1981. Chemical evolution of groundwater in a drainage basin of Holocene age, east–central Alberta, Canada. *J. Hydrol.* 54, 245–283.
- Williams, R.E., 1970. Groundwater flow systems and accumulation of evaporate minerals. *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.* 54, 1290–1295.
- Winter, T.C., 1976. Numerical simulation analysis of the interaction of lakes and ground water. USGS Prof. Paper 1001.
- Winter, T.C., 1983. The interaction of lakes with variably saturated porous media. *Water Resour. Res.* 19, 1203–1218.
- Winter, T.C., 1995. Recent advances in understanding the interaction of groundwater and surface water. *Rev. Geophys. Supp.*, 985–994.
- Winter, T.C., 1999. Relation of streams, lakes, and wetlands to groundwater flow systems. *Hydrogeol. J.* 7, 28–45.
- Winter, T.C., Harvey, J.W., Franke, O.L., Alley, W.M., 1999. Groundwater and surface water: A single resource. USGS Cir. 1139.
- Woessner, W.W., 2000. Stream and fluvial plain groundwater interactions: rescaling hydrogeologic thought. *Ground Water* 38, 423–429.
- Wondzell, S.M., Swanson, F.J., 1996. Seasonal and storm flow dynamics of the hyporheic zone of a 4<sup>th</sup> order mountain stream: I. Hydrological processes. *J. North Am. Benthological Soc.* 15, 3–19.
- Wongsawat, S., Dhanesvanich, O., 1983. Hydrogeological map of Thailand: Scale 1:1,000,000. Department of Mineral Resources, Bangkok.
- Wood, W.W., 1976. Guidelines for collection and field analysis of groundwater samples for selected unstable constituents. USGS Tech. Water Resour. Invest., Book 1, Chapter D–2.

## ประวัติผู้วิจัย

1. ชื่อ – นามสกุล (ภาษาไทย) รองศาสตราจารย์ ดร.กิจการ พรหมมา

ชื่อ – นามสกุล (ภาษาอังกฤษ) Associate Professor Kitchakarn Promma, Ph.D.
2. อายุ 41 ปี
3. เลขหมายบัตรประชาชน 3-6599-00421-468
4. ครอบครัว สมรสกับ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ทญ.ลลิตกร พรหมมา

มีบุตร 1 คน ชื่อ เด็กชายโตบุญ พรหมมา
5. ตำแหน่งปัจจุบัน รองศาสตราจารย์
6. หน่วยงานที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้สะดวก

ภาควิชาทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม

คณะเกษตรศาสตร์ ทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม

มหาวิทยาลัยนเรศวร อำเภอเมืองพิษณุโลก จังหวัดพิษณุโลก 65000

โทรศัพท์ 055-261000-4 ต่อ 2732 หรือ 081-5334489

โทรสาร 055-261988 E-mail: kitpromma@yahoo.com
7. ประวัติการศึกษา

Ph.D. (Geology), Texas A&M University, U.S.A. (2542)

M.S. (Geophysics), Colorado School of Mines, U.S.A. (2538)

วท.บ. เกียรตินิยมอันดับหนึ่ง (ธรณีวิทยา), มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ (2535)
8. สาขาวิชาการที่มีความชำนาญพิเศษ

อุทกธรณีวิทยา (Hydrogeology)
9. ประสบการณ์ที่เกี่ยวข้องกับการบริหารงานวิจัย

  - หัวหน้าโครงการ เรื่อง กระบวนการทางอุทกธรณีเคมีในปฏิสัมพันธ์ระหว่างน้ำบาดาลและน้ำผิวดินระหว่างแม่น้ำสองสาย สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย งบประมาณ 1,200,000 บาท (25 มิ.ย. 2550 – 24 มิ.ย. 2553)
  - หัวหน้าโครงการ เรื่อง การป้องกันและบรรเทาภัยจากน้ำป่า แผ่นดินถล่ม และน้ำท่วมในเขตภาคเหนือตอนล่างของประเทศไทย สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ งบประมาณ 490,000 บาท (16 ส.ค. 2550 – 16 มิ.ย. 2551)
  - หัวหน้าโครงการ เรื่อง กระบวนการทางอุทกธรณีเคมีในปฏิสัมพันธ์ระหว่างน้ำบาดาลและน้ำผิวดินระหว่างแม่น้ำสองสาย ศูนย์วิจัย สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย งบประมาณ 1,200,000 บาท (25 มิ.ย. 2550 – 24 มิ.ย. 2553)
  - หัวหน้าโครงการ เรื่อง การจำลองแบบการบริหารจัดการน้ำบาดาลอย่างเป็นระบบเพื่อแก้ไขปัญหาภัยแล้ง งบประมาณแผ่นดินปี 2550 งบประมาณ 300,000 บาท (1 มี.ค. 2550 – 29 ก.พ. 2551)
  - หัวหน้าโครงการ เรื่อง วิวัฒนาการของเหล็กเฟอร์สในระบบการไหลของน้ำบาดาลท้องถิ่น สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย งบประมาณ 479,000 บาท (1 ก.ค. 2545 – 31 ธ.ค. 2547)

- หัวหน้าโครงการ เรื่อง ผลกระทบจากการใช้น้ำบาดาลบ่อตื้นที่มีต่อสภาพแวดล้อมในจังหวัดพิษณุโลก สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ งบประมาณ 500,000 บาท (15 พ.ค. 2544 – 30 เม.ย. 2545)
- หัวหน้าโครงการ เรื่อง การจำลองแบบสามมิติของแหล่งมลพิษและการกระจายตัวของมลพิษชนิดจุดและปนเปื้อนอย่างต่อเนื่องในน้ำบาดาลทดสอบ ณ สถานที่ฝังกลบขยะมูลฝอยเทศบาลนครพิษณุโลก สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ งบประมาณ 200,000 บาท (1 ก.พ. 2544 – 31 ก.ค. 2546)

#### 10. ผลงานวิจัยตีพิมพ์

- Promma, K. 2010. Approximate solution to simulate dissolved contaminant transport in groundwater from prism source. *Journal of Hydrology* 389, 381–389.
- Promma K, Zheng C, Asnachinda P. 2007. Groundwater and surface–water interactions in a confined alluvial aquifer between two rivers: effects of groundwater flow dynamics on high iron anomaly. *Hydrogeology Journal* 15(3): 495–513
- Promma K. 2004. Urban growth into problematic shallow groundwater resources. In *Proceedings of the 2004 International Conference on Water Sensitive Urban Design*, 418–427. Adelaide, Australia.
- Promma K. 2001. Using P–wave velocity logs with petrofabric effects to map natural and blast–induced fractures in hard rocks. *Environmental and Engineering Geoscience* 7: 267–279.
- Promma K. 2000. Roles of environmental geophysics in contaminant hydrogeology. In *Proceedings, International Conference on Applied Geophysics*, 127–148. Chiang Mai, Thailand: Chiang Mai University.

#### 11. ผลงานตำรา

- กิจการ พรหมมา. 2554. *อุทกธรณีวิทยา*. สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. กรุงเทพฯ.
- กิจการ พรหมมา. 2555. *ธรณีวิทยาสำหรับวิศวกร*. สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. กรุงเทพฯ.

#### 12. งานบริการสังคม

- สมาชิกสมาคมธรณีวิทยาแห่งประเทศไทย, International Association of Hydrological Sciences
- ผู้ทรงคุณวุฒิประเมินคุณค่าบทความวิจัยนานาชาติ ผลงานทางวิชาการรองศาสตราจารย์ ข้อเสนอโครงการวิจัย รางวัลงานวิจัยของอาจารย์และนิสิต สอภวิทยานิพนธ์ภายนอกสถาบัน
- กรรมการสอบคัดเลือกผู้รับทุนโครงการ พสวท. ศึกษา ณ ต่างประเทศ
- กรรมการสำนักหอสมุด มน. กรรมการสภาวิชาการ มรพส.

#### 13. รางวัลหรือทุนการศึกษา

- นักวิจัยพี่เลี้ยง อาจารย์ที่ปรึกษาทุน คปก. และเมธีวิจัย สกว.
- รางวัลศิษย์เก่าดีเด่น สมาคมนักเรียนเก่าและโรงเรียนพิษณุโลกพิทยาคม ปี พ.ศ. 2546
- รางวัลเรียนดี มูลนิธิศาสตราจารย์ ดร. แถบ นีละนิธิ ปี พ.ศ. 2531
- รางวัลที่ 1 ระดับประเทศ จากรัฐมนตรีว่าการทบวงมหาวิทยาลัย (ดร.สุบิน ปิ่นขยัน) การสอบ Pre-Entrance สายวิทยาศาสตร์ Center of Knowledge ปี พ.ศ. 2530
- ทุนรัฐบาลไทย (โครงการ พสวท.) ปี พ.ศ. 2531–2542
- Oswald Scholarship/Teaching Assistantship, Texas A&M University จำนวน 2 ปี

**ภาคผนวก ก**  
**ระดับน้ำบาดาลและน้ำแม่น้ำน่าน-ยม**

<b>Cumulative</b>	<b>Nan</b>	<b>Well 26</b>	<b>Well 26</b>	<b>Well 26</b>	<b>Well 27</b>	<b>Well 27</b>	<b>Well 27</b>	<b>Well 28</b>
<b>Day</b>	<b>River</b>	<b>18m</b>	<b>22m</b>	<b>26m</b>	<b>18m</b>	<b>22m</b>	<b>26m</b>	<b>18m</b>
1	37.66	37.636	37.635	37.632	37.770	37.771	37.781	37.811
7	37.50	37.571	37.571	37.578	37.654	37.656	37.656	37.683
15	40.31	39.820	39.820	39.822	39.752	39.744	39.717	39.717
21	37.68	37.983	37.982	37.977	38.152	38.158	38.176	38.197
28	36.26	36.689	36.688	36.682	36.960	36.972	37.004	37.034
36	34.85	35.394	35.393	35.387	35.767	35.786	35.832	35.871
42	34.79	35.207	35.206	35.203	35.538	35.555	35.592	35.652
50	35.30	35.562	35.562	35.560	35.778	35.789	35.810	35.856
58	35.81	35.917	35.917	35.916	36.018	36.022	36.027	36.059
65	35.36	35.512	35.512	35.511	35.624	35.627	35.634	35.665
73	34.92	35.106	35.106	35.106	35.229	35.232	35.241	35.270
99	35.54	35.475	35.475	35.478	35.420	35.416	35.395	35.421
112	35.44	35.296	35.295	35.299	35.178	35.169	35.157	35.139
126	35.66	35.399	35.399	35.406	35.226	35.212	35.189	35.184
140	35.46	35.293	35.292	35.296	35.177	35.169	35.141	35.155
155	35.17	35.168	35.168	35.174	34.961	34.924	34.956	34.947
170	35.22	35.042	35.043	35.051	34.922	34.917	34.888	34.913
181	35.34	35.130	35.129	35.131	34.989	34.984	34.946	34.972
211	36.40	35.930	35.927	35.935	35.606	35.587	35.519	35.527
234	35.18	35.082	35.079	35.082	34.992	34.987	34.958	34.974
266	35.17	35.084	35.090	35.090	35.012	35.007	34.982	34.997
273	34.70	34.632	34.632	34.633	34.587	34.537	34.561	34.582
279	35.01	34.814	34.816	34.819	34.642	34.632	34.622	34.587
286	35.28	35.027	35.027	35.032	34.875	34.866	34.846	34.832
296	36.08	35.673	35.673	35.682	35.468	35.462	35.415	35.430
303	35.56	35.457	35.457	35.457	35.397	35.395	35.374	35.392
310	37.63	36.187	36.187	36.204	35.952	35.942	36.687	35.897
321	36.08	35.925	35.925	35.927	35.847	35.842	35.817	35.837
328	35.66	35.622	35.622	35.624	35.602	35.602	35.587	35.605
334	35.62	35.644	35.647	35.647	35.674	35.673	35.667	35.697

Cumulative Day	Nan River	Well 26 18m	Well 26 22m	Well 26 26m	Well 27 18m	Well 27 22m	Well 27 26m	Well 28 18m
343	35.43	35.457	35.457	35.457	35.507	35.510	35.508	35.537
348	35.92	35.854	35.857	35.857	35.847	35.849	35.837	35.862
357	38.72	38.187	38.187	38.194	37.888	37.877	37.818	37.822
364	37.97	37.467	37.462	37.467	37.402	37.397	37.372	37.382
399	35.57	35.703	35.704	35.702	35.821	35.821	35.815	35.865
406	36.26	36.323	36.323	36.321	36.404	36.401	36.397	36.432
413	35.18	35.499	35.497	35.494	35.723	35.728	35.751	35.794
441	34.70	34.816	34.816	34.813	34.930	34.936	34.943	34.980
449	35.62	35.464	35.466	35.466	35.413	35.409	35.393	35.412
457	35.86	35.706	35.705	35.707	35.627	35.620	35.611	35.613
462	35.35	35.338	35.337	35.338	35.337	35.336	35.327	35.348
469	35.79	35.598	35.598	35.600	35.494	35.518	35.487	35.481
476	36.01	35.706	35.704	35.708	35.520	35.508	35.494	35.476
483	35.84	35.607	35.607	35.609	35.435	35.425	35.410	35.385
491	37.43	35.986	35.986	35.990	35.694	35.680	35.632	35.628
500	36.24	35.943	35.943	35.945	35.721	35.705	35.685	35.667
506	36.37	36.004	36.003	35.897	35.648	35.634	35.597	34.585
511	36.33	36.049	36.048	36.051	35.852	35.842	35.792	35.810
518	36.49	36.026	36.052	36.093	35.858	35.853	35.775	35.781
525	35.54	35.524	35.413	35.413	35.298	35.292	35.258	35.273
532	35.65	35.518	35.460	35.460	35.344	35.336	35.301	35.319
539	36.41	36.129	36.077	36.078	35.884	35.878	35.829	35.844
547	35.98	35.808	35.742	35.744	35.568	35.560	35.516	35.521
555	35.89	35.674	35.608	35.610	35.386	35.374	35.328	34.319
561	35.88	35.676	35.658	35.659	35.482	35.475	35.436	35.445
569	35.86	35.787	35.583	35.583	35.382	35.373	35.324	35.329
574	35.64	35.381	35.346	35.348	35.141	35.132	35.083	35.087
581	36.17	35.871	35.760	35.766	35.492	35.474	35.427	35.413
590	35.37	35.489	35.178	35.176	35.045	35.038	34.999	35.005
596	36.24	35.773	35.798	35.802	35.537	35.527	35.464	35.464
602	35.28	35.211	35.102	35.105	34.936	34.926	34.891	34.820
610	35.80	35.595	35.512	35.507	35.339	35.331	35.282	35.291
618	35.50	35.316	35.281	35.282	35.178	35.170	35.133	36.140
624	36.03	35.757	35.777	35.783	35.624	35.618	35.580	35.590
631	35.95	35.823	35.711	35.716	35.602	35.594	35.558	35.575

Cumulative Day	Nan River	Well 26 18m	Well 26 22m	Well 26 26m	Well 27 18m	Well 27 22m	Well 27 26m	Well 28 18m
639	35.44	35.465	35.337	35.337	35.301	35.297	35.273	35.294
644	35.10	35.192	35.062	35.062	34.970	34.961	34.963	34.947
651	35.97	36.066	35.801	35.805	35.731	35.728	35.692	35.720
659	35.14	35.484	35.173	35.176	35.231	35.230	35.221	35.250
665	34.91	35.209	34.996	34.996	35.099	35.101	35.097	35.135
672	34.59	34.939	34.697	34.690	34.829	34.831	34.836	34.874
679	34.60	34.797	34.695	34.697	34.817	34.818	34.820	34.860
686	34.58	34.695	34.678	34.678	34.804	34.810	34.809	34.850
693	35.16	35.196	35.147	35.146	35.189	35.189	35.174	35.212
701	34.38	34.744	34.507	34.504	34.628	34.631	34.631	34.671
708	34.90	35.474	35.054	35.048	35.188	35.191	35.192	35.228
712	34.88	35.032	34.945	34.940	35.037	35.039	35.037	35.072
720	35.74	35.496	35.522	35.522	35.473	35.470	35.443	35.476
726	36.10	35.848	35.856	35.858	35.802	35.800	35.770	35.807
733	36.41	36.440	36.266	36.264	36.251	36.250	36.229	36.259
741	35.22	35.857	35.415	35.409	35.578	35.585	35.593	35.630
747	35.72	35.771	35.772	35.772	35.887	35.890	35.890	35.927
754	34.96	35.350	35.152	35.151	35.352	35.365	35.381	35.418
761	34.39	35.558	35.329	35.329	35.472	35.479	35.553	35.443
776	34.18	34.400	34.340	34.335	34.550	34.557	34.571	34.617
783	35.09	34.827	34.815	34.814	34.898	34.899	34.901	
788	34.67	34.808	34.712	34.710	34.795	34.797	34.804	
798	35.39	35.150	35.133	35.137	35.045	35.028	35.032	35.008
804	35.37	35.258	35.175	35.174	35.080	35.073	35.048	
811	35.08	34.992	34.943	34.942	34.838	34.828	34.809	
816	35.00	34.853	34.856	34.856	34.759	34.750	34.732	
824	35.16	34.998	34.996	34.995	34.919	34.912	34.889	34.909
832	35.38	35.304	35.290	35.289	35.232	35.226	35.200	
837	35.11	35.098	35.020	35.022	34.976	34.970	34.949	
845	34.94	34.869	34.836	34.835	34.789	34.779	34.762	
854	35.06	34.754	34.778	34.784	34.570	34.555	34.555	
859	34.96	34.936	34.854	34.855	34.820	34.813	34.792	34.817
866	35.17	35.005	34.995	34.996	34.914	34.905	34.875	
873	35.03	34.856	34.846	34.845	34.746	34.737	34.713	
880	35.08	34.804	34.810	34.804	34.643	34.631	34.622	

Cumulative Day	Nan River	Well 26 18m	Well 26 22m	Well 26 26m	Well 27 18m	Well 27 22m	Well 27 26m	Well 28 18m
887	35.34	35.113	35.106	35.106	34.937	34.928	34.912	34.921
892	34.85	34.686	34.687	34.692	34.598	34.592	34.570	
901	34.49	34.452	34.450	34.449	34.424	34.418	34.403	
906	34.45	34.333	34.334	34.335	34.302	34.298	34.275	
914	34.38	34.296	34.292	34.294	34.251	34.243	34.235	34.241
921	34.92	34.617	34.613	34.615	34.434	34.418	34.399	
928	34.78	34.583	34.583	34.587	34.484	34.476	34.442	
936	35.00	34.729	34.728	34.731	34.570	34.569	34.524	
942	34.90	34.688	34.686	34.690	34.555	34.546	34.510	34.516
947	34.64	34.466	34.465	34.466	34.367	34.357	34.327	
956	34.35	34.138	34.137	34.140	34.006	33.994	33.955	
961	34.31	34.084	34.087	34.091	33.931	33.919	33.885	
967	34.41	34.154	34.155	34.158	33.985	33.969	33.917	
977	34.76	34.434	34.434	34.438	34.212	34.197	34.141	34.139
981	34.82	34.475	34.474	34.479	34.233	34.219	34.164	
989	34.77	34.377	34.376	34.383	34.094	34.077	34.018	
996	34.76	34.429	34.430	34.435	34.175	34.158	34.097	
1002	34.73	34.407	34.406	34.410	34.163	34.146	34.088	
1010	34.22	33.965	33.965	33.968	33.754	33.739	33.688	
1017	34.52	34.130	33.829	34.135	33.810	33.789	33.729	
1022	34.65	34.257	34.257	34.263	33.919	33.898	33.848	
1033	34.35	34.067	34.066	34.072	33.859	33.845	33.790	
1038	34.66	34.293	34.292	34.299	34.051	34.036	33.978	
1045	35.91	35.373	35.373	35.372	35.010	34.987	34.904	
1052	36.06	35.694	35.694	35.700	35.388	35.370	35.303	
1059	39.64	38.609	38.608	38.619	37.928	37.890	37.762	
1066	37.33	36.868	36.864	36.866	36.636	36.619	36.569	
1072	36.01	35.665	35.670	35.673	35.602	35.596	35.570	
1080	38.14	37.660	37.659	37.663	37.382	37.366	37.289	
1088	37.11	36.946	36.946	36.951	36.756	36.743	36.703	

<b>Cumulative</b>	<b>Well 28</b>	<b>Well 28</b>	<b>Well 29</b>	<b>Well 29</b>	<b>Well 29</b>	<b>Well 30</b>	<b>Well 30</b>
<b>Day</b>	<b>22m</b>	<b>26m</b>	<b>18m</b>	<b>22m</b>	<b>26m</b>	<b>18m</b>	<b>22m</b>
1	37.809	37.813	37.906	37.906	37.774	38.040	38.019
7	37.685	37.682	37.676	37.674	37.538	38.080	38.057
15	39.712	39.687	39.376	39.371	38.993	39.340	39.328
21	38.195	38.204	38.402	38.400	38.260	38.575	38.546
28	37.033	37.061	37.447	37.447	37.440	37.711	37.683
36	35.871	35.917	36.492	36.493	36.619	36.847	36.820
42	35.652	35.687	36.170	36.171	36.301	36.487	36.465
50	35.857	35.877	36.201	36.203	36.257	36.329	36.310
58	36.061	36.067	36.232	36.235	36.212	36.170	36.155
65	35.667	35.675	35.847	35.849	35.813	35.885	35.870
73	35.272	35.283	35.461	35.462	35.414	35.599	35.585
99	35.422	35.407	35.384	35.388	35.209	35.337	35.319
112	35.138	35.135	35.019	35.021	34.896	35.169	35.158
126	35.184	35.171	34.886	34.889	34.817	35.027	35.018
140	35.154	35.137	34.468	34.464	34.759	35.007	34.999
155	34.947	34.925	34.846	34.849	34.618	34.764	34.756
170	34.915	34.897	34.799	34.802	34.631	34.823	34.814
181	34.972	34.945	34.796	34.799	34.540	34.720	34.712
211	35.526	35.472	35.042	35.043	34.547	34.800	34.795
234	34.974	34.948	34.782	34.784	34.480	34.735	34.724
266	34.997	34.972	34.841	34.844	34.589	34.803	34.795
273	34.582	34.567	34.519	34.524	34.350	34.517	34.505
279	34.587	34.588	34.529	34.532	34.411	34.590	34.572
286	34.832	34.825	34.519	34.520	34.474	34.736	34.729
296	35.430	35.397	35.122	35.124	34.894	35.066	35.065
303	35.392	35.372	35.227	35.229	35.029	35.264	35.253
310	35.897	35.854	35.519	35.510	35.236	35.425	35.425
321	35.837	35.817	35.639	35.640	35.469	35.708	35.695
328	35.607	35.599	35.519	35.519	35.381	35.605	35.590
334	35.697	35.689	35.646	35.641	35.549	35.790	35.775
343	35.542	35.537	35.574	35.579	35.557	35.735	35.715
348	35.862	35.857	35.792	35.797	35.720	35.924	35.906
357	37.822	37.776	37.234	37.239	36.964	37.333	37.315

Cumulative Day	Well 28	Well 28	Well 29	Well 29	Well 29	Well 30	Well 30
	22m	26m	18m	22m	26m	18m	22m
364	37.382	37.365	37.119	37.124	37.333	37.220	37.200
399	35.865	35.849	36.105	36.107	36.037	36.106	36.088
406	36.432	36.427	36.451	36.453	36.381	36.611	36.587
413	35.794	35.812	36.056	36.060	36.100	36.288	36.261
441	34.981	34.991	35.172	35.211	35.226	35.293	35.279
449	35.413	35.414	35.364	35.368	35.258	35.380	35.368
457	35.615	35.604	35.413	35.414	35.419	35.702	35.690
462	35.348	35.355	35.370	35.372	35.249	35.387	35.362
469	35.482	35.463	35.336	35.339	35.107	35.329	35.302
476	35.476	35.475	35.398	35.400	35.220	35.399	35.386
483	35.384	35.387	35.299	35.302	35.125	35.375	35.359
491	35.627	35.594	35.284	35.286	35.083	35.124	35.103
500	35.666	35.659	35.535	35.537	35.285	35.526	35.512
506	34.583	34.557	35.287	35.288	35.110	35.279	35.257
511	35.809	35.772	35.570	35.550	35.177	35.416	35.402
518	35.779	35.743	35.520	35.522	35.211	35.478	35.470
525	35.274	35.249	35.157	35.160	34.893	35.081	35.065
532	35.319	35.293	35.136	35.140	34.827	35.105	35.094
539	35.844	35.810	35.557	35.560	35.255	35.467	35.461
547	35.519	35.488	35.318	35.320	34.999	35.144	35.131
555	34.317	34.287	35.094	35.097	34.760	35.066	35.057
561	35.446	35.418	35.183	35.185	34.864	35.149	35.141
569	35.328	35.293	35.083	35.085	34.740	34.953	34.940
574	35.086	35.049	34.831	34.834	34.453	34.661	34.645
581	35.411	35.381	34.947	34.948	34.746	35.056	35.046
590	35.004	35.001	34.786	34.787	34.433	34.711	34.700
596	35.465	35.421	35.067	35.067	34.641	34.891	34.888
602	34.819	34.793	34.714	34.715	34.437	34.682	34.671
610	35.288	35.253	35.005	35.006	34.670	34.907	34.899
618	36.140	36.114	34.926	34.931	34.647	34.912	34.901
624	35.591	35.562	35.341	35.342	35.071	35.341	35.333
631	35.573	35.548	35.340	35.340	35.072	35.358	35.349
639	35.296	35.279	35.175	35.175	34.967	35.229	35.212
644	34.950	34.959	34.931	34.931	34.832	35.117	35.101
651	35.720	35.697	35.529	35.533	35.317	35.610	35.598

Cumulative Day	Well 28	Well 28	Well 29	Well 29	Well 29	Well 30	Well 30
	22m	26m	18m	22m	26m	18m	22m
659	35.251	35.243	35.227	35.230	35.100	35.409	35.389
665	35.135	35.133	35.192	35.193	35.150	35.413	35.394
672	34.876	34.881	34.995	34.997	34.985	35.217	35.198
679	34.861	34.863	34.953	34.960	34.933	35.178	35.160
686	34.852	34.857	34.959	34.963	35.159	35.206	35.189
693	35.213	35.207	35.207	35.210	35.152	35.375	35.363
701	34.674	34.680	34.805	34.805	34.783	35.018	35.000
708	35.230	35.234	35.336	35.342	35.361	35.581	35.568
712	35.073	35.077	35.148	35.153	35.147	35.371	35.358
720	35.478	35.461	35.375	35.380	35.305	35.482	35.476
726	35.809	35.793	35.675	35.680	35.649	35.872	35.864
733	36.261	36.248	36.113	36.116	36.049	36.378	36.358
741	35.631	35.641	35.765	35.768	35.795	36.071	36.051
747	35.931	35.934	35.989	35.993	36.057	36.340	36.325
754	35.427	35.443	35.636	35.642	35.765	36.031	36.012
761	35.447	35.454	35.742	35.747	35.823	35.733	35.736
776	34.618	34.635	34.789	34.792	34.896	35.165	35.145
783			35.076	35.078	35.159		
788			34.357	34.356	34.906		
798	35.009	35.021	35.017	35.019	34.914	35.210	35.197
804			34.944	34.949	34.745		
811			34.180	34.177	34.501		
816			34.043	34.040	34.351		
824	34.908	34.893	34.806	34.809	34.632	34.855	34.843
832			35.103	35.105	34.918		
837			34.892	34.895	34.730		
845			34.691	34.693	34.504		
854			34.353	34.353	34.414		
859	34.818	34.802	34.713	34.718	34.570	34.837	34.824
866			34.749	34.751	34.546		
873			34.587	34.588	34.351		
880			34.218	34.223	34.339		
887	34.925	34.918	34.795	34.799	34.631	34.905	34.895

Cumulative Day	Well 28 22m	Well 28 26m	Well 29 18m	Well 29 22m	Well 29 26m	Well 30 18m	Well 30 22m
892			34.301	34.302	34.268		
901			34.359	34.363	34.158		
906			34.207	34.211	34.063		
914	34.242	34.239	34.220	34.223	34.081	34.362	34.349
921			34.068	34.071	33.944		
928			34.233	34.238	33.963		
936			34.280	34.285	33.974		
942	34.515	34.488	34.240	34.242	33.959	34.294	34.288
947			34.113	34.115	33.797		
956			33.719	33.721	33.309		
961			33.638	33.640	33.206		
967			33.636	33.640	33.200		
977	34.139	34.086	33.774	33.776	33.289	33.547	33.543
981			33.760	33.764	33.255		
989			33.445	33.451	32.965		
996			33.694	33.696	33.139		
1002			33.689	33.691	33.134		
1010			33.297	33.301	32.720		
1017			32.827	32.822	32.639		
1022			33.399	33.401	32.786		
1033			33.433	33.435	32.905		
1038			33.585	33.587	33.092		
1045			34.289	34.289	33.716		
1052			34.704	34.703	34.137		
1059			36.456	36.457	35.647		
1066			35.956	35.960	35.339		
1072			35.280	35.279	34.887		
1080			36.637	36.637	36.085		
1088			36.318	36.318	35.961		

<b>Cumulative</b>	<b>Well 30</b>	<b>Well 31</b>	<b>Well 31</b>	<b>Well 31</b>	<b>Well 32</b>	<b>Well 32</b>	<b>Well 32</b>	<b>Yom</b>
<b>Day</b>	<b>26m</b>	<b>18m</b>	<b>22m</b>	<b>26m</b>	<b>18m</b>	<b>22m</b>	<b>26m</b>	<b>River</b>
1	37.765	37.638	37.649	37.618	37.722	37.719	37.725	37.77
7	37.700	37.591	37.591	37.569	38.170	38.163	38.165	38.23
15	38.939	38.341	38.344	38.331	38.738	38.727	38.728	38.86
21	38.302	38.153	38.157	38.141	38.679	38.673	38.672	38.82
28	37.549	37.706	37.709	37.698	38.270	38.264	38.264	38.28
36	36.795	37.258	37.261	37.255	37.860	37.855	37.855	37.75
42	36.446	36.981	36.980	36.977	37.210	37.209	37.208	36.88
50	36.268	36.637	36.633	36.630	35.991	35.996	35.997	35.77
58	36.089	36.292	36.286	36.283	34.771	34.782	34.786	34.67
65	35.797	35.985	35.975	35.972	33.792	33.801	33.804	33.29
73	35.505	35.677	35.664	35.660	32.812	32.819	32.822	31.92
99	35.216	35.316	35.301	35.294	32.420	32.429	32.437	32.02
112	34.978	34.807	34.815	34.792	32.206	32.210	32.211	31.74
126	34.815	34.695	34.733	34.685	32.081	32.090	32.093	31.71
140	34.799	34.789	34.834	34.781	32.679	32.682	32.690	32.59
155	34.548	34.566	34.614	34.561	33.002	33.004	33.012	32.96
170	34.631	34.559	34.601	34.550	32.743	32.748	32.749	32.44
181	34.523	34.495	34.528	34.484	32.149	32.152	32.149	31.66
211	34.486	33.964	33.980	33.947	31.533	31.536	31.535	31.01
234	34.472	34.214	34.230	34.198	33.645	33.643	33.645	35.05
266	34.556	34.404	34.427	34.390	34.420	34.416	34.415	35.37
273	34.367	34.574	34.589	34.559	33.895	33.902	33.895	34.27
279	34.427	34.541	34.560	34.529	33.730	33.733	33.733	33.72
286	34.559	34.511	34.524	34.499	33.936	33.936	33.936	34.17
296	34.895	34.874	34.879	34.857	34.155	34.165	34.165	34.67
303	35.052	34.969	34.974	34.952	34.815	34.815	34.810	35.80
310	35.199	35.003	35.006	34.989	35.075	35.067	35.069	36.17
321	35.480	35.463	35.471	35.448	35.338	35.335	35.330	35.02
328	35.400	35.412	35.424	35.402	35.765	35.762	35.753	36.74
334	35.606	35.786	35.786	35.772	35.985	35.980	35.976	36.93
343	35.585	35.810	35.829	35.804	36.143	36.137	36.127	36.74
348	35.739	35.830	35.847	35.823	36.009	36.005	36.000	36.61
357	36.953	36.574	36.569	36.561	36.714	36.708	36.704	37.61

Cumulative Day	Well 30 26m	Well 31 18m	Well 31 22m	Well 31 26m	Well 32 18m	Well 32 22m	Well 32 26m	Yom River
364	36.905	36.644	36.654	36.637	37.173	37.165	37.160	38.15
399	35.924	36.022	36.094	36.035	37.421	37.414	37.409	37.69
406	36.274	36.189	36.268	36.201	37.462	37.468	37.459	37.77
413	36.042	36.223	36.302	36.236	37.606	37.598	37.593	37.93
441	35.184	35.308	35.381	35.319	34.166	34.178	34.179	33.17
449	35.251	35.171	35.191	35.149	33.211	33.224	33.222	31.92
457	35.534	35.471	35.497	35.460	32.562	32.575	32.578	34.00
462	35.234	35.207	35.232	35.196	33.137	33.147	33.152	34.56
469	35.099	34.942	34.958	34.929	32.782	32.790	32.794	34.42
476	35.227	35.269	35.281	35.252	32.764	32.772	32.776	34.44
483	35.180	35.054	35.072	35.040	32.637	32.652	32.642	34.31
491	34.958	34.859	34.864	34.842	32.381	32.386	32.383	34.00
500	35.527	35.226	35.240	35.210	32.333	32.340	32.345	34.09
506	35.086	34.955	34.969	34.937	32.245	32.249	32.251	33.99
511	35.190	34.895	34.903	34.879	32.180	32.189	32.191	33.86
518	35.252	35.141	35.150	35.123	32.452	32.460	32.471	32.74
525	34.884	34.896	34.913	34.879	32.738	32.740	32.739	32.59
532	34.880	34.744	34.744	34.723	32.567	32.570	32.570	32.57
539	35.265	35.135	35.143	35.116	32.679	32.686	32.688	32.54
547	34.936	34.764	34.779	34.750	32.679	32.680	32.676	32.36
555	34.798	34.532	34.534	34.519	32.164	32.168	32.166	32.82
561	34.939	34.778	34.776	34.758	32.063	32.065	32.062	31.77
569	34.737	34.507	34.523	34.493	32.117	32.122	32.122	31.93
574	34.431	34.232	34.247	34.217	31.931	31.931	31.926	31.72
581	34.787	34.553	34.566	34.529	32.427	32.429	32.434	32.66
590	34.461	34.229	34.242	34.215	32.273	32.269	32.265	32.23
596	34.633	34.205	34.207	34.188	32.196	32.199	32.200	32.14
602	34.475	34.406	34.413	34.385	32.552	32.559	32.572	33.36
610	34.645	34.423	34.429	34.401	32.875	32.879	32.886	33.60
618	34.662	34.495	34.503	34.476	33.259	33.259	33.256	34.42
624	35.098	35.016	35.021	34.998	34.137	34.131	34.130	35.68
631	35.125	34.914	34.921	34.901	34.098	34.096	34.091	35.20
639	34.973	34.894	34.910	34.883	34.638	34.633	34.630	36.11

Cumulative	Well 30	Well 31	Well 31	Well 31	Well 32	Well 32	Well 32	Yom
Day	26m	18m	22m	26m	18m	22m	26m	River
644	34.931	35.024	35.044	35.012	34.751	34.749	34.746	36.12
651	35.358	35.225	35.238	35.212	35.036	35.032	35.029	36.29
659	35.181	35.191	35.206	35.177	35.218	35.215	35.210	37.47
665	35.222	35.458	35.482	35.446	35.371	35.369	35.365	36.16
672	35.074	35.311	35.328	35.301	35.099	35.095	35.090	35.68
679	35.033	35.267	35.274	35.254	35.064	35.063	35.061	35.48
686	35.085	35.479	35.485	35.465	34.903	34.902	34.898	34.83
693	35.229	35.346	35.353	35.333	34.751	34.752	34.749	34.96
701	34.899	35.147	35.149	35.133	34.769	34.766	34.761	36.34
708	35.465	35.848	35.863	35.834	35.471	35.470	35.456	36.33
712	35.259	35.520	35.526	35.505	35.421	35.417	35.415	36.19
720	35.351	35.502	35.504	35.486	35.540	35.538	35.537	36.17
726	35.743	36.069	36.075	36.056	35.891	35.886	35.882	36.81
733	36.061	36.190	36.202	36.181	36.627	36.620	36.614	37.62
741	35.922	36.093	36.102	36.087	37.180	37.175	37.171	38.30
747	36.247	36.593	36.605	36.583	37.595	37.587	37.585	38.52
754	35.975	36.372	36.375	36.352	37.828	37.825	37.825	38.80
761	35.554	35.602	35.603	35.592	35.806	35.803	35.802	38.29
776	35.108	35.537	35.529	35.528	35.740	35.744	35.735	35.50
783		35.730	35.729	35.719	34.528	34.537	34.538	34.08
788		35.479	35.479	35.469	34.029	34.035	34.032	33.66
798	35.075	35.115	35.102	35.095	32.744	32.753	32.755	32.12
804		34.805	34.802	34.789	32.374	32.384	32.383	31.70
811		34.605	34.591	34.580	32.001	32.011	32.013	31.45
816		34.373	34.364	34.352	31.884	31.887	31.886	31.39
824	34.742	34.803	34.780	34.773	31.880	31.892	31.896	31.47
832		34.964	34.959	34.934	32.448	32.468	32.487	32.81
837		34.778	34.774	34.757	32.747	32.748	32.755	32.85
845		34.571	34.563	34.551	32.416	32.418	32.417	32.09
854		34.964	34.958	34.937	32.552	32.559	32.564	32.32
859	34.693	34.839	34.842	34.817	32.631	32.642	32.646	32.47
866		34.659	34.651	34.633	32.431	32.441	32.440	32.11
873		34.471	34.458	34.447	32.525	32.527	32.526	32.25

Cumulative Day	Well 30 26m	Well 31 18m	Well 31 22m	Well 31 26m	Well 32 18m	Well 32 22m	Well 32 26m	Yom River
880		34.845	34.842	34.818	32.357	32.362	32.365	32.17
887	34.734	34.778	34.779	34.752	32.676	32.686	32.691	32.77
892		34.486	34.489	34.465	32.369	32.371	32.368	32.13
901		34.249	34.247	34.225	32.117	32.124	32.122	31.82
906		34.505	34.501	34.480	32.047	32.057	32.055	31.70
914	34.221	34.389	34.420	34.395	32.185	32.194	32.197	32.02
921		34.046	34.038	34.020	32.111	32.116	32.118	31.91
928		33.908	33.894	33.891	31.977	31.985	31.988	31.74
936		33.901	33.881	33.873	31.864	31.868	31.872	31.80
942	34.070	33.842	33.819	33.816	32.061	32.070	32.070	32.09
947		33.651	33.635	33.624	31.890	31.889	31.886	31.68
956		33.076	33.058	33.047	31.461	31.457	31.457	31.46
961		32.808	32.778	32.779	31.227	30.484	30.484	31.25
967		32.769	32.749	32.741	31.226	31.226	31.225	31.13
977	33.233	32.751	32.728	32.723	31.247	31.250	31.251	31.17
981		32.724	32.704	32.699	31.143	31.143	31.143	31.10
989		32.381	32.350	32.352	30.865	30.858	30.850	30.72
996		32.477	32.454	32.445	30.746	30.746	30.743	30.52
1002		32.456	32.449	32.430	30.606	30.605	30.607	30.47
1010		32.175	32.159	32.149	30.492	30.493	30.497	30.44
1017		31.819	31.783	31.794	30.409	30.412	30.417	30.42
1022		31.944	31.919	31.919	30.519	30.525	30.527	30.45
1033		32.183	32.140	32.149	31.175	31.180	31.191	32.31
1038		32.549	32.521	32.517	32.388	32.403	32.430	35.82
1045		32.995	32.944	32.960	33.403	33.396	33.400	36.47
1052		33.411	33.364	33.380	34.190	34.175	34.166	37.12
1059		33.920	33.874	33.887	34.752	34.741	34.734	37.57
1066		34.493	34.449	34.461	35.528	35.518	35.512	38.26
1072		34.619	34.588	34.594	36.197	36.186	36.178	39.01
1080		35.385	35.352	35.362	37.019	37.007	36.998	39.22
1088		35.753	35.743	35.741	37.724	37.716	37.709	39.76

## ภาคผนวก ข

### ต้นฉบับบทความวิจัย (manuscript)

- เรื่องที่ 1 Groundwater and Surface–Water Interactions in a Confined Alluvial Aquifer between Two Rivers: Hydrogeochemical Processes of River Bank Filtration. ***Chemical Geology*** (IF = 3.531)
- เรื่องที่ 2 Transient Particle–Tracking Simulation of Groundwater Flow Dynamics in a Confined Alluvial Aquifer between Two Rivers. ***Journal of Hydrology*** (IF = 2.441)
- เรื่องที่ 3 Groundwater and Surface–Water Interactions: A Review of Hydrogeology and Geochemistry. ***Earth Science Reviews*** (IF = 6.558)

### กิจกรรมที่เกี่ยวข้องกับการนำผลจากโครงการไปใช้ประโยชน์

ได้สอดแทรกผลงานวิจัยนี้ลงในตำรา 1 เล่ม

กิจการ พรหมมา. 2554. *อุทกธรณีวิทยา*. สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. กรุงเทพฯ.

# **Groundwater and Surface–Water Interactions in a Confined Alluvial Aquifer between Two Rivers: Hydrogeochemical Processes of River Bank Filtration**

KITCHAKARN PROMMA<sup>1</sup>, CHUNMIAO ZHENG<sup>2</sup>, AND PONGPOR ASNACHINDA<sup>3</sup>

*<sup>1</sup>Department of Natural Resources and Environment, Naresuan University, Phitsanulok  
65000 Thailand*

telephone: 66–55–962732

fax: 66–55–962750

e mail: kitpromma@yahoo.com

*<sup>2</sup>Department of Geological Sciences, University of Alabama, Tuscaloosa, Alabama  
35487 USA*

telephone: 205–3480579

fax: 205–3480818

e mail: czheng@ua.edu

*<sup>3</sup>Department of Geological Sciences, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200  
Thailand*

telephone: 66–53–892267

fax: 66–53–892261

e mail: scgli012@chiangmai.ac.th

**Abstract**

A confined alluvial aquifer between two rivers shows interesting redox processes as a result of groundwater and surface–water interactions and groundwater flow dynamics. Bank infiltration and exfiltration in this study exhibit a new sequence of redox reactions. The hypothesis was confirmed at a study site located between Nan and Yom Rivers in Phitsanulok, Thailand, by analyzing concentrations of redox species and reactions as a function of distance from rivers. Organic matter degradation controls the bank infiltration. In contrast to current concepts, the  $O_2$  respiration and  $SO_4^{2-}$  reduction occur in a short distance from the groundwater and surface water interface. The reduction of Fe– and Mn–hydroxides is a major source of the dissolved  $Fe^{2+}$  and  $Mn^{2+}$  in transition areas. Carbonate dissolution–precipitation reactions control concentrations of  $Mn^{2+}$ .

**Keywords** groundwater and surface–water interactions, river bank filtration, hydrogeochemistry, redox reactions, Thailand

## Introduction

A future direction in hydrogeology is to study groundwater and surface–water interactions and associated hydrogeochemical processes (Glynn and Plummer, 2005). The groundwater and surface–water interactions have been studied since the 1960s and have mushroomed in the 1990s (Winter, 1995; Stanley and Jones, 2000). Attention has evolved from physical to biogeochemical, and to ecological, particularly near the groundwater and surface–water interface (Dahm et al., 1998; Sophocleous, 2002; NRC, 2004).

Groundwater and surface–water interactions, also called stream–aquifer exchange, are important in bank areas along major rivers. Many cities rely on the bank groundwater supply. Here, bank filtration affects groundwater chemistry and quality. The bank filtration is classified into two types: infiltration and exfiltration. The bank infiltration occurs when the oxic river water infiltrates into an anoxic groundwater whereas the bank exfiltration occurs when the anoxic groundwater enters the oxic river water.

Bank infiltration from a river is a major research topic in the past 20 years. Major concerns are that polluted river water can contaminate the groundwater supply in many cities located on the banks. Main attention has been focused on geochemical occurrence during the bank infiltration. Redox processes are highlighted because the water mixing between oxic river water and anoxic groundwater is complicated and involves several redox–sensitive species including  $O_2$ ,  $NO_3^-$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $H_2S$ , and  $CH_4$ . The redox–sensitive species play an important role on many biogeochemical processes that in turns affect the groundwater quality and nutrients in the groundwater and surface water interactions (von Gunten and Zobrist, 1992).

In groundwater and surface–water interactions, redox sequences in groundwater are a series of redox processes occurring as a function of distance from a stream. A cause is consumption of organic matter, which is in both dissolved phase in groundwater and sorbed phase on sediment surface (Massmann et al., 2004).

Table 1 summarizes geochemical processes from high to low energy (Froehlich et al., 1978; Berner, 1981a,b). The redox sequences in groundwater begin with  $O_2$  consumption,  $NO_3^-$  reduction, Mn(III/IV) reduction, Fe(III) reduction,  $MnCO_3$  precipitation,  $SO_4^{2-}$  reduction, and increasing influence of seepage water, respectively (Appelo and

Postma, 1996). Each zone needs not have sharp boundary (Champ et al., 1979; Berner, 1981a,b).

Redox sequences in groundwater during bank infiltration have been observed by several investigators (von Gunten and Kull, 1986; Jacobs et al., 1988; Lensing et al., 1994; Stuyfzand, 1989; Bourg and Bertin, 1993; Dousson et al., 1997; Groffman and Crossey, 1999) but those during bank exfiltration from natural groundwater have never been observed. A few studies have illustrated redox processes when organic-rich leachate leaves the aquifer (Baedecker and Back, 1979; Vroblesky and Chapelle, 1994; Ludvigsen et al., 1998; Christensen et al., 2000).

Redox sequences in bank filtration are scale dependent:

1. Field scale (Lovley and Goodwin, 1988; Chapelle and Lovley, 1992; Brown et al., 2000; Massmann et al., 2004).

2. Laboratory scale (von Gunten and Zobrist, 1992, 1993; Matsunaga et al., 1992; Kuhlmann and Schöttler, 1993; Hencke and Schulz, 1997; Schlieker et al., 2001a, b).

Actual redox sequences in groundwater involving bank filtration are still not fully understood whether or not they are site specific. A challenge is to recognize and to quantify the hydrogeologic and hydrogeochemical characteristics in certain geologic settings (Voss, 2005).

A steady-state groundwater flow system, a three-dimensional body of continuously circulating groundwater bounded by a set of hydrogeologic boundaries (Tóth, 1999), depends on topography, geology, and climate (Tóth, 1970). The groundwater flows from a recharge area through a transition zone to a discharge area (Tóth, 1962, 1963). Bank infiltration occurs in the recharge area whereas bank exfiltration occurs in the discharge area.

### **Redox Sequence in Dynamic River Bank Filtration**

A dynamic groundwater flow system depends on changing hydrogeologic boundaries, topography, geology, and climate (Promma et al., 2007). Seasonally varying hydrology alters the hydraulic head and thus induces changes in the groundwater flow direction (Brunke and Gonser, 1997). With low precipitation in the dry season, baseflow in one stream contributes the discharge. With high precipitation and flood, surface runoff

and interflow increase. Surface water contributes to subsurface flow, infiltrates banks, and recharges the aquifer.

The chemical composition of groundwater changes continuously through time within a groundwater flow system where recharge and discharge are relatively stable (Fig. 1). The variations in hydrogeochemistry may be used to categorize the groundwater flow system into zones, referred to as hydrochemical facies (Back, 1966). Groundwater flow influences the facies patterns because the groundwater flow reduces the mixing by diffusion, carries the chemical imprints of changes from recharge areas, and leaches the aquifer (Chebotarev, 1955; Back, 1966; Williams, 1970; Wallick, 1981; Fogg and Kreitler, 1982; Sanford, 1994; Ingebritsen and Sanford, 1998; Tóth, 1999; Stuyfzand, 1999). Without the groundwater flow, less variation of groundwater compositions would exist because diffusion would reduce the difference by mixing slowly through geologic time (Volker, 1961). A question of interest is, “can chemical composition patterns of groundwater develop in a dynamic confined alluvial aquifer located between two rivers?”

A sequence of redox reactions has been observed during infiltration of oxic river water into the aquifer near the banks (von Gunten and Kull, 1986; Jacobs et al., 1988; Lensing et al., 1994; Stuyfzand, 1989; Bourg and Bertin, 1993; Dousson et al., 1997; Groffman and Crossey, 1999). Recently, Massmann et al. (2004) has investigated large-scale redox processes in a river-recharged aquifer along the Oder River in Germany. At their site, river water consistently infiltrates into the shallow confined aquifer. Reduction processes from oxygen respiration to sulfate reduction dominate the groundwater quality about 3 km from the river. Large-scale (km-scale) redox sequences have also been reported by Lovley and Goodwin (1988); Chapelle and Lovley (1992); Brown et al. (2000). Reduction of Fe- and Mn-hydroxides leads to high concentrations of iron and manganese.

This paper describes a new finding that river incision into a confined alluvial aquifer results in intriguing groundwater flow dynamics that makes the transition areas between two neighboring rivers largely isolated from oxygenated river water. Discrete zones of high iron concentrations in the transition areas indicate the isolation. Thus groundwater resource developers can expect to see high iron groundwater in the transition areas of a confined alluvial aquifer located between two rivers.

## Methods

### Water Sampling

This study analyzes the groundwater from 25 wells located between the Nan and Yom Rivers (Fig. 3). The wells intersect the same aquifer at similar elevations (Fig. 4). Elevations of the land surface and the well's top were measured using standard surveying methods. At Wells 12–16, groundwater levels were recorded weekly in 2003.

In this study, the river stages were calculated for the sampling station N1, which is next to Well 12, in the Nan River and Y3, which is close to Well 16, in the Yom River. The upstream station to N1 is N5A in the Phitsanulok City and the downstream station is N74 in Bang Kratum. For N1,  $d_{ud}$  is equal to 50 km and  $d(x)$  is equal to 15.4 km. The upstream station to Y3 is Y16 in Bang Rakam and the downstream station is Y17 in Sam Ngarm, Phichit. For Y3,  $d_{ud}$  is equal to 46.5 km and  $d(x)$  is equal to 16.15 km.

Then, fluctuations of groundwater levels and river stages were drawn as a function of time and were used with flow nets to study groundwater flow patterns, seasonal variation, and recharge–discharge relationships. Firstly, stages of the Nan River were compared with heads in Well 12, and those of the Yom River with heads in Well 16. Secondly, groundwater levels in all wells were analyzed. The groundwater flow dynamics was then classified into phases following the concept presented in Fig. 2. The corresponding flow nets were drawn to confirm the classification and interpretation. In addition, flow paths were calculated using Darcy's Law, flow nets, and traveled time in individual phases.

Although the groundwater flow regime was divided into four phases, the groundwater and river water samplings were carried out in major Phases II and III. The main reason is because the groundwater chemistry is rather constant throughout the year and Phases I and IV are on transitional changes in a short period of time. Detailed groundwater sampling activities were conducted in the dry season or Phase II (February 2006). The groundwater sampling in the rainy season or Phase III (September 2003) emphasized in wells along the cross–section (Figs. 3 and 4). The river water was also sampled in the same period.

Field parameters including temperature (T), specific conductance (SC), dissolved oxygen ( $O_2$ ), and pH, were measured immediately after purging by lowering multiple probes into wells. The  $O_2$  was measured using a membrane electrode whose the

detection limit is 0.2 mg/L (Rose and Long, 1988). In addition, redox potential (Eh) was carefully measured by using the Wood Method (Wood, 1976; Kehew, 2001). A bottle of Zobell's solution for Eh measurements was brought to sample temperature before reading. The Eh combination electrode consists of a platinum-sensing electrode connected to a reference electrode, which is made of silver enclosed in silver-chloride solution.

The groundwater and river water were collected and preserved by using standard methods as described by American Public Health Association et al. (1998). After purging, the groundwater samples were collected using a closed flow-through cell with an inline filter. The groundwater samples were filtered by 0.45  $\mu\text{m}$  filters for the analysis of dissolved metals (Puls and Barcelona, 1989). Unfiltered groundwater samples were also collected to determine the total iron and manganese. The river water samples were filtered using 0.45  $\mu\text{m}$  filters to exclude suspended clays and Fe- and Mn-oxyhydroxides. Quality-assurance samples were collected by duplicate sampling once every ten samples.

The groundwater samples for the analysis of dissolved  $\text{Fe}^{2+}$  were preserved by 20 mL 65% hydrochloric acid per liter of water and other metals by 10 mL nitric acid per liter of water. The preservation was done immediately after filling the bottle. Sulfide samples were carefully filled without air entrapment and preserved by zinc acetate solution. The remaining samples were stored at 4 $^{\circ}\text{C}$  and transported to the laboratory.

### Chemical Analysis

The chemical analysis was generally performed within one day after sampling. Parameters analyzed include total dissolved solids (TDS), sodium ( $\text{Na}^+$ ), potassium ( $\text{K}^+$ ), calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ), magnesium ( $\text{Mg}^{2+}$ ), chloride ( $\text{Cl}^-$ ), bicarbonate ( $\text{HCO}_3^-$ ), carbonate ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), sulfide ( $\text{S}^{2-}$ ), nitrate-N ( $\text{NO}_3^-$ ), nitrite-N ( $\text{NO}_2^-$ ), ammonia-N ( $\text{NH}_3$ ), silica ( $\text{SiO}_2$ ), total iron, ferrous iron ( $\text{Fe}^{2+}$ ), and total manganese (Mn). Results were evaluated for their reliability using charge balance of less than 5% (Appelo and Postma, 1993).

The ferric iron ( $\text{Fe}^{3+}$ ) was calculated using Eq. 2 (Puls and Barcelona, 1989).

$$\text{Fe}^{3+} = \text{Fe}_{\text{total}} - \text{Fe}^{2+} \quad (1)$$

where  $\text{Fe}^{3+}$  is ferric iron (mg/L),  $\text{Fe}_{\text{total}}$  is total mobile iron (mg/L), and  $\text{Fe}^{2+}$  is dissolved ferrous iron (mg/L).

The water samples were analyzed by following standard methods (American Public Health Association et al., 1998). Alkalinity was determined by titration onsite. The  $\text{HCO}_3^-$  and  $\text{CO}_3^{2-}$  were calculated using the alkalinity. The atomic adsorption spectrophotometer was used to analyze Na, K, Ca, Mg, Fe, and Mn. TDS was obtained by drying at 80°C. Chloride was identified by using mercuric nitrate method, sulfate by turbidimetric method, and silica by molybdosilicate method. The  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , and  $\text{NO}_2^-$  were analyzed by ion chromatography while  $\text{NH}_3$  by nesslerization.

### **Interpretation**

Concentrations of iron and other parameters were drawn on a map and were superimposed not only by groundwater flow patterns at the time of sampling but also by the overall zigzag groundwater flow pattern. Then, the effects of groundwater flow dynamics on redox conditions, particularly in transition areas, were analyzed. The high iron anomaly in the transition areas was also evaluated for its consistency in space and time with respect to the zigzag groundwater flow pattern.

### **Selection of Modeling Code and Model Input**

PHREEQC, a geochemical modeling code published by (), was chosen for conducting speciation and solubility calculations. This program uses  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  as the silica component but laboratory report silica as  $\text{SiO}_2$ . Since the concentration units are in moles per liter, no conversion is needed. If the units are in milliequivalents per liter, a concentration conversion factor of 1.6 is needed.

The main objective was to use chemical analyses of the groundwater to determine what chemical reactions occurs between the groundwater and the solids. Predictions can be made if the controlling factors of acidity and metal contents are known. The procedures of geochemical modeling were as follows: 1 calculate activities of all dissolved species in individual samples, 2 calculate saturation indices with respect to minerals, 3 plot them on the cross-sections along the flow paths, 4 observe a step-wise change in pH, 5 test a buffering hypothesis with a titration model, 6 plot results on activity-activity diagrams (Zhu and Anderson, 2002).

## Site Description

The study area is located about 20 km from the City of Phitsanulok, lower northern Thailand (Fig. 3). Based on observation in this study, there are two major seasons in the study area. In 2003, the dry season lasts from November 1 to May 31 whereas the rainy season is between June 1 and October 31. Monsoon rain and tropical storms contribute most of the precipitation to the area.

Fig. 4 shows a geologic cross-section, which is based on detailed hydrogeologic investigation in this study. The aquifer is continuous, heterogeneous, and confined. It is the upper part of Chao Phraya aquifer (Wongsawat and Dhanesvanich, 1983; Department of Mineral Resources, 2001). The aquifer thickness varies from 13 to 21.5 m. A continuous clay layer, 13–21 m thick, overlies the aquifer. The underlying confining layer is also continuous. There are eight gravel lens inside the aquifer. The Nan and Yom Rivers cut through the top of the aquifer and lens of fine-grained sand that connects to the aquifer. Therefore, the groundwater is highly interactive with surface-water bodies in both rivers. The transmissivity and storage coefficient were measured in this study using the Cooper–Jacob straight-line method (Cooper and Jacob, 1946). Their values are  $1,988 \text{ m}^2/\text{d}$  and  $3.3 \times 10^{-4}$ , respectively. Based on an average aquifer thickness of 16 m, the hydraulic conductivity is 124.3 m/d. Effective porosity is estimated to be 0.3.

The aquifer consists of Quaternary alluvial deposits of channel-filled sands and gravels. Major compositions of the aquifer are made of quartz about 95% of the aquifer materials. No iron-rich sands were observed. Minor iron-bearing minerals include hematite, pyrite, siderite, biotite, amphibole, and pyroxene.

Three reasons make the area ideal for testing of the proposed hypothesis. Firstly, the flow directions of the Nan and Yom Rivers are nearly parallel, approximately southward. Secondly, the spacing between the rivers is appropriate, about 6–7 km. Finally, both rivers incise slightly into the confined alluvial aquifer. Their riverbeds are located about 12–15 m below the land surface or about 2–5 m of penetration.

## Results

### Groundwater Flow Paths

Phases of groundwater flow dynamics include: (I) aquifer discharge, (II) direct flow, (III) aquifer recharge, and (IV) reverse flow (Promma et al., 2007) (Fig. 2). In Phase I,

groundwater mound in the aquifer discharges into both rivers when river stages drop (Fig. 2a). In Phase II, groundwater levels respond quickly and the uniform flow occurs from River A to B when River A rises above River B (Fig. 2b). In Phase III, while River A continues a recharging process, River B rises and recharges into the aquifer (Fig. 2c). In Phase IV, when River B rises above River A, the uniform flow occurs in a reverse direction with respect to the Phase II (Fig. 2d). The resulting flow direction has a zigzag pattern (Fig. 2e).

Groundwater flow dynamics depends on river stages. The groundwater and surface–water interactions near the Nan River are more complex than the Yom River. Fig. 5a illustrates that Phases I occur in the shortest period of time, about three weeks. It occurs twice in one year. The water exchange in Phase II is fairly stable in the dry season but those in Phase III are highly interactive in the rainy season. Phase IV starts when river stages drop below the groundwater levels and ends when river stages begin to rise. Phase IV is also short, about five weeks. Fig. 2 shows corresponding conceptual models to each phase.

In Fig. 5b, groundwater levels near the Yom River show simple interactions but exhibit significant fluctuation within a year between 32–39 m. Both groundwater levels and river stages drop dramatically in the dry season. When river stages are below groundwater levels in Well 16, the aquifer discharges groundwater into the Yom River. This event is concurrent with Phases I and II in the Nan River (Fig. 5a). When the rainy season begins in June and the river stages rise above groundwater levels, the Yom River recharges into the aquifer. This event, occurring simultaneously to Phase III and IV in the Nan River (Fig. 5a), ends in November.

Fig. 6 confirms that groundwater flow dynamics is a cycle. The cycle can be ended in less than a year depending on precipitation events and subsequent river runoff. Phase I is short because the groundwater and surface–water interactions are on transitional change. Groundwater mound discharges into both rivers. In Phase II, the aquifer has a uniform direct flow from the Nan to Yom River. Phases I and II also repeat by the end of the year. In Phase III, both rivers recharge the aquifer during the rainy season. Phase IV shows that the groundwater flow has a reverse direction to Phase II. Table 1 shows raw data of Fig. 6. Groundwater levels in the transition areas (Wells 13, 14 and 15) change slowly, indicating that the role of river flow dynamics is less significant

in this zone. Although a limitation of the classification is based on the one-year data sets, the repetition of

Fig. 8 shows flow nets in four phases of groundwater flow dynamics as identified in Fig. 6. The repetition of Phases I and II in November–December has similar groundwater flow patterns to those in January–May. Seasonally varying river stages (Fig. 6) is a predominant factor that controls the groundwater flow directions of the confined alluvial aquifer. Potentiometric surface is not a subdued replica of the land surface at all times. River flow dynamics changes groundwater flow directions continuously, particularly in areas near the rivers.

Based on Figs. 6 and 8, details of groundwater flow directions and flow paths are as follows. From January 1 to 21, groundwater mounds in transition areas discharge into both Nan ( $83^{\circ}\text{SE}$ ) and Yom Rivers ( $16^{\circ}\text{SE}$ ) with flow paths of 5.8 and 5.6 m, respectively (Fig. 8a). From January 22 to June 2, groundwater has flown continuously from the Nan River to the Yom River along  $18^{\circ}\text{SW}$  with a flow path of 18.9 m (Fig. 8b). From June 3 to September 26, the Yom River has begun to recharge into the aquifer along  $88^{\circ}\text{NE}$  with a flow path of 35.6 m while the Nan River is still recharging the system along  $5^{\circ}\text{SE}$  with a flow path of 48.0 m (Fig. 8c). From September 27 to October 31, groundwater flows continuously from the Yom River toward the Nan River along  $85^{\circ}\text{SE}$ – $85^{\circ}\text{NE}$  with a flow path of 11.2 m while the Nan River becomes a discharge area (Fig. 8d). Phase I repeats during November 1–21 when the aquifer discharges groundwater into the Nan and Yom Rivers with flow paths of 5.8 and 5.6 m, respectively. Finally, Phase II occurs at the end of the year, between November 22–December 31, with a flow path of 5.7 m from the Nan to Yom River.

#### **Effects of Groundwater Flow on Hydrogeochemistry**

Moving in a zigzag pattern in recharge–discharge areas leads to a lack of dilution–oxidation by oxygenated water from rivers in the transition areas. A lack of lateral oxygenated recharge from the river does influence redox reactions and the availability of redox species including oxygen, nitrate, manganese, iron, sulfate, hydrogen sulfide, and methane. Iron, which is highly sensitive to dissolved oxygen, usually indicates suboxic or anoxic conditions of the aquifer. With a lack of oxygenated water, the transition areas are characterized by high concentrations of dissolved iron (Fig. 2e).

### Chemical Analysis

Tables 3 and 4 show results of groundwater analysis in the dry and rainy season, respectively. Table 5 presents the river–water quality. Average values of charge balance are 1.99% and 1.94% for the dry and rainy season, respectively. Therefore, the chemical analysis is reliable. Quality–assurance samples meet the standard duplicated sampling criteria.

According to Berner (1981), the presence of redox species found in the aquifer indicates that the groundwater is under anoxic (post–oxic) conditions (Tables 3 and 4) whereas the river water is oxic (Table 5). The post–oxic conditions in groundwater are indicated by very high  $\text{Fe}^{2+}$  concentrations, low  $\text{SO}_4^{2-}$ , and negligible  $\text{O}_2$  and  $\text{NO}_3^-$ . A couple of unstable species,  $\text{S}^{2-}$  and  $\text{NO}_2^-$ , are undetectable. The total Mn is also high but does not show the high anomaly in the transition areas. Eh values in the rainy season increase slightly with respect to those in the dry season whereas the  $\text{O}_2$  remains undetectable.

### Geochemical Modeling

The calculated concentrations for species are shown in Table , and the saturation indices are listed in Table . The speciation are plotted in Figure , and show species distribution along the cross–section A–A'. The species distribution varies along the flow path because the groundwater chemistry changes drastically. The background concentration of groundwater is Ca– $\text{HCO}_3$  type water with a pH slightly higher than neutral. The downgradient groundwater is predominantly  $\text{SO}_4$  type, with high concentrations of dissolved metals Al, Fe, Mg, and Na. The downgradient groundwater has elevated  $\text{SO}_4$ , but the metal concentrations have dropped significantly. The aqueous species are thus controlled by both pH and major ions.

Al: The dominant species are Al– $\text{SO}_4$  complexes in low pH, high  $\text{SO}_4$ , and  $\text{Al}(\text{OH})_3$  in low  $\text{SO}_4$  and near neutral waters. However, accurate analysis of Al is difficult to perform. Because of the low dissolved concentrations, particulate and colloidal particles containing Al can dominate the analysis. The analyses of Al was regarded as maximum possible values. If an Al content is not reported, no conclusions can be reached about the saturation state of aluminosilicate minerals.

$\text{Fe}^{3+}$ : Modeling indicates that the dominant iron is polynuclear hydroxyl-complexes  $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$  in low pH, high  $\text{Fe}^{3+}$  solutions. See Stumm and Morgan (1996) for further discussion. In near neutral water, the species  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  is dominant.

### **Analysis of Mineral Saturation Indices**

Figures show the calculated SI for carbonate, sulfate, iron, aluminum, and manganese minerals at the study site. Calculation results show that a number of minerals are supersaturated in the groundwater samples. However, not all minerals that are indicated to be supersaturated are actually present at the site. The following is how to interpret the calculated SI values, or to identify the mineral phases that are most likely present in the system.

Speciation–solubility modeling only can point out the possibilities of solubility control. Positive identification of the solubility limiting phases can only be accomplished by microscopic or X–ray analysis of aquifer matrix. In most studies, mineralogy is a difficult work for extremely fine–grained or amorphous phases and solid solution effects (Jambor and Blowes, 1994).

SI shows which minerals can be present in the system and are precipitating from the groundwater ( $\text{SI} > 0$ ), and which minerals are dissolving into the groundwater ( $\text{SI} < 0$ ). Several reasons are given why many minerals calculated to be supersaturated may not actually be present in the system (Zhu and Anderson, 2002).

1. Kinetics constraints. This applies to precipitation of complex structures which may form simply at high temperatures. Quartz is almost universally supersaturated in surface waters. If silica does precipitate, it will be in some other form such as amorphous silica.

2. SI are for pure end–member minerals but actual minerals in the system can be solid solutions with complicated compositions. For jarosite, errors of more than one order of magnitude can be introduced by ignoring solid solutions (Alpers et al., 1989).

3. The magnitude of SI is not important. The SI depends not only on the concentrations involved but also on the formula of minerals (Bethke, 1996; Wolery, 1992). If we were to write the formula of quartz as  $\text{Si}_2\text{O}_4$  instead of  $\text{SiO}_2$ , the SI would be double. Therefore, long formula of clay minerals often occur at the top of the supersaturation list.

4. Analysis errors may be significant. Particulates and colloids often contribute to filtration sampling errors.

5. Thermodynamic data are questionable for its reliability. The data were obtained in a number of different ways and from different researchers. Minerals used in the experiment can be different from those in reality such as grain sizes, crystal forms, defects, and surface areas.

6. SI tells nothing about the rate of occurring and quantities of minerals involved in the reactions.

SI is a good guide for certain phases and possible processes.

### **Carbonate minerals**

Fig. x SI values of calcite for the upgradient wells are within 0–0.5, a range well within the uncertainties obtained from errors in sampling, laboratory analyses, and thermodynamic properties. Equilibrium with calcite at the site is possible because sandy aquifer contain less than 1% calcite. Calculated SI for aragonite are within 0–0.2 but its presence is unlikely. Whether or not dolomite is present in the sandy aquifer is not confirmed because the dolomite would be rather unusual under surface conditions. In all samples, magnesite is undersaturated.

### **River Bank Infiltration**

The river water is oxic. Here, electron acceptors ( $O_2$ ,  $NO_3^-$ , and  $SO_4^{2-}$ ) play a more important role than electron donors (DOC) (Massmann et al., 2004). The recharging river water is a significant input of nutrients for groundwater ecology.

Fig. 10 shows that iron-rich groundwater exists in transition areas. It is mostly likely that a lack of oxygenated lateral recharge in transition areas has led to this anomaly. This evidence has confirmed that our hypothesis is plausible. The zigzag flow pattern and the low penetration from the rivers leave the transition areas with a lack of dilution and oxidation by oxygenated river water, which influences redox reactions and the availability of redox species, particularly iron. Consequently, the transition areas are characterized by high concentrations of dissolved  $Fe^{2+}$ . Fig. 2 explains the conceptual models of the above processes.

The  $\text{Fe}^{2+}$  is a better mobility indicator of redox species in groundwater than the  $\text{O}_2$ . The  $\text{O}_2$  in lateral recharge from river oxidizes  $\text{Fe}^{2+}$  so rapidly that the  $\text{O}_2$  is not measurable, for example, Wells 12 and 16 (Fig. 10 and Table 3). Nevertheless, the  $\text{Fe}^{2+}$  concentrations in recharge–discharge areas at the banks are still moderate.

Redox processes at our study site take place less than 100 m from both rivers whereas Massmann et al. (2004) finds the affected area of about 3 km from the river and tens of km by Lovley and Goodwin (1988). Difference in spacing between two successive rivers may explain the contrast. At our study site, the Nan and Yom Rivers are about 6–7 km apart causing the groundwater flow regime to be more dynamic. Fluctuation of the river stages in different periods leads to the zigzag groundwater flow pattern. It is of interest to study the effect of this factor on the groundwater flow regime and subsequent hydrochemical patterns.

#### Hydrochemical Facies/Anomaly

The evolutionary pattern of high iron concentrations along the regional groundwater flow direction does not exist (Figs. 9 and 10). Along the regional groundwater flow direction, the anomaly is constant in the transition areas at least for the two sampling periods. Although this feature supports the hypothesis of discrete hydrochemical zones (Back and Barnes, 1965; Langmuir, 1969, 1997; Chapelle and Lovley, 1992), the high iron anomaly is not a result of chemical evolution along continuous flow paths. Additional understanding of the aquifer mineralogy, speciation modeling, and more frequent samplings will enhance the understanding about the anomaly present.

High iron anomaly appears in transition areas of a confined alluvial aquifer between two rivers (Fig. 10). This anomaly is a result of lacking of oxygenated water in the transition areas, which is caused by a zigzag groundwater movement (Fig. 2).  $\text{Fe}^{2+}$  is oxidized immediately upon exposure to the  $\text{O}_2$  at the banks. Anoxic conditions prevail in the transition areas where the  $\text{O}_2$  is consumed completely. The rationale for appearance of moderate concentrations of  $\text{Fe}^{2+}$  at the banks and the fast oxidation is not fully understood.

Fig. 10 also illustrates that the high iron anomaly is nearly constant in space and time. In other words, the high iron anomaly has developed for many years. Also, seasonal changes of groundwater flow regime do not significantly affect the  $\text{Fe}^{2+}$

distribution in transition areas. The trend of the high iron anomaly is thus nearly parallel to the shape of the two rivers.

Elevated  $\text{Fe}^{2+}$  concentrations in the groundwater are a result of the dissolution and redox processes of iron-bearing minerals in the aquifer. These minerals including hematite, pyrite, siderite, biotite, amphibole, and pyroxene, were observed by visual inspection. The aquifer is made of at least 95% quartz, which does not contribute to the appearance of  $\text{Fe}^{2+}$ . According to Appelo and Postma (1993), important sources of  $\text{Fe}^{2+}$  in groundwater include: (1) oxidative dissolution of pyrite, (2) dissolution of siderite, (3) dissolution of amphibole and pyroxene, and (4) reductive dissolution of hematite and goethite coating on the surface of quartz grains. As indicated by high bicarbonate concentrations, siderite is an important solubility control. In addition, microorganism is expected to play an important role on the release of  $\text{Fe}^{2+}$  in groundwater (Chapelle and Lovley, 1992).

The dissolved  $\text{Fe}^{2+}$  is the stable phase in anoxic groundwater whereas  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  is the dominant species in river water.  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  is a typical iron species in natural waters having measurable  $\text{O}_2$  (Kehew, 2001). Fig. 11 shows a pH–Eh diagram of the Fe– $\text{O}_2$ – $\text{H}_2\text{O}$  system with values found in this study. Although the aquifer is shallow, the anoxic conditions strongly control the appearance of high  $\text{Fe}^{2+}$ . Vertical recharge from rainfall in the rainy season slightly influences the redox conditions of the groundwater as indicated by an upward shift in Eh values in Fig. 11. In contrast, the redox conditions of the river is homogeneous with a slight decrease of  $\text{O}_2$  of the Yom river in the rainy season (Table 5). Although the Eh was measured quantitatively onsite, Fig. 11 should be, however, evaluated as qualitatively as possible (Appelo and Postma, 1993).

Fig. 12 shows that the dissolved  $\text{Fe}^{2+}$  is directly proportional to the total mobile Fe. This linear relationship is a result of filtration. The dissolved  $\text{Fe}^{2+}$  is about 89.3% of the total mobile Fe (Table 3). According to Puls and Bacelona (1989), the filtration of groundwater samples by using 0.45  $\mu\text{m}$  filters for iron analyses will not provide accurate information concerning the mobility of iron. If the purpose of the investigation is to evaluate the total mobile Fe species, which includes dissolved  $\text{Fe}^{2+}$  and suspended Fe colloids (<10  $\mu\text{m}$  in diameter) in groundwater, which is the objective of this paper, significant underestimation of the mobility may result because the Fe colloids are excluded. In contrast, if the objective is to investigate the truly dissolved  $\text{Fe}^{2+}$ , the use of

0.45  $\mu\text{m}$  filters still results in the overestimation of dissolved  $\text{Fe}^{2+}$  because the Fe colloids smaller than 0.45  $\mu\text{m}$  in size can pass through the filters.

If the Fe colloids are filtered, the  $\text{Fe}^{3+}$  values in Tables 3 and 4 can represent the amount of all suspended species such as Fe oxyhydroxides, Fe organic complexes, among others. The actual amount of  $\text{Fe}^{3+}$  in groundwater remains doubtful. Table 6 shows that the  $\text{Fe}^{3+}$  can be obtained by either (1) subtracting dissolved  $\text{Fe}^{2+}$  from total mobile Fe or (2) calculating  $\text{Fe}^{3+}$  using the theoretical method described by Freeze and Cherry (1979); that is,  $\log [\text{Fe}^{3+}] = 0.32 - 3\text{pH}$ . The latter method yields so small concentrations of  $\text{Fe}^{3+}$  that the total mobile Fe is almost entirely the dissolved  $\text{Fe}^{2+}$ , which is a common assumption in hydrogeology. On the other hand, the first method shows that  $\text{Fe}^{3+}$  is about 11.7% of the total Fe (Tables 3 and 4). The discrepancy between measured and theoretical values of  $\text{Fe}^{3+}$  is not fully understood.

## Redox Sequence

Massmann et al. (2004) proposed that there are five zones in a bank infiltration process including:

### Oxygen–Nitrate Reduction Zone

Low DO in groundwater is caused by oxygen consumption by aerobic microorganism and by pyrite oxidation by  $\text{O}_2$ . The oxygen–nitrate reduction zone shows that  $\text{O}_2$  and  $\text{NO}_3^-$  are reduced within a few meters or less than a meter of penetration. In this study, the  $\text{O}_2$  and  $\text{NO}_3^-$  concentrations are below the detection limit in all wells. This evidence indicates that the aquifer is highly anoxic, even near the groundwater and surface water interface. The pH also drops between the river water (N1) and the groundwater (Well 12) from 7.2 to 6.8. Results in this study are coherent to Massmann et al. (2004), who also suspected that the  $\text{O}_2$  and  $\text{NO}_3^-$  reduction occur within the organic matter–rich riverbed in less than one day. The microbial degradation of organic matter can occur within a few meters of river–water penetration (Jacobs et al., 1988; Bourg and Bertin, 1993; von Gunten and Zobrist, 1993; Doussan et al., 1997; Massmann et al., 2004).

We also speculated that the  $\text{O}_2$  reduction is by oxidizing  $\text{Fe}^{2+}$  in the groundwater. However, the pH–Eh diagram of Fe– $\text{O}_2$ – $\text{H}_2\text{O}$  system indicates that the  $\text{Fe}^{2+}$  remains

stable although the groundwater is located near the interface. Therefore, the competition between the  $O_2$  reduction by microbial activity and the  $O_2$  reduction by  $Fe^{2+}$  oxidation is not fully understood.

The pyrite oxidation by  $O_2$  and  $Fe^{2+}$  has been studied as major reactions that decrease the pH of natural waters (Lowson, 1982; Nordstrom, 1982; Morses et al., 1987; Appelo et al., 1998). with a minor role by .

Low  $NO_3^-$  in groundwater is caused by pyrite oxidation by  $NO_3^-$ . The low  $NO_3^-$  concentrations are caused by the pyrite oxidation by  $NO_3^-$  (Köller et al., 1983; Strebel and Böttcher, 1985; van Beek et al., 1987; Richter et al., 1990; Postma et al., 1991; Aschenbrenner et al., 1992; Engesgaard and Kipp, 1992).

#### **Fe–/Mn–Oxyhydroxide Reduction Zone**

About xxx mmol  $L^{-1}$   $Mn^{2+}$  and xxx mmol  $L^{-1}$   $Fe^{2+}$  were produced in this zone. The pH and  $HCO_3^-$  values are rather constant although the reduction consumes  $H^+$ . The aquifer sand consists of about 95% quartz. Similar observation was made by Massmann et al. (2004), who found that Mn– and Fe–hydroxide reduction was dominant in Zone II, 150 m from the groundwater and surface water interface.

#### **Mn(II)–Removal Zone**

Massmann et al. (2004) presented that the Zone III of Mn(II)–removal, 600–700 m away from the river, was occurred by cation exchange, sorption, and particularly slow precipitation as rhodochrosite ( $MnCO_3$ ) (Li et al., 1969; Suess, 1978; Thompson et al., 1986; Lovley and Phillips, 1988a; Jakobsen and Postma, 1989; Matsunaga et al., 1992; Gingele and Kasten, 1994; Hencke and Schulz, 1997). Base on Table x, we oppose this idea because the all groundwater samples are undersaturated for rhodochrosite and other Mn minerals.

#### **High Fe/Mn Zone**

This zone is characterised by high  $Fe^{2+}$  and  $Mn^{2+}$  concentrations. Massmann et al. (2004) proposed that the high  $Fe^{2+}$  concentrations were a result of continuously progressing redox reactions along the groundwater flow path. In contrast, we propose that it is because of the groundwater flow dynamics.

Pyrite oxidation is a source of  $\text{SO}_4^{2-}$ . Pyrite is typically found in organic matter-rich clays (Berner, 1981b; Postma, 1982; Hartog et al., 2002).

$\text{NO}_3^-$  is an electron acceptor in the pyrite oxidation (Table 1) (Kofod et al., 1998). The  $\text{NO}_3^-$  is negligible in the groundwater although the study area has been extensively used for paddy field for which N fertilisers are heavily used. We suspect that the  $\text{NO}_3^-$  may be consumed by plants and reduced by pyrite oxidation in the paddy soil and confining units.

The redox sequence can proceed from oxygen consumption towards sulfate reduction within a few to tens of km (Lovley and Goodwin, 1988; Massmann et al., 2004) or within tens of m (Schüring et al., 2000). An important controlling factor is the amount of organic C and other redox species in sediments. The reactivity and composition of organic matter affects the redox sequence.

## Discussion

The presence of vertical recharge is less important than the absence of lateral recharge, as evident by the high iron anomaly in transition areas (Fig. 10). At the study area, vertical recharge from rainfall is insignificant to redox conditions of the aquifer. This study is contrast to results presented by Edmunds et al. (1987), Groffman and Crossey (1999), and Massmann et al. (2004). Results of this study are also contradictory to isotope analysis in nearby aquifers by Howard Humphreys (1986), who found that the groundwater at shallow depths of up to 50 m is likely to be less than 10 years old and that the groundwater recharge is almost entirely from rainfall. Vertical recharge is focused initially where the vadose zone is thin with respect to adjacent areas. It then progresses laterally over time to areas with a thicker unsaturated zone (Winter, 1983). The changing magnitude and distribution of vertical recharge affects the groundwater flow dynamics, particularly in transition areas. The oxygenated vertical recharge is also subject to  $\text{O}_2$  consumption when entering the subsurface.

Vertical recharge from canals is negligible. Only a few field investigations detail the pathways of water infiltration from stream channels or canals to the water table (Stephens, 1996). The aquifer in this study is too deep from the land surface to have a groundwater mound rising in the vadose zone to intersect the channel (Phase I). This fact is always true even if the flow duration are sufficiently long for the vadose zone to

reach steady-state moisture distribution, as long as the aquifer can transmit the recharge away from the area (Bouwer and Maddock, 1997).

Results in this study are opposite to Brunke and Gonser (1997) and Massmann et al. (2004), who consider infiltration processes from a single river into an aquifer. Clearly in our study, at a particular moment in time, one river may be effluent while another is influent. The baseflow from the aquifer into the stream does not always occur in the dry season, but it occurs at both rivers for three weeks in our study. To estimate the infiltration into the banks, hydraulic heads in nearby rivers must be carefully considered. Classification of the effluent or influent condition requires a thorough understanding of groundwater flow system in three dimensions.

Flow paths of oxygenated lateral recharge have, therefore, a zigzag pattern near recharge-discharge areas at the banks rather than a continuous curvilinear one across the entire flow system. Our study site does not conform to the conceptual model of a continuous flow regime across the entire system (i.e., Tóth, 1963; Mayboom, 1966, 1967; Winter, 1976, 1999). Fig. 9 shows that lateral groundwater recharge from rivers does not penetrate into transition areas. Groundwater flow paths in each time period are very short, 5.6–48 m, in comparison with the distance of 6–7 km between the two rivers.

In general, the groundwater flow direction in transition areas has a similar zigzag pattern while flowing toward 47°SE. As opposite to steady-state concept in Fig. 1, the regional groundwater flow direction in transition areas is nearly parallel to the river flow (Fig. 9). This observation is consistent with what Larkin and Sharp (1992) refers to as the “underflow-component dominated stream-aquifer system,” which the groundwater moves parallel to the river channel and in the same direction as the streamflow. The underflow component is predominant in fluvial systems of mixed-loaded to bed-loaded character and in systems with large channel gradients, small sinuosities, large width-to-depth ratios, and low river channel penetrations.

Flow paths between groundwater and surface water are often treated approximately as two-dimensional and steady state (e.g., Mayboom et al., 1966; Mayboom, 1966, 1967; Winter, 1976; Winter et al., 1999; Tóth, 1962, 1963, 1999). However, this study shows that the interaction between groundwater and surface water is three-dimensional and highly dynamic. A thorough understanding of the groundwater and surface-water interaction requires a three-dimensional transient analysis of the

groundwater flow dynamics in the vicinity of the surface water bodies (Sophocleous et al., 1988; Sophocleous, 1991; Harvey and Bencala, 1993; Wondzell and Swanson, 1996; Woessner, 2000; Sophocleous, 2002).

## Conclusions

Hydrogeochemical processes are always complex. Our knowledge about the interactions among water and associated geochemical processes is limited to results from laboratory studies. Field studies show a good natural pattern of rock–water interactions at a larger scale.

Groundwater is dynamic. Hydrogeochemical changes are, however, not as dynamic as the hydraulic heads. The dynamic portion of an aquifer occurs near the river whereas the transition area nearly unchanged. Phases of groundwater flow dynamics (aquifer discharge, direct flow, aquifer recharge, and reverse flow) did not show obvious changes in major ions but show a clear changes in temperature, redox potential, and DO.

In the interactions, the infiltration into aquifer induced high DO into the aquifer but it is consumed rapidly by organic matter. The exfiltration from the aquifer released the reduced species but got clogged at the interface where redox species precipitated immediately after react with oxygen.

When two rivers partially cut into a confined alluvial aquifer, seasonal fluctuations of river stages lead to a highly dynamic groundwater flow system and dynamic hydrogeochemical processes near the groundwater and surface–water interface. In isolated transition areas, oxygenated lateral recharge cannot get into and play no role. This mechanism results in discrete zones of high redox constituents such as iron in groundwater. Dynamic groundwater flow patterns control redox conditions and anomaly patterns of redox species.

The understanding of hydrogeochemical processes of bank filtration is crucial for groundwater production, groundwater ecology, and other activities at the bank. The groundwater flow dynamics between two rivers truncates the groundwater flow path yielding the zigzag groundwater flow pattern. Without the continuous flow path, the old concept of hydrochemical facies and redox sequence along the continuous flow path must be revised. This study shows an interesting finding that the small degree of river–water penetration due to truncated flow path can show a different scheme of the redox sequence

in the area located between two rivers. The area near the rivers has different characteristics from the transition area. Vertical recharge play little role on the hydrogeochemistry in this area.

**Acknowledgement** Thailand Research Fund provided financial support (RMU5080056).

## References

- Adler, M., Hensen, C., Kasten, S., Schulz, H.D., 2000. Computer Simulation of deep sulfate reduction in sediments of the Amazon Fan. *Internat. J. Earth Sci.* 88, 641–654.
- American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation. 1998. Standard methods for the examination of water and wastewater, 20<sup>th</sup> ed., Am. Publ. Health Assoc., Washington DC
- Appelo, C.A.J., Postma, D., 1996. *Geochemistry, groundwater and pollution*. Balkema, Rotterdam.
- Appelo, C.A.J., Verweij, E., Schäfer, H., 1998. A hydrochemical transport model for an oxidation experiment with pyrite/calcite/exchangers/organic matter containing sand. *Appl. Geochem.* 13, 257–268.
- Aschenbrenner, F., Richter, G.M., Richter, J., 1992. Modeling groundwater quality in an agriculturally used water catchment. *Environ. Geol. Water Sci.* 20, 43–55.
- Back, W. 1966. Hydrochemical facies and groundwater flow patterns in northern part of Atlantic Coastal Plain. USGS Prof. Paper 498–A.
- Back, W., Barnes, I., 1965. Relation of electrochemical potentials and iron content to groundwater flow patterns. USGS Prof. Paper 498–C.
- Baedecker, M.J., Back, W., 1979. Modern marine sediments as an analog to the chemically stressed environment of a landfill. *J. Hydrol* 43, 393–414.
- Barcelona, M.J., Holm, T.R., 1991. Oxidation–reduction capacities of aquifer solids. *Environ. Sci. Technol.* 25, 1565–1572.
- Barcelona, M.J., Holm, T.R., Schock, M.R., George, G.K., 1989. Spatial and temporal gradients in aquifer oxidation–reduction conditions. *Water Resour. Res.* 25, 991–1003.
- Berner, R.A., 1981a. A new geochemical classification of sedimentary environments. *J. Sed. Petr.* 51 (2), 359–365.
- Berner, R.A., 1981b. Authigenic mineral formation resulting from organic matter decomposition in modern sediments. *Forts. Mineral* 59, 117–135.
- Boudreau, B.P., 1986. Mathematics of tracer mixing in sediments I: spatially dependent diffusive mixing. *Am. J. Sci.* 286, 161–198.

- Bourg, C.M., Bertin, C., 1993. Biochemical Processes during the Infiltration of River Water into an Alluvial Aquifer. *Environ. Sci. Technol.* 27, 661–666.
- Bouwer, H., Maddock, T.III., 1997. Making sense of the interaction between groundwater and streamflow: lessons from watermasters and adjudicators. *Rivers* 6, 19–31.
- Brown, C.J., Schoonen, M.A.A., Candela, J.L., 2000. Geochemical modeling of iron, sulfur, oxygen, and carbon in a coastal plain aquifer. *J. Hydrol.* 237, 147–168.
- Brunke, M., Gonser, T., 1997. The ecological significance of exchange processes between rivers and groundwater. *Freshwater Biol.* 37, 1–33.
- Canfield, D.E., 1989a. Sulfate reduction and oxic respiration in marine sediments: Implications for organic carbon preservation in euxinic environments. *Deep-Sea Res.* 36, 121–138.
- Canfield, D.E., 1989b. Reactive iron in marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 619–632.
- Canfield, D.E., Raiswell, R., Westrich, J.T., Reaves, C.M., Berner, R., 1986. The use of chromium reduction in the analysis of reduced inorganic sulfur in sediments and shales. *Chem. Geol.* 54, 149–155.
- Canfield, D.E., Thamdrup, B., Hansen, J.W., 1993. The anaerobic degradation of organic matter in Danish coastal sediments: Iron reduction, manganese reduction, and sulfate reduction. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 3867–3883.
- Champ, D.R., Gulens, J., Jackson, R.E., 1979. Oxidation-reduction sequences in ground water flow systems. *Can. J. Earth Sci.* 16, 12–23.
- Chapelle, F.H., Loveley, D.R., 1992. Competitive exclusion of sulfate reduction by Fe(III)-reducing bacteria: a mechanism for producing discrete zones of high-iron ground water. *Ground Water* 30 (1), 29–36.
- Chebotarev, II., 1955. Metamorphism of natural waters in the crust of weathering. *Geochim. Cosmochim. Acta* 8, 1–2, 22–48, 137–170, 198–212.
- Christensen, T.H., Bjerg, P.L., Banwart, S.A., Jakobsen, R., Heron, G., Albrechtsen, H.-J., 2000. Characterization of redox conditions in groundwater contaminant plumes. *J. Contam. Hydrol.* 45, 165–241.
- Cooper, H.H., Jacob, C.E., 1946. A generalized graphical method for evaluating formation constants and summarizing well field history. *Trans. Am. Geoph. Union* 27, 526–534.
- Cornwell, J.C., Morse, J.W., 1987. The characterization of iron sulfide minerals in anoxic marine sediments. *Marine Chem.* 22, 193–206.
- Dahm, C.N., Grimm, N.B., Marmonier, P., Valett, M.H., Vervier, P., 1998. Nutrient dynamics at the interface between surface waters and groundwaters. *Freshwater Biol.* 40, 427–451.
- Department of Mineral Resources, 2001. Hydrogeologic map of Phitsanulok, Thailand: Scale 1:100,000. Department of Mineral Resources, Bangkok.
- Dousson, C., Poitevin, G., Ledoux, E., Detay, M., 1997. River bank filtration: modelling of the changes in water chemistry with emphasis on nitrogen species. *J. Contam. Hydrol.* 25, 129–156.

- Edmunds, W.M., Cook, J.M., Darling, W.G., Kinniburgh, D.G., Miles, D.L., Bath, A.H., Morgan-Jones, M., Andrews, J.N., 1987. Baseline geochemical conditions in the Chalk aquifer, Berkshire, UK: a basis for groundwater quality management. *Applied Geochem.* 2, 251–274.
- Engesgaard, P., Kipp, K.L., 1992. A geochemical transport model for redox-controlled movement of mineral fronts in groundwater flow systems: A case of nitrate removal by oxidation of pyrite. *Water Resour. Res.* 28, 2829–2843.
- Fogg, G.E., Kreitler, Ch.W., 1982. Groundwater hydraulics and hydrochemical facies in Eocene aquifers of the East Texas Basin, Report of Investigation No. 127, Bureau of Economic Geology, University of Texas, Austin.
- Freeze, R.A., Cherry, J.A., 1979. *Groundwater*. Englewood Cliffs, Prentice Hall.
- Freeze, R.A., Witherspoon, P.A. 1967. Theoretical analysis of regional groundwater flow, II: effect of water table configuration and subsurface permeability variations. *Water Resour. Res.* 3, 623–634.
- Froehlich, P.N., Klinkhammer, G.P., Luedtke, N.A., Heath, G.R., Cullen, D., Dauphin, P., 1978. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta* 43, 1075–1090.
- Gagnon, C., Mucci, A., Pelletier, E., 1995. Anomalous accumulation of acid-volatile sulphides (AVS) in a coastal marine sediment, Saguenay Fjord, Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 2663–2675.
- Gingele, F.X., Kasten, S., 1994. Solid-phase manganese in Southeast Atlantic sediments: Implications for the palaeoenvironment. *Mar. Geol.* 121, 317–332.
- Glynn, P.D., Plummer, L.N., 2005. Geochemistry and the understanding of groundwater systems. *Hydrogeol. J.* 13, 263–287.
- Groffman, A.R., Crossey, L.J., 1999. Transient redox regimes in a shallow alluvial aquifer. *Chem. Geol.* 161, 415–442.
- Hartog, N., Griffioen, J., van der Weijden, C., 2002. H. Distribution and reactivity of O<sub>2</sub>-reducing components from a layered aquifer. *Environ. Sci. Technol.* 36, 2338–2344.
- Harvey, J.W., Bencala, K.E., 1993. The effect of stream bed topography on surface–subsurface water exchange in mountain catchments. *Water Resour. Res.* 29, 89–98.
- Hines, M.E., Bazylinski, D.A., Tugel, J.B., Lyons, W.B., 1991. Anaerobic microbial biogeochemistry in sediments from two basins in the Gulf of Maine—evidence for iron and manganese reduction. *Estuarine Coastal Shelf Sci.* 32, 313–324.
- Holzbecher, E., Horner, C., Massmann, G., Pekdeger, A. and Merz, C., 2002. Redox-Modeling for the Oderbruch Aquifer. In: Schulz, H.D., Teutsch, G. (eds.), *Geochemical Processes—Conceptual Models for Reactive Transport in Soil and Groundwater*, WILEY-VCH, pp. 191–1214 (chapter 11).

- Howard Humphreys, 1986. Sukhothai groundwater development project: Environmental isotope studies, Royal Irrigation Department, Bangkok.
- Hsieh, Y.P., Yang, C.H., 1989. Diffusion methods for the determination of reduced inorganic sulfur species in sediments. *Limnol. Oceanogr.* 34, 1126–1130.
- Hubbert, M.K., 1940. The theory of groundwater motion. *Jour. Geol.* 48, 785–944.
- Ingebritsen, S.E., Sanford, W.E., 1998. Groundwater in geologic processes. Cambridge University Press, New York.
- Jacobs, L.A., von Gunten, H.R., Keil, R., Kuslys, M., 1988. Geochemical changes along a river–groundwater infiltration flow path: Glattfelden, Switzerland. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 2693–2706.
- Jakobsen, R., Postma, D., 1989. Formation and solid solution behavior of Ca–rhodochrosite in marine muds of the Baltic deep. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 2639–2648.
- Kehew, A.E., 2001. Applied chemical hydrogeology. Prentice Hall, New Jersey.
- Kehew, A.E., Straw, W.T., Steinmann, W.K., Barrese, P.G., Passarella, G., Peng, W.S., 1996. Groundwater quality and flow in a shallow glaciofluvial aquifer impacted by agricultural contamination. *Ground Water* 34, 491–500.
- Kölle, W., Strebel, O., Böttcher, J., 1985. Formation of sulfate by microbial denitrification in a reducing aquifer. *Water Supply* 3, 35–40.
- Kölle, W., Strebel, O., Böttcher, J., 1987. Reduced sulfur compounds in sandy aquifers and their interaction with groundwater. *Internat. Symp. Groundwater Monitoring*, Dresden, Germany.
- Langmuir, D., 1969. Geochemistry of iron in coastal–plain groundwater of the Camden, New Jersey area. USGS Prof. Paper 650–C.
- Langmuir, D., 1997. Aqueous environmental geochemistry. Prentice Hall, New Jersey.
- Larkin, R.G., Sharp, J.M.Jr., 1992. On the relationship between river–basin geomorphology, aquifer hydraulics, and groundwater flow direction in alluvial aquifers. *Geol. Soc. Am. Bull.* 104, 1608–1620.
- Lensing, H.J., Vogt, M., Herrling, B., 1994. Modeling of biologically mediated redox processes in the subsurface. *J. Hydrol.* 159, 125–143.
- Lovley, D.R., Goodwin, S., 1988. Hydrogen concentrations as an indicator of the predominant terminal electron–accepting reactions in aquatic sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 2993–3003.
- Lovley, D.R., Phillips, E.J.P., 1988a. Novel mode of microbial metabolism: organic carbon oxidation coupled to dissimilatory reduction of iron and manganese. *Appl. Environ. Microbiol.* 54, 1472–1480.
- Lovley, D.R., Phillips, E.J.P., 1988b. Manganese inhibition of microbial iron reduction in anaerobic sediments. *Geomicrobiol. J.* 6, 145–155.
- Lowson, R.J., 1982. Aqueous oxidation of pyrite by molecular oxygen. *Chem. Rev.* 82, 461–497.

- Ludvigsen, L., Albrechtsen, H.J., Heron, G., Bjerg, P.L., Christensen, T.H., 1998. Anaerobic microbial redox processes in a landfill leachate contaminated aquifer (Grinsted, Denmark). *J. Contam. Hydrol.* 33, 273–291.
- Massmann, G., Merz, C., Pekdeger, A., 2003b. Sulfide oxidation and sulfate reduction in a shallow groundwater system (Oderbruch Aquifer, Germany). *J. Hydrol.* 278, 231–243.
- Massmann, G., Pekdeger, A., Merz, C., 2004. Redox processes in the Oderbruch polder groundwater flow system in Germany. *Applied Geochem.* 19, 863–886.
- Massmann, G., Pekdeger, A., Merz, C., Quast, J., Schafmeister, M.T., 2003a. Infiltration of River Water into the Groundwater– Quantifying 250 Years of Iron Reduction in an Anoxic Aquifer (Oderbruch, Germany). In: Schulz, H.D., Haderler, A. (Eds.), *Geochemical Processes in Soil and Groundwater. Measurement–Modelling–Upscaling*. Wiley–VCH, Weinheim, 560–579.
- Matsunaga, T., Karametaxas, G., von Gunten, H.R., Lichtner, P.C., 1992. Redox chemistry of iron and manganese minerals in river–recharged aquifers: A model interpretation of a column experiment. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 1691–1704.
- Mayboom, P., 1966. Unsteady groundwater flow near a willow ring in a hummocky moraine. *J. Hydrol.* 4, 38–62.
- Mayboom, P., 1967. Mass transfer studies to determine the groundwater regime of permanent lakes in hummocky moraine of western Canada. *J. Hydrol.* 5, 117–142.
- Mayboom, P., van Everdingen, R.O., Freeze, R.A., 1966. Patterns of groundwater flow in seven discharge areas in Saskatchewan and Manitoba. *Geol. Surv. Canada Bull.* 147.
- Mehra, O.P., Jackson, M.L., 1960. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite–citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays Clay Min.* 5, 317–327.
- Middelburg, J.J., 1989. A simple rate model for organic carbon decomposition in marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 1577–1581.
- Moses, C.O., Nordstrom, D.K., Herman, J.S., Mills, A.L., 1987. Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and by ferric iron. *Geochim. Cosmochim. Acta* 51, 1561–1571.
- National Research Council, 2004. *Groundwater fluxes across interfaces*, Committee on Hydrologic Science, The National Academies Press, Washington DC.
- Nordstrom, D.K., 1982. Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals. In: Nordstrom, D.K. (Ed.), *Soil Sci. Soc. Am., Spec. Publ. No. 10*, 37–56.
- Park, S.S., Jaffe, P.R., 1996. Development of a sediment redox potential for the assessment of postdepositional metal mobility. *Ecol. Modelling* 91, 169–181.
- Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., 2000. *PHREEQC (Version 2)–A Computer Program for Speciation, Batch–Reaction, One–Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations*. USGS.
- Postma, D., 1982. Pyrite And siderite formation in brackish and freshwater swamp sediments. *Am. J. Sci.* 282, 1151–1183.

- Postma, D., Boesen, C., Kristiansen, H., Larsen, F., 1991. Nitrate Reduction in an Unconfined Sandy Aquifer: Water Chemistry, Reduction Processes, and Geochemical Modeling. *Water Res. Res.* 27 (8), 2027–2045.
- Postma, D., Jakobsen, R., 1996. Redox zonation: Equilibrium constraints on the Fe(III)/SO<sub>4</sub>–reduction interface. *Geochim. Cosmochim. Acta* 17, 3169–3175.
- Puls, R.W., Babelona, M.J., 1989. Ground water sampling for metals analyses. Superfund Ground Water Issue, EPA/540/4–89/001.
- Ritsema, C.J., Groenenberg, J.E., Bisdorf, E.B.A., 1992. The transformation of potential into actual sulphate soils studied in column experiments. *Geoderma* 55, 259–271.
- Rose, S., Long, A., 1988. Monitoring dissolved oxygen in groundwater: some basic considerations. *Groundwater Monitor Rev.* 16, 15–20.
- Sanford, R.F., 1994. A quantitative model of groundwater flow during formation of tabular sandstone uranium deposits. *Econo. Geol.* 89, 341–360.
- Schlieker, M., Schüring, J., Hencke, J., Mai, H., Schulz, H.D., 2001b. The influence of advective transport on redox fronts in column experiments and their numeric modeling. Part 2: modeling of the solid phase and secondary redox reactions. *Environ. Geol.* 41, 17–24.
- Schlieker, M., Schüring, J., Hencke, J., Schulz, H.D., 2001a. The influence of advective transport on redox fronts in column experiments and their numeric modelling (part 1): the influence of variable flow velocities on turnover rates of primary redox processes. *Environ. Geol.* 40, 1353–1361.
- Schüring, J., Schlieker, M., Hencke, J., 2000. Redox fronts in aquifer systems and parameters controlling their dimensions. In: Schüring, J., Schulz, H.D., Fischer, W.R., Böttcher, J., Duijnsveld, W.H.M. (eds.), *Redox– Fundamentals, Processes and Applications*. Springer, Berlin.
- Soetaert, K., Herman, P.M.J., Middelburg, J.J., 1996. A model of early diagenesis processes from the shelf to abyssal depths. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 1019–1040.
- Sophocleous, M.A., 1991. Stream–floodwave propagation through the Great Bend alluvial aquifer, Kansas: Field measurements and numerical simulations. *J. Hydrol.* 124, 207–228.
- Sophocleous, M.A., 2002. Interactions between groundwater and surface water: The state of the science. *Hydrogeol. J.* 10, 52–67.
- Sophocleous, M.A., Townsend, M.A., Vogler, L.D., McClain, T.J., Marks, E.T., Coble, G.R., 1988. Experimental studies in stream–aquifer interaction along the Arkansas River in central Kansas: Field testing and analysis. *J. Hydrol.* 98, 249–273.
- Stanley, E.H., Jones, J.B., 2000. Surface–subsurface interactions: past, present, and future. In: Jones, J.B., Mulholland, P.J. (eds) *Streams and ground waters*. Academic Press, San Diego, 405–417.

- Starr, R.C., Gilham, R.W., 1989. Denitrification and organic carbon availability in two aquifers. *Ground Water* 31, 934–947.
- Stephens, D.B., 1996. *Vadose zone hydrology*. CRC Press–Lewis Publishers, Boca Raton.
- Stuyfzand, P.J., 1989. Hydrology and water quality aspects of rhine bank groundwater in The Netherlands. *J. Hydrol.* 106, 341–363.
- Stuyfzand, P.J., 1999. Patterns in groundwater chemistry resulting from groundwater flow. *Hydrogeol. J.* 7, 15–27.
- Suess, E., 1978. Mineral phases formed in anoxic sediments by microbial decomposition of organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta* 43, 339–352.
- Thompson, J., Higgs, N.C., Jarvis, I., Hydes, D.J., Colley, S., Wilson, T.R.S., 1986. The behaviour of manganese in Atlantic carbonate sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 50, 1807–1818.
- Thorstenson, D.C., Fisher, D.W., Croft, M.G., 1979. The geochemistry of the Fox Hills–Basal Hell Creek Aquifer in Southwestern North Dakota and Northwestern South Dakota. *Water Resour. Res.* 15, 1479–1498.
- Tóth, J. 1999. Groundwater as a geologic agent: An overview of the causes, processes, and manifestations. *Hydrogeol. J.* 7, 1–14.
- Tóth, J., 1962. A theory of groundwater motion in small drainage basins in central Alberta, Canada. *J. Geophys. Res.* 67, 4375–4387.
- Tóth, J., 1963. A theoretical analysis of groundwater flow in small drainage basins. *J. Geophys. Res.* 68, 4795–4812.
- Tóth, J., 1970. A conceptual model of the groundwater regime and the hydrogeologic environment. *J. Hydrol.* 10, 164–176.
- US Environmental Protection Agency, 1992. Secondary drinking water regulations: Guidance for nuisance chemicals, EPA 810/K-92-001, <http://www.epa.gov/safewater/consumer/2ndstandards.html>
- van Beek, C.G.E.M., Boukes, H., van Rijsbergen, D., Straatman, R., 1987. The threat of the Netherlands waterworks by nitrate in the abstracted groundwater, as demonstrated on the well field Vierlingsbeek. *Water Supply* 6, 313–318.
- van Cappellen, P., Wang, Y., 1996. Cycling of iron and manganese in surface sediments: A general theory for the coupled transport and reaction of carbon, oxygen, nitrogen, sulfur, iron, and manganese. *Am. J. Sci.* 296, 197–243.
- van den Berg, G.A., Loch, J.P.G., van der Heijdt, L.M., Zwolsman, J.J.G., 2000. Redox processes in recent sediments of the river Meuse, the Netherlands. *Biogeochem.* 48, 217–235.
- Volker, A., 1961. Source of brackish groundwater in Pleistocene formations beneath the Dutch polderland. *Econ. Geol.* 56, 1045–1057.
- von Gunten, U., Kull, T.P., 1986. Infiltration of inorganic compounds from the Glatt River, Switzerland, into a groundwater aquifer. *Water, Air and Soil Poll.* 29, 333–346.

- von Gunten, U., Zobrist, J., 1993. Biogeochemical changes in groundwater–infiltration systems: Column studies. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 3895–3906.
- Voss, C.I., 2005. The future of hydrogeology. *Hydrogeol. J.* 13, 1–6.
- Vrobelsky, D.A., Chapelle, F.H., 1994. Temporal and spatial changes of terminal electron–accepting processes in a petroleum hydrocarbon–contaminated aquifer and the significance for contaminant biodegradation. *Water Resour. Res.* 30 (5), 1561–1570.
- Wallick, E.I., 1981. Chemical evolution of groundwater in a drainage basin of Holocene age, east–central Alberta, Canada. *J. Hydrol.* 54, 245–283.
- Williams, R.E., 1970. Groundwater flow systems and accumulation of evaporate minerals. *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.* 54, 1290–1295.
- Winter, T.C., 1976. Numerical simulation analysis of the interaction of lakes and ground water. USGS Prof. Paper 1001.
- Winter, T.C., 1983. The interaction of lakes with variably saturated porous media. *Water Resour. Res.* 19, 1203–1218.
- Winter, T.C., 1995. Recent advances in understanding the interaction of groundwater and surface water. *Rev. Geophys. Supp.*, 985–994.
- Winter, T.C., 1999. Relation of streams, lakes, and wetlands to groundwater flow systems. *Hydrogeol. J.* 7, 28–45.
- Winter, T.C., Harvey, J.W., Franke, O.L., Alley, W.M., 1999. Groundwater and surface water: A single resource. USGS Cir. 1139.
- Woessner, W.W., 2000. Stream and fluvial plain groundwater interactions: rescaling hydrogeologic thought. *Ground Water* 38, 423–429.
- Wondzell, S.M., Swanson, F.J., 1996. Seasonal and storm flow dynamics of the hyporheic zone of a 4<sup>th</sup> order mountain stream: I. Hydrological processes. *J. North Am. Benthological Soc.* 15, 3–19.
- Wongsawat, S., Dhanesvanich, O., 1983. Hydrogeological map of Thailand: Scale 1:1,000,000. Department of Mineral Resources, Bangkok.
- Wood, W.W., 1976. Guidelines for collection and field analysis of groundwater samples for selected unstable constituents. USGS Tech. Water Resour. Invest., Book 1, Chapter D–2.

### List of Figure Captions

- Fig. 1. Illustration of a confined local groundwater flow system under steady-state conditions.
- Fig. 2. Schematic of conceptual models of iron accumulation in transition areas of a confined local groundwater flow system between two rivers under dynamic conditions: (a) groundwater recharges into both rivers; (b) groundwater flows from one river (A) to another (B); (c) both rivers recharge into the aquifer; and (d) groundwater reverses its river-to-river flow direction. The resulting groundwater flow has a zigzag pattern (e) preventing the oxic lateral recharge from reaching the transition areas.
- Fig. 3. Location of the study area and groundwater and surface-water sampling points, Phitsanulok, Thailand.
- Fig. 4. Geologic cross-section.
- Fig. 5. Flownets of groundwater flow dynamics.
- Fig. 6. Zigzag groundwater flow.
- Fig. 7. Groundwater type.
- Fig. 8. Plots of redox species across the study area.
- Fig. 9. pH-Eh diagram of iron, sulfur, and nitrogen. Stable phases of iron include  $\text{Fe}^{2+}$  in groundwater and  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  in river water.
- Fig. 10. Relationship between Fe and DO.

Table 1. Summary of a Sequence of Redox Zones during Bank Filtration

Redox Zones	Berner (1981)	Massmann et al. (2004)	This paper
O <sub>2</sub> reduction	I	I	I
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> reduction	II	I	I
Mn(III/IV) reduction	III	II	II
Fe(III) reduction	IV	II	III
MnCO <sub>3</sub> precipitation	V	III	II
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> reduction	VI	IV	IV
Increasing influence of seepage water	VII	V	-

Table 2. Groundwater Quality between Two Rivers, Phitsanulok, Thailand

Well No.	M/D/Y	pH	Eh (mV)	SC (µS/cm)	T (°C)	DO (mg/L)	TDS (mg/L)	Na <sup>+</sup> (mM)	K <sup>+</sup> (mM)	Ca <sup>2+</sup> (mM)	Mg <sup>2+</sup> (mM)	Cl <sup>-</sup> (mM)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mM)	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (µM)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (µM)	S <sup>2-</sup> (µM)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (µM)	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (µM)	NH <sub>3</sub> (µM)	SiO <sub>2</sub> (µM)	Mn <sub>total</sub> (µM)	Fe <sub>total</sub> (µM)	Fe <sup>2+</sup> (µM)	Fe <sup>3+</sup> (µM)	CB (%)	
1	03/06/03	6.38	148.21	276	27.99		171	0.92	0.05	0.58	0.24	0.06	2.22	0.33	78.1	<0.2	<0.2	<0.2	47.1	399	8	145				
	02/17/06	6.32	-77.91	275	28.01	<0.2	165						2.20	0.17									147	129	18	
2	03/06/03	6.72	145.97	238	28.59		145	0.37	0.03	0.69	0.29	0.20	1.86	0.50	<1	<0.2	<0.2	<0.2	55.3	416	7	166				
	09/13/03	6.68	-6.57	235	27.52	<0.2	138	0.40	0.03	0.67	0.30	0.14	1.98	0.50	13.5	<0.2	<0.2	<0.2	50.0	349	7	163	144	19		
	02/21/06	6.68	-79.46	242	28.62	<0.2	140						1.94	0.50									170	150	21	
3	03/08/03	6.53	169.00	294	28.44		179	1.06	0.05	0.56	0.21	0.06	2.46	0.50	46.9	<0.2	<0.2	<0.2	42.4	433	6	185				
	02/17/06	6.51	-59.31	290	28.45	<0.2	165						2.44	0.33									193	162	30	
4	03/08/03	6.54	182.32	297	28.64		181	1.16	0.04	0.55	0.21	0.06	2.44	0.50	60.4	<0.2	<0.2	<0.2	61.2	416	7	182				
	02/17/06	6.47	-44.74	293	28.60	<0.2	175						2.40	0.33									185	162	24	
5	03/08/03	6.50	173.92	310	28.76		188	0.69	0.04	0.67	0.23	0.34	1.86	0.33	130.2	<0.2	<0.2	<0.2	18.8	349	14	156				
	02/17/06	6.52	-51.76	311	28.73	<0.2	180						1.90	0.33									158	136	22	
6	03/09/03	6.46	183.09	269	28.46		164	0.30	0.03	0.74	0.34	0.23	1.70	0.17	72.9	<0.2	<0.2	<0.2	34.1	349	10	323				
	02/19/06	6.49	-43.18	270	28.42	<0.2	160						1.88	0.33									332	278	54	
7	03/09/03	6.77	154.97	324	26.37		205	0.70	0.04	0.84	0.26	0.08	2.36	0.67	<1	<0.2	<0.2	<0.2	57.6	466	11	414				
	02/19/06	6.65	-74.46	320	26.40	<0.2	192						2.60	0.50									414	376	38	
8	03/09/03	6.52	143.61	329	27.77		203	0.90	0.04	0.75	0.30	0.06	2.40	0.33	145.8	<0.2	0.5	<0.2	51.2	366	9	267				
	09/13/03	6.50	-10.37	320	27.63	<0.2	191	0.89	0.04	0.74	0.29	0.08	2.48	0.33	135.4	<0.2	<0.2	<0.2	48.8	383	8	264	233	31		
	02/17/06	6.50	17.87	328	27.70	<0.2	198						2.46	0.33									275	236	39	
9	03/16/03	6.66	146.07	137	28.37		84	0.20	0.03	0.28	0.21	0.11	1.06	0.17	<1	<0.2	<0.2	<0.2	85.9	366	5	84				
	02/20/06	6.63	-81.20	135	28.33	<0.2	78						1.10	0.17									86	81	5	
10	03/16/03	6.55	135.20	310	28.11		191	1.06	0.05	0.60	0.23	0.06	2.52	0.50	10.4	<0.2	<0.2	<0.2	70.6	466	2	212				
	02/22/06	6.45	-91.38	312	28.20	<0.2	186						2.50	0.33									227	194	32	
11	03/16/03	6.77	126.03	268	28.75		162	0.63	0.02	0.72	0.31	0.08	2.20	0.67	<1	<0.2	<0.2	<0.2	36.5	516	1	205				
	02/22/06	6.69	-99.33	265	28.70	<0.2	157						2.38										204	180	24	
12	03/20/03	6.85	97.74	423	28.85		256	0.40	0.05	1.01	0.48	0.56	2.76	1.00	135.4	<0.2	<0.2	<0.2	252.9	333	2	156				
	09/14/03	6.97	1.64	423	28.18	<0.2	250	0.39	0.04	0.99	0.46	0.42	2.68	1.33	145.8	<0.2	<0.2	<0.2	182.4	333	2	145	128	17		
	02/21/06	6.83	-128.62	421	28.91	<0.2	246						2.70	0.83									156	135	22	

Table 2. (continued)

Well No.	M/D/Y	pH	Eh (mV)	SC (µS/cm)	T (°C)	DO (mg/L)	TDS (mg/L)	Na+ (mM)	K+ (mM)	Ca2+ (mM)	Mg2+ (mM)	Cl- (mM)	HCO3- (mM)	CO32- (µM)	SO42- (µM)	S2- (µM)	NO3- (µM)	NO2- (µM)	NH3 (µM)	SiO2 (µM)	Mntotal (µM)	Fetotal (µM)	Fe2+ (µM)	Fe3+ (µM)	CB (%)	
13	03/21/03	6.60	118.45	383	28.39		233	0.96	0.03	0.83	0.37	0.11	3.10	0.67	<1	<0.2	<0.2	<0.2	92.9	349	2	348				
	09/14/03	6.62	62.32	379	27.76	<0.2	234	0.89	0.03	0.81	0.38	0.08	3.08	0.67	<1	<0.2	<0.2	<0.2	70.6	316	3	346	306	41		
	02/21/06	6.63	-107.89	380	28.43	<0.2	225						3.12	0.67								341	326	15		
14	03/22/03	6.75	132.85	291	28.06		179	1.04	0.03	0.72	0.21	0.08	2.68	0.83	20.8	<0.2	<0.2	<0.2	47.1	399	1	303				
	09/14/03	6.83	1.05	290	27.61	<0.2	179	1.03	0.03	0.72	0.21	0.06	2.60	0.83	10.4	<0.2	<0.2	<0.2	70.6	383	2	296	261	35		
	02/21/06	6.71	-93.82	295	28.13	<0.2	170						2.60	0.67								307	274	33		
15	03/22/03	7.24	141.15	318	28.00		196	0.83	0.04	1.22	0.11	0.14	2.97	2.67	<1	<0.2	<0.2	<0.2	27.1	349	0	23				
	09/14/03	6.95	-39.12	315	27.69	<0.2	197	0.80	0.04	0.93	0.12	0.14	2.82	1.33	10.4	<0.2	<0.2	<0.2	35.9	333	1	22	19	3		
	02/18/06	6.90	-96.45	320	28.05	<0.2	191						2.80	1.17								24	21	3		
16	03/23/03	6.81	130.00	247	28.72		150	0.58	0.05	0.79	0.19	0.08	2.12	0.67	41.7	<0.2	<0.2	<0.2	30.6	333	3	170				
	09/14/03	6.74	10.88	244	26.69	<0.2	152	0.60	0.04	0.54	0.17	0.06	2.00	0.50	31.3	<0.2	<0.2	<0.2	29.4	349	2	144	127	17		
	02/18/06	6.79	-84.49	250	28.65	<0.2	143						2.10	0.67								171	150	21		
17	04/08/03	6.46	89.92	301	27.65		186	0.64	0.03	0.64	0.33	0.08	2.56	0.17	26.0	<0.2	<0.2	<0.2	49.4	366	9	183				
	02/18/06	6.45	-138.65	300	27.72	<0.2	175	0.64	0.03	0.64	0.33	0.08	2.52	0.33									186	166	20	
18	04/08/03	6.46	130.60	320	27.11		200	0.86	0.03	0.61	0.31	0.03	2.66	0.17	57.3	<0.2	<0.2	<0.2	64.7	366	12	202				
	02/18/06	6.62	-97.97	322	27.19	<0.2	191						2.60	0.50									209	180	28	
19	04/17/03	6.61	131.67	319	26.92		200	0.81	0.03	0.61	0.33	0.14	2.82	0.33	<1	<0.2	<0.2	<0.2	41.2	399	2	159				
	02/22/06	6.65	-96.66	318	26.96	<0.2	188	0.81	0.03	0.61	0.33	0.14	2.70	0.67									155	140	15	
20	04/29/03	6.68	107.83	357	24.41		235	1.40	0.01	0.78	0.48	0.11	3.12	0.50	<1	<0.2	<0.2	<0.2	138.8	399	9	257				
	02/20/06	6.74	-123.83	360	24.48	<0.2	223						3.10	0.83									268	226	42	
21	04/29/03	6.58	118.35	250	28.17		153	0.70	0.01	0.44	0.24	0.08	1.96	0.17	15.6	<0.2	<0.2	<0.2	36.5	333	12	352				
	09/13/03	6.63	-80.37	248	27.30	<0.2	150	0.68	0.01	0.44	0.23	0.08	1.80	0.33	31.3	<0.2	<0.2	<0.2	18.8	366	13	352	311	41		
	02/19/06	6.63	-108.01	243	28.23	<0.2	144						1.92	0.33									347	308	38	
22	04/29/03	6.70	119.62	378	27.65		234	1.17	0.01	0.96	0.33	0.08	3.10	0.33	5.2	<0.2	<0.2	<0.2	41.2	300	10	266				
	09/13/03	6.65	-58.68	361	27.64	<0.2	220	1.17	0.01	0.95	0.32	0.17	3.40	0.67	10.4	<0.2	<0.2	<0.2	37.1	316	9	262	232	31		
	02/19/06	6.65	-108.36	372	27.62	<0.2	225						3.34	0.67									265	233	32	
25	09/13/03	6.70	-120.55	380	27.50	<0.2	228	1.41	0.05	0.52	0.28	0.14	2.50	0.67	83.3	<0.2	<0.2	<0.2	50.0	316	9	377	332	44		
	02/22/06	6.70	-120.20	384	27.55	<0.2	232						2.50	0.67									394	359	35	

Table 3. Water Quality of Nan and Yom Rivers, Phitsanulok, Thailand

Sample No.	M/D/Y	pH	Eh (mV)	SC ( $\mu$ S/cm)	T ( $^{\circ}$ C)	DO (mg/L)	TDS (mg/L)	Fe <sup>2+</sup> (mg/L)
Dry Season								
N1	02/25/06	7.2	407.33	170	26.3	7.5	101	0.52
	09/12/04	7.5	450.42	150	28.2	7.0	90	0.69
N2	02/25/06	7.1	416.05	168	26.5	7.2	99	0.51
	09/12/04	7.2	423.82	144	29.2	7.2	85	0.54
N3	02/25/06	6.8	421.47	175	26.7	7.2	102	0.43
	09/12/04	7.8	427.51	156	30.1	7.1	93	0.42
Y1	02/25/06	7.3	400.95	320	26.5	6.8	196	0.64
	09/12/04	7.6	402.31	310	31.1	6.6	189	0.62
Y2	02/25/06	7.2	396.38	327	26.8	7.0	200	0.52
	09/12/04	7.7	406.15	305	31.5	6.3	185	0.63
Y3	02/25/06	7.0	399.74	331	26.4	7.2	201	0.42
	09/12/04	7.6	405.05	302	30.5	6.8	184	0.54

Table 4. Ionic Strength (I), Ion Activities, and Saturation Indices (SI) with respect to Minerals

Well No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
Parameters																									
I ( $\times 10^{-3}$ )	3.6	3.5	2.4	3.8	3.8	4.0	4.6	4.5	1.9	3.9	3.9	5.3	5.1	4.3	4.1	3.2	3.9	4.1	3.9	4.6	3.4	5.2	4.0	3.4	4.4
log {Ca <sup>2+</sup> }	-3.4	-3.3	-3.4	-3.4	-3.3	-3.3	-3.2	-3.3	-3.7	-3.4	-3.3	-3.2	-3.2	-3.3	-3.1	-3.4	-3.3	-3.3	-3.3	-3.3	-3.5	-3.2	-3.4	-3.5	-3.4
log {CaCO <sub>3</sub> }	-6.8	-6.4	-6.6	-6.6	-6.6	-6.6	-6.3	-6.5	-7.1	-6.6	-6.3	-6.0	-6.2	-6.2	-5.9	-6.4	-6.6	-6.4	-6.4	-6.2	-6.7	-6.1	-6.4	-6.5	-6.4
log {CaHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> }	-4.9	-4.9	-4.9	-4.9	-4.9	-4.9	-4.7	-4.8	-5.5	-4.9	-4.8	-4.6	-4.7	-4.8	-4.6	-5.0	-4.8	-4.9	-4.8	-4.8	-5.1	-4.6	-4.9	-5.1	-5.0
log {CaHSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> }	-10.9		-11.3	-11.1	-10.8	-11.0		-10.7		-11.9		-11.0		-11.8		-11.6	-11.4	-11.3			-12.0	-12.2		-12.1	-11.3
log {CaOH <sup>+</sup> }	-9.8	-9.4	-9.6	-9.7	-9.6	-9.6	-9.3	-9.6	-9.8	-9.7	-9.4	-9.1	-9.4	-9.3	-9.0	-9.4	-9.7	-9.5	-9.5	-9.3	-9.6	-9.3	-9.5	-9.5	-9.5
log {CaSO <sub>4</sub> }	-5.3		-5.6	-5.5	-5.0	-5.3		-5.0		-6.2		-4.9		-5.8		-5.6	-5.8	-5.5			-6.1	-6.3		-6.1	-5.4
log {Cl <sup>-</sup> }	-4.3	-3.7	-4.3	-4.3	-3.5	-3.7	-4.1	-4.3	-4.0	-4.3	-4.1	-3.3	-4.0	-4.1	-3.9	-4.1	-4.1	-4.6	-3.9	-4.0	-4.1	-4.1	-4.3	-4.1	-4.0
log {CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> }	-6.7	-6.4	-6.4	-6.5	-6.5	-6.6	-6.3	-6.5	-6.7	-6.5	-6.3	-6.1	-6.2	-6.2	-6.0	-6.2	-6.5	-6.3	-6.3	-6.1	-6.4	-6.2	-6.3	-6.3	-6.3
log {FeOH <sub>3</sub> }	-11.7	-10.5	-10.7	-10.5	-10.6	-10.2	-10.4	-9.3	-11.0	-11.3	-10.7	-10.9	-10.9	-10.5	-11.1	-10.3	-12.3	-11.1	-11.1	-11.3	-10.9	-11.0	-11.1	-10.8	-10.9
log {Fe <sup>2+</sup> }	-4.0	-3.9	-3.9	-3.9	-4.0	-3.7	-3.6	-3.8	-4.2	-3.8	-3.9	-4.0	-3.7	-3.7	-4.8	-3.9	-3.9	-3.9	-4.0	-3.8	-3.6	-3.8	-3.7	-3.7	-3.6
log {Fe <sup>3+</sup> }	-18.3	-18.2	-17.8	-17.6	-17.8	-17.3	-17.8	-16.4	-18.5	-18.3	-18.5	-19.1	-18.4	-18.2	-19.4	-18.3	-19.2	-18.5	-18.6	-18.9	-18.4	-18.6	-18.6	-18.5	-18.6
log {FeCl <sup>+</sup> }	-8.2	-7.5	-8.0	-8.1	-7.3	-7.2	-7.6	-7.9	-8.0	-8.0	-7.8	-7.2	-7.5	-7.7	-8.6	-7.9	-7.9	-8.3	-7.8	-7.6	-7.6	-7.8	-7.8	-7.7	-7.4
log {FeCO <sub>3</sub> }	-6.3	-5.9	-6.0	-6.0	-6.1	-5.9	-5.5	-5.8	-6.5	-6.0	-5.8	-5.7	-5.5	-5.6	-6.4	-5.8	-6.0	-5.8	-5.9	-5.6	-5.7	-5.6	-5.6	-5.7	-5.5
log {FeHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> }	-4.7	-4.7	-4.6	-4.6	-4.7	-4.4	-4.2	-4.4	-5.2	-4.5	-4.5	-4.6	-4.2	-4.3	-5.4	-4.7	-4.6	-4.5	-4.6	-4.3	-4.4	-4.3	-4.3	-4.5	-4.3
log {FeHSO <sub>4</sub> <sup>+</sup> }	-11.5		-11.8	-11.7	-11.5	-11.4		-11.2		-12.3		-11.8		-12.2		-12.2	-12.0	-11.8			-12.1	-12.8		-12.3	-11.5
log {FeOH <sup>+</sup> }	-7.1	-6.6	-6.8	-6.8	-6.8	-6.6	-6.4	-6.7	-7.0	-6.8	-6.6	-6.6	-6.5	-6.4	-7.3	-6.5	-6.9	-6.7	-6.8	-6.6	-6.4	-6.6	-6.5	-6.4	-6.3
log {FeSO <sub>4</sub> }	-6.0		-6.1	-6.0	-5.8	-5.7		-5.5		-6.7		-5.8		-6.3		-6.2	-6.4	-6.0			-6.3	-7.0		-6.4	-5.6
log {H <sup>+</sup> }	-6.3	-6.7	-6.5	-6.5	-6.5	-6.5	-6.7	-6.5	-6.6	-6.5	-6.7	-6.8	-6.6	-6.7	-6.9	-6.8	-6.5	-6.6	-6.7	-6.7	-6.6	-6.7	-6.6	-6.7	-6.7
log {H <sub>3</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>-</sup> }	-6.9	-6.5	-6.6	-6.7	-6.7	-6.8	-6.5	-6.7	-6.6	-6.7	-6.4	-6.4	-6.6	-6.5	-6.3	-6.5	-6.8	-6.6	-6.6	-6.6	-6.5	-6.6	-6.7	-6.7	-6.5
log {H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> }	-3.4	-3.4	-3.4	-3.4	-3.5	-3.5	-3.3	-3.4	3.4	-3.3	-3.3	-3.5	-3.5	-3.4	-3.5	-3.5	-3.4	-3.4	-3.4	-3.4	-3.5	-3.5	-3.5	-3.5	-3.5
log {HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> }	-2.7	-2.7	-2.7	-2.7	-2.8	-2.8	-2.6	-2.7	-3.0	-2.6	-2.7	-2.6	-2.6	-2.6	-2.6	-2.7	-2.6	-2.6	-2.6	-2.6	-2.6	-2.8	-2.5	-2.6	-2.7
log {K <sup>+</sup> }	-4.4	-4.6	-4.4	-4.4	-4.4	-4.6	-4.4	-4.4	-4.6	-4.3	-4.7	-4.4	-4.5	-4.5	-4.5	-4.4	-4.5	-4.6	-4.6	-5.2	-5.1	-5.2	-5.2	-5.1	-4.3
log {KSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> }	-7.8		-8.0	-7.9	-7.6	-8.0		-7.6		-8.6		-7.6		-8.5		-8.0	-8.4	-8.2			-9.2	-9.8		-9.2	-7.7
log {Mg <sup>2+</sup> }	-3.7	-3.7	-3.8	-3.8	-3.8	-3.6	-3.7	-3.7	-3.8	-3.8	-3.6	-3.5	-3.6	-3.8	-4.1	-3.8	-3.6	-3.6	-3.6	-3.6	-3.8	-3.7	-3.6	-3.7	-3.7
log {MgCO <sub>3</sub> }	-7.4	-7.0	-7.2	-7.3	-7.4	-7.2	-7.0	-7.1	-7.4	-7.3	-6.9	-6.5	-6.8	-7.0	-7.1	-7.1	-7.1	-7.0	-6.9	-6.9	-7.2	-6.8	-7.0	-7.0	-6.9
log {MgHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> }	-5.4	-5.3	-5.4	-5.4	-5.4	-5.3	-5.3	-5.3	-5.7	-5.3	-5.2	-5.0	-5.0	-5.4	-5.6	-5.5	-5.2	-5.2	-5.1	-5.3	-5.4	-5.1	-5.2	-5.3	-5.3
log {MgOH <sup>+</sup> }	-8.7	-8.3	-8.6	-8.6	-8.5	-8.4	-8.5	-8.5	-8.5	-8.6	-8.2	-7.9	-8.2	-8.4	-8.5	-8.4	-8.5	-8.4	-8.3	-8.5	-8.4	-8.3	-8.4	-8.3	-8.3

Well No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	
log {MgSO <sub>4</sub> }	-5.6		-5.9	-5.8	-5.4	-5.5		-5.3		-6.5		-5.1		-6.3		-6.0	-6.0	-5.7			-6.3	-6.7		-6.2	-5.6	
log {Mn <sup>2+</sup> }	-5.3	-5.3	-5.4	-5.4	-5.0	-5.2	-5.2	-5.3	-5.4	-6.0	-6.2	-5.9	-6.0	-6.2	-7.0	-5.7	-5.3	-5.1	-5.9	-5.3	-5.1	-5.2	-5.4	-5.5	-5.3	
log {MnCl <sup>+</sup> }	-8.9	-8.4	-9.1	-9.0	-7.9	-8.2	-8.6	-8.9	-8.8	-9.6	-9.7	-8.6	-9.3	-9.7	-10.2	-9.2	-8.8	-9.1	-9.2	-8.7	-8.6	-8.7	-9.0	-9.0	-8.6	
log {MnHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> }	-6.0	-6.1	-6.1	-6.1	-5.8	-6.0	-5.8	-6.0	-6.4	-6.7	-7.0	-6.6	-6.6	-6.9	-7.6	-6.4	-6.0	-5.8	-6.6	-5.9	-5.9	-5.8	-6.0	-6.3	-6.0	
log {MnOH <sup>+</sup> }	-9.4	-9.1	-9.3	-9.4	-9.0	-9.2	-9.0	-9.3	-9.2	-10.0	-10.0	-9.6	-9.8	-10.0	-10.5	-9.3	-9.3	-9.0	-9.8	-9.2	-8.9	-9.1	-9.2	-9.3	-9.1	
log {Na <sup>+</sup> }	-3.1	-3.5	-3.0	-3.0	-3.2	-3.6	-3.2	-3.1	-3.7	-3.0	-3.2	-3.4	-3.1	-3.0	-3.1	-3.3	-3.2	-3.1	-3.1	-2.9	-3.2	-3.0	-3.1	-3.1	-2.9	
log {NaHCO <sub>3</sub> }	-6.0	-6.5	-5.9	-5.9	-6.2	-6.6	-6.1	-6.0	-7.0	-5.9	-6.2	-6.3	-5.9	-5.9	-6.0	-6.2	-6.1	-6.0	-6.0	-5.7	-6.2	-5.7	-5.9	-6.1	-5.8	
log {NaSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> }	-6.6		-6.8	-6.6	-6.5	-7.2		-6.4		-7.5		-6.8		-7.2		-7.1	-7.3	-6.8			-7.4	-7.7		-7.3	-6.5	
log {NH <sub>3</sub> }	-7.1	-6.7	-6.9	-6.8	-7.3	-7.1	-6.7	-6.9	-6.5	-6.8	-6.8	-5.9	-6.5	-6.7	-6.8	-6.8	-7.0	-6.7	-6.9	-6.3	-6.9	-6.9	-6.8	-6.7	-6.7	
log {NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> }	-4.3	-4.2	-4.3	-4.2	-4.7	-4.4	-4.2	-4.2	-4.0	-4.1	-4.4	-3.6	-4.0	-4.3	-4.5	-4.5	-4.3	-4.1	-4.3	-3.8	-4.4	-4.3	-4.3	-4.2	-4.2	
log {NH <sub>4</sub> SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> }	-7.4		-7.7	-7.4	-7.6	-7.6		-7.2		-8.1		-6.5		-8.0		-7.9	-7.9	-7.4			-8.2	-8.7		-8.1	-7.4	
log {OH <sup>-</sup> }	-7.6	-7.2	-7.4	-7.4	-7.4	-7.4	-7.3	-7.4	-7.3	-7.5	-7.2	-7.0	-7.3	-7.2	-7.0	-7.1	-7.5	-7.3	-7.3	-7.3	-7.3	-7.3	-7.3	-7.3	-7.2	-7.2
log {SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> }	-4.3		-4.5	-4.4	-4.1	-4.3		-4.0		-5.2		-4.1		-4.9		-4.5	-4.8	-4.4			-5.0	-5.5		-5.0	-4.3	
SI Anhydrite	-3.3		-3.5	-3.4	-3.0	-3.2		-2.9		-4.1		-2.9		-3.8		-3.5	-3.7	-3.4			-4.1	-4.3		-4.1	-3.3	
SI Aragonite	-1.7	-1.3	-1.5	-1.5	-1.5	-1.5	-1.2	-1.4	-1.9	-1.5	-1.2	-0.9	-1.1	-1.1	-0.8	-1.3	-1.5	-1.3	-1.3	-1.1	-1.5	-1.0	-1.3	-1.4	-1.3	
SI Calcite	-1.5	-1.2	-1.3	-1.4	-1.3	-1.3	-1.0	-1.2	-1.8	-1.3	-1.0	-0.7	-1.0	-1.0	-0.6	-1.1	-1.3	-1.2	-1.1	-1.0	-1.4	-0.8	-1.2	-1.3	-1.2	
SI Chalcedony	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.2	0.2	0.0	0.1	0.1	0.1	0.0	0.1	0.1	0.1	0.2	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	
SI Dolomite	-3.3	-2.5	-2.9	-3.0	-3.0	-2.9	-2.4	-2.7	-3.6	-2.9	-2.3	-1.6	-2.1	-2.4	-2.0	-2.5	-2.8	-2.5	-2.4	-2.3	-2.9	-2.0	-2.5	-2.6	-2.5	
SI FeOH <sub>3(a)</sub>	-4.2	-3.1	-3.2	-3.1	-3.1	-2.7	-2.8	-1.8	-3.5	-3.9	-3.3	-3.5	-3.4	-3.0	-3.6	-2.8	-4.7	-3.5	-3.6	-3.6	-3.4	-3.5	-3.6	3.2	-3.4	
SI Goethite	1.8	3.0	2.8	2.9	2.9	3.3	3.2	4.2	2.5	2.2	2.7	2.5	2.6	3.0	2.4	3.2	1.2	2.5	2.4	2.3	2.6	2.5	2.4	2.7	2.6	
SI Gypsum	-3.0		-3.3	-3.2	-2.8	-3.0		-2.7		-3.9		-2.6		-3.6		-3.3	-3.5	-3.2			-3.9	-4.1		-3.9	-3.1	
SI Halite	-8.9	-8.8	-8.9	-8.8	-8.3	-8.8	-8.9	-8.9	-9.3	-8.9	-8.9	-8.3	-8.6	-8.7	-8.6	-9.0	-8.9	-9.3	-8.6	-8.4	-8.9	-8.7	-8.9	-8.8	-8.4	
SI Hematite	5.6	7.9	7.7	7.9	7.9	8.6	8.4	10.4	7.1	6.3	7.5	7.1	7.2	8.0	6.9	8.5	4.5	6.9	6.9	6.6	7.3	6.9	6.9	7.5	7.2	
SI NH <sub>3(g)</sub>	-8.8	-8.4	-8.6	-8.5	-9.0	-8.8	-8.5	-8.6	-8.2	-8.5	-8.5	7.5	-8.2	-8.4	-8.5	8.5	-8.7	-8.4	-8.6	-8.1	-8.6	-8.6	-8.5	-8.4	-8.4	
SI Pyrite	-10.6		-18.5	-21.1	-19.7	-21.3		-35.1		-11.2		-6.9		-14.0		-17.3	0.8	-10.5			-9.6	-10.8		-10.4	-6.2	
SI Pyrochroite	-7.8	-7.2	-7.6	-7.6	-7.2	-7.4	-7.1	-7.5	-7.3	-8.3	-8.1	-7.5	-7.9	-8.0	-8.4	-7.3	-7.6	-7.1	-7.8	-7.0	-7.0	-7.1	-7.3	-7.3	-7.1	
SI Quartz	0.5	0.5	0.6	0.6	0.5	0.5	0.6	0.5	0.5	0.6	0.6	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.6	0.6	0.5	0.4	0.4	0.5	0.5	
SI Rhodochrosite	-0.8	-0.5	-0.7	-0.7	-0.4	-0.6	-0.3	-0.6	-0.9	-1.3	-1.4	-0.9	-1.0	-1.3	-1.8	-0.7	-0.6	-0.3	-1.0	-0.3	-0.4	-0.3	-0.5	-0.7	-0.4	
SI Siderite	0.2	0.6	0.6	0.5	0.4	0.7	1.0	0.7	0.1	0.6	0.8	0.8	1.0	1.0	0.1	0.8	0.5	0.7	0.6	1.0	0.8	0.9	0.9	0.9	1.0	
SI SiO <sub>2(a)</sub>	-0.7	-0.7	-0.7	-0.7	-0.8	-0.8	-0.6	-0.8	-0.8	-0.7	-0.6	-0.8	-0.8	-0.7	-0.8	-0.8	-0.8	-0.7	-0.7	-0.7	-0.7	-0.8	-0.8	-0.8	-0.8	
SI Talc	-7.9	-5.4	-6.8	-7.1	-7.0	-6.7	-5.8	-6.8	-6.3	-7.0	-4.9	-4.3	-5.8	-5.8	-5.7	-5.7	-7.0	-6.1	-5.7	-5.9	-6.4	-6.2	-6.2	-5.7	-5.9	

Fig. 1

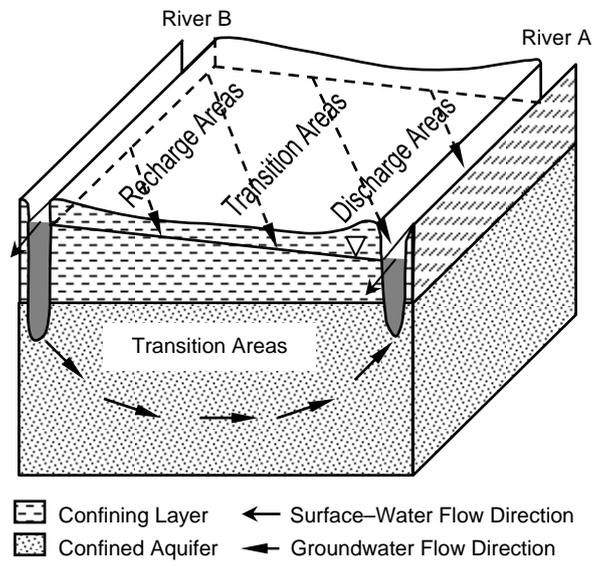
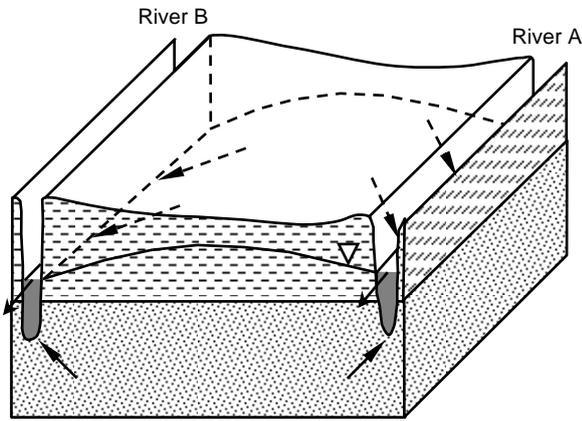
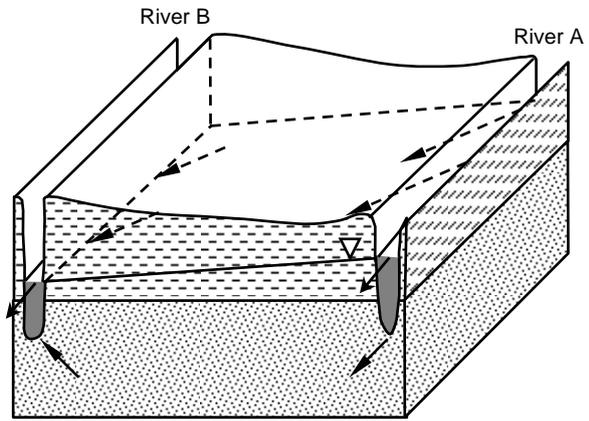


Fig. 2

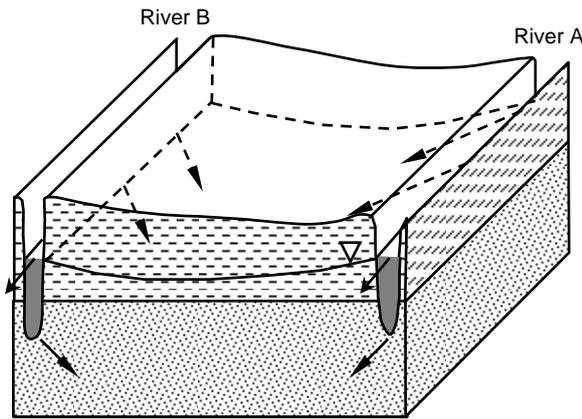
a) Phase I: Aquifer Discharge



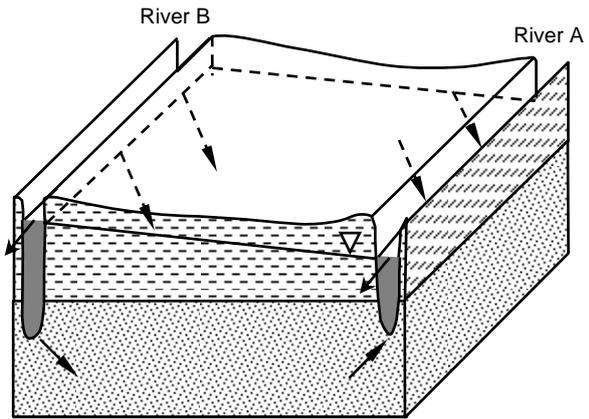
b) Phase II: Direct River-to-River Flow



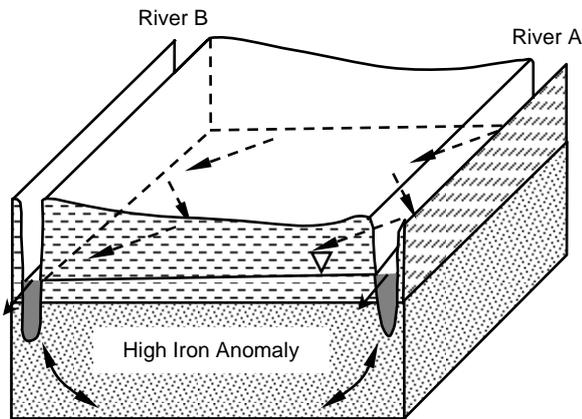
c) Phase III: Aquifer Recharge



d) Phase IV: Reverse River-to-River Flow



e) Zigzag Groundwater Flow Pattern



-  Confining Layer
-  Confined Aquifer
-  River-Water Flow Direction
-  Groundwater Flow Direction

Fig. 3

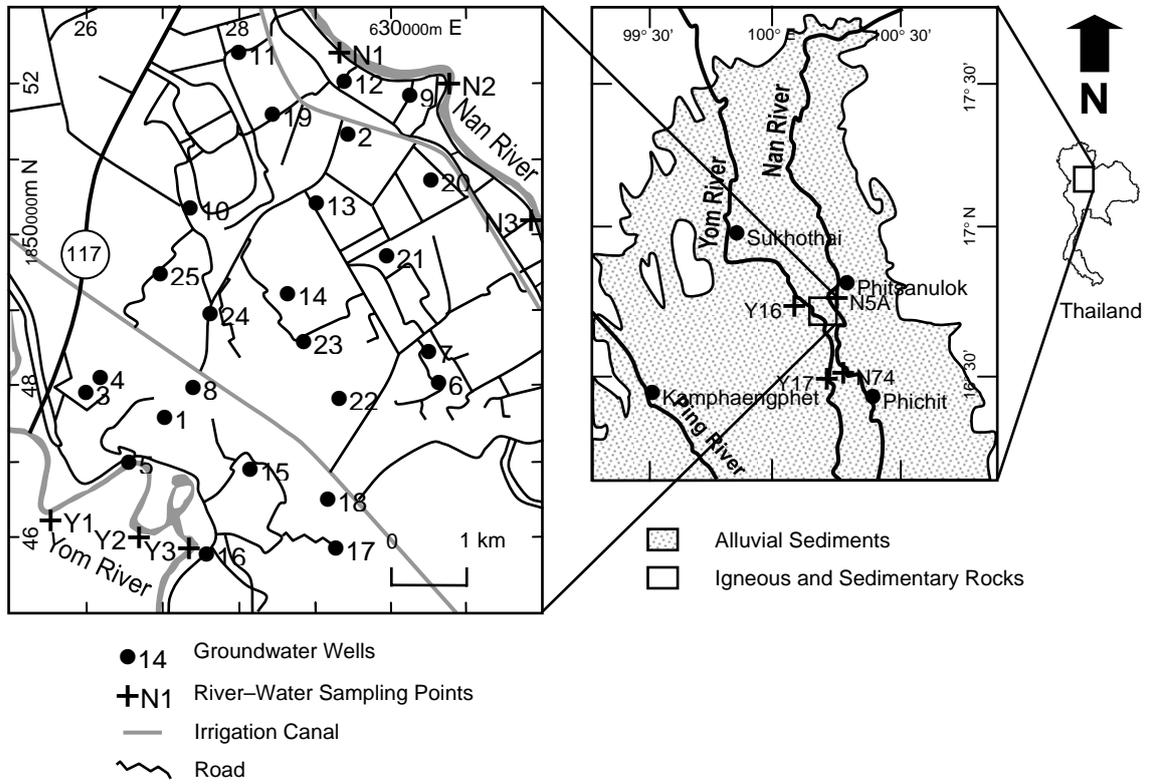


Fig. 4

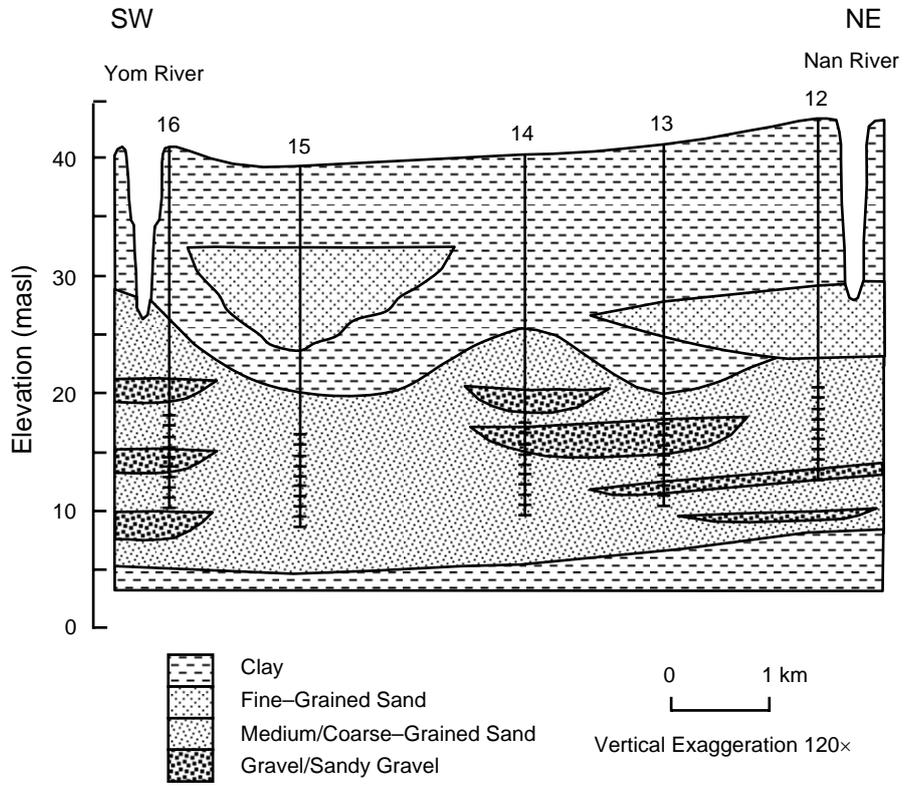
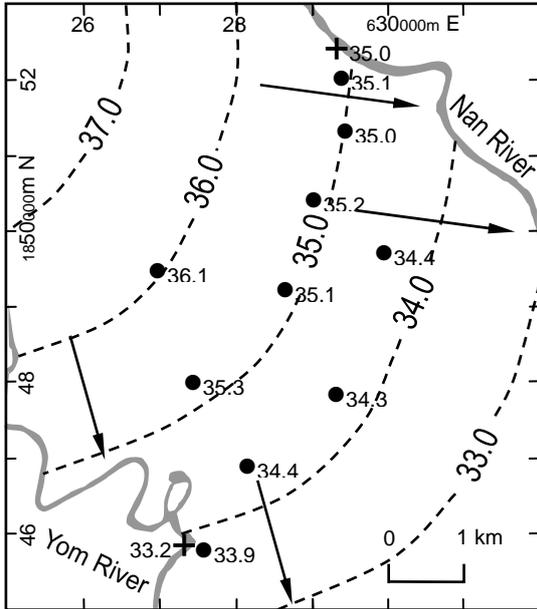
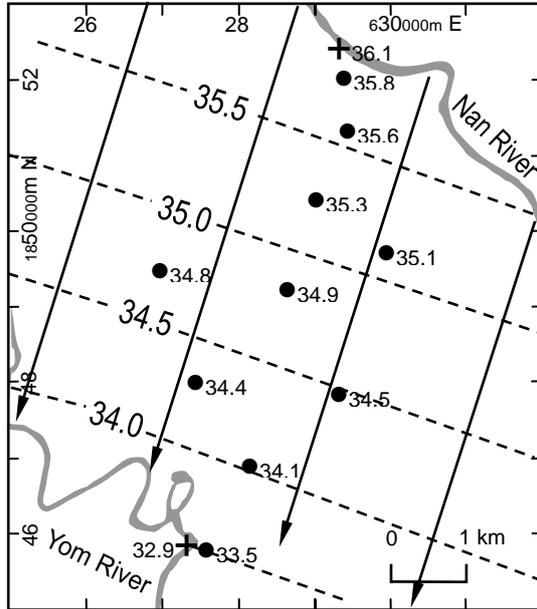


Fig. 5

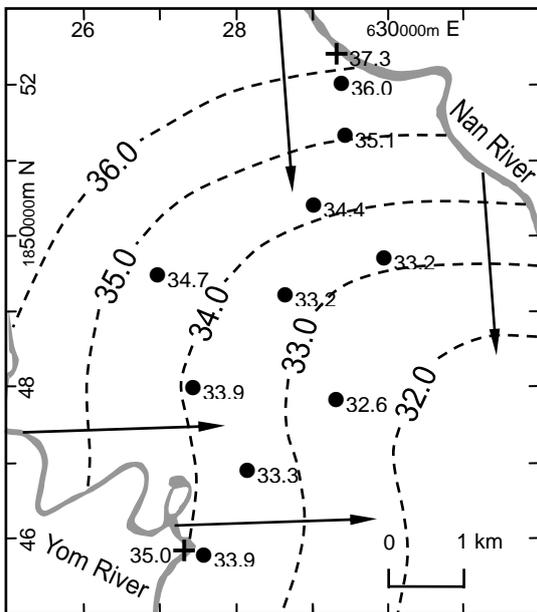
a) Phase I: Jan 19, 2003



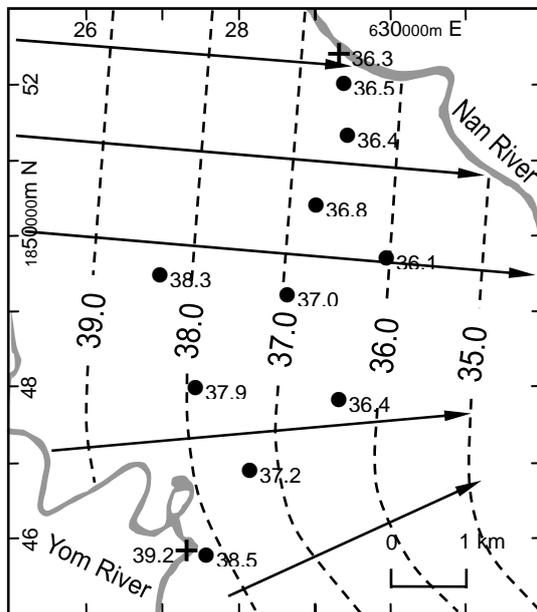
b) Phase II: Mar 22, 2003



c) Phase III: Aug 2, 2003



d) Phase IV: Oct 11, 2003



- 36.0 Groundwater Levels (masl)
- ⊕ 37.3 River Stages (masl)
- - - Equipotential Lines
- ← Groundwater Flow Direction

Fig. 6

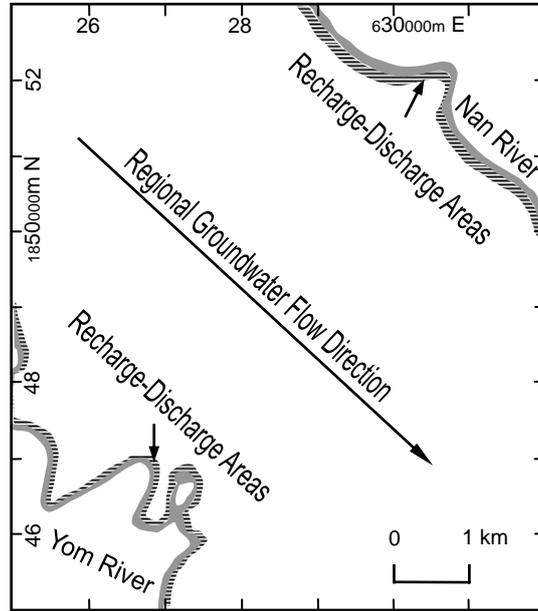


Fig. 7

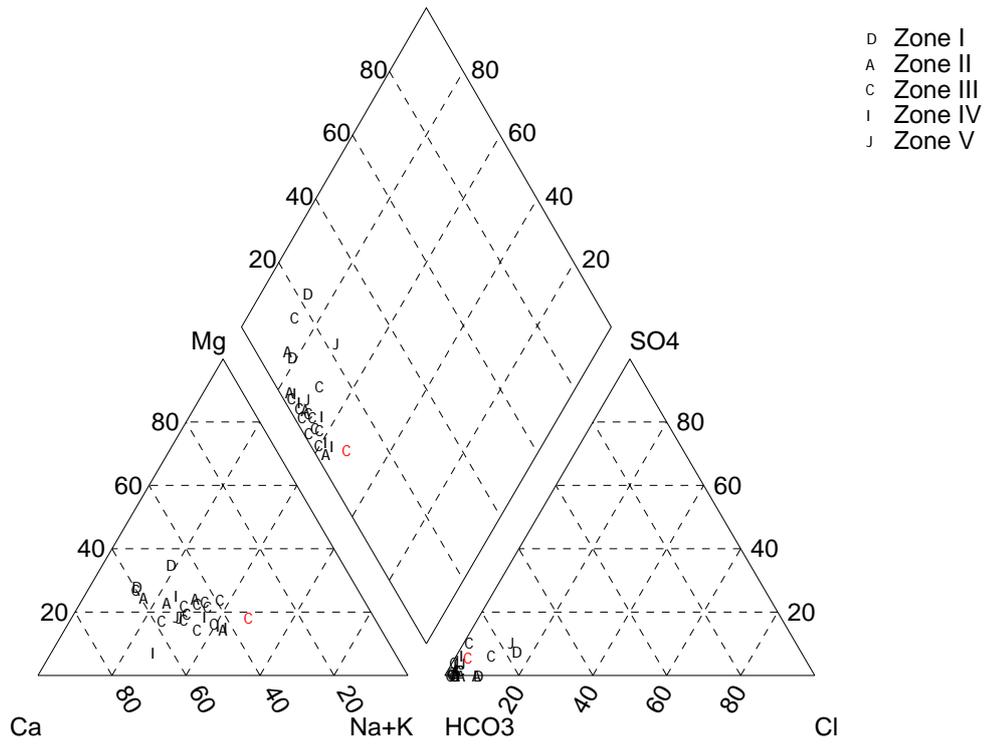




Fig. 9

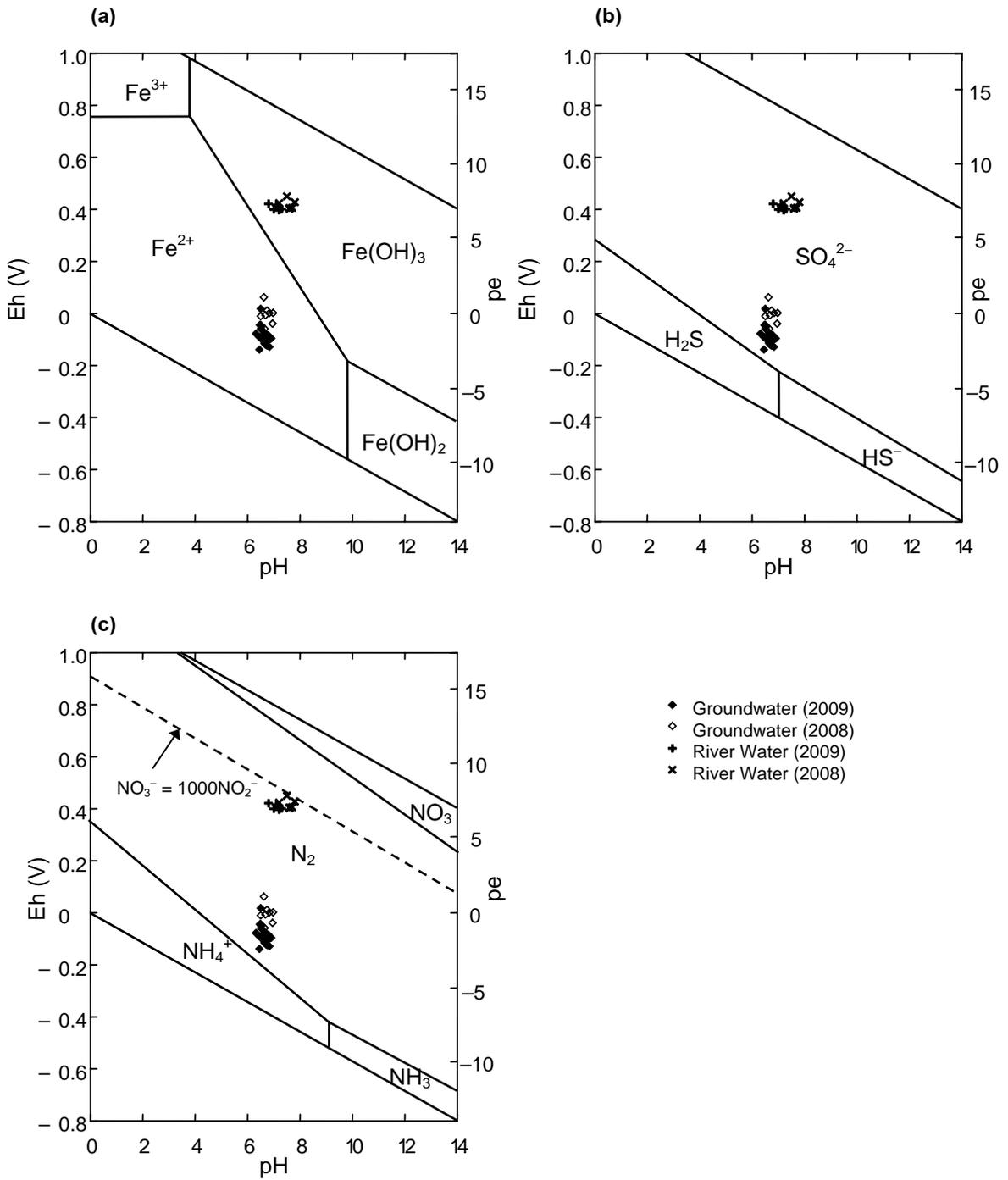
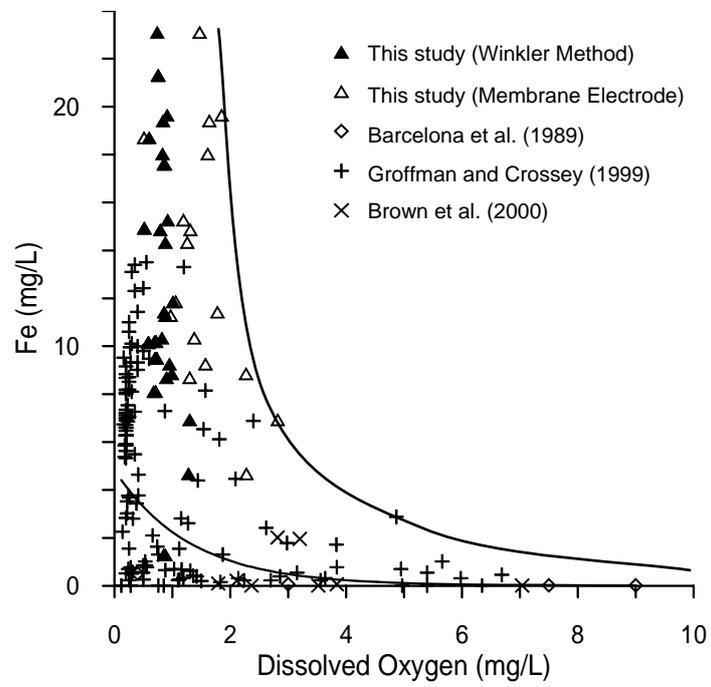


Fig. 10



# Transient Particle–Tracking Simulation of Groundwater Flow Dynamics in a Confined Alluvial Aquifer between Two Rivers

KITCHAKARN PROMMA<sup>1</sup>, CHUNMIAO ZHENG<sup>2</sup>, AND PONGPOR ASNACHINDA<sup>3</sup>

*<sup>1</sup>Department of Natural Resources and Environment, Naresuan University, Phitsanulok  
65000 Thailand*

telephone: 66–55–261000–4 ext. 2732

fax: 66–55–261988

e mail: kitpromma@yahoo.com

*<sup>2</sup>Department of Geological Sciences, University of Alabama, Tuscaloosa, Alabama  
35487 USA*

telephone: 205–348–0579

fax: 205–348–0818

e mail: czheng@ua.edu

*<sup>3</sup>Department of Geological Sciences, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200  
Thailand*

telephone: 66–53–892267

fax: 66–53–892261

e mail: scgli012@chiangmai.ac.th

**Abstract**

Transient streams and aquifers exchange water in three dimensions but previous studies have relied on steady-state, one- and two-dimensional models. The construction and use of simplified two-dimensional cross-sections under steady-state conditions to show groundwater flow paths should consider three-dimensional, transient effects. This paper demonstrates a three-dimensional, transient simulation of zigzag groundwater flow patterns as a result of river incision into the confined aquifer and related seasonally fluctuation of river-water levels using a forward particle-tracking model, PATH3D. At a study site located between Nan and Yom Rivers in Phitsanulok, Thailand, a confined alluvial aquifer located between these rivers has discrete zones of anomalously high concentrations of iron in transition areas. To prove that groundwater flow dynamics shown as zigzag pathlines is a cause rather than chemical evolution along continuous flow paths, the transient flow and particle tracking models were developed to study groundwater pathlines and to calculate corresponding travel times. Results confirm the zigzag groundwater pathlines and provide a good application example of three-dimensional, transient simulation of particle tracking modeling as a standard postprocessing procedure to flow modeling of groundwater/surface-water interaction.

**Keywords** Groundwater/surface-water interaction, Particle tracking, Groundwater flow model, Transient simulation, Thailand

## Introduction

Particle tracking is the most general method for calculating the flow paths or pathlines of purely advective solute particles (Zheng and Bennett, 2002). If water density is uniform, the pathlines of oxygenated lateral recharge under advection alone coincide with the pathlines of groundwater flow. It delineates groundwater pathlines by tracking the movement of imaginary particles placed in the groundwater flow system. It helps visualize the flow patterns, which is commonly used as postprocessors to groundwater flow modeling. For example, particles are placed around the perimeter of the model to yield the groundwater flow field.

The particle-tracking model depicts recharge-discharge areas more clearly, particularly in accessing the effects of partially penetrating streams (Anderson and Woessner, 1992). In transient simulation, the path of a particle is dependent on a changing velocity field. The movement of dissolved oxygen in groundwater in this study can be tracked for advective transport using a particle tracking code. A general program consists of four components including performing velocity interpolation, advancing of particles using analytical and numerical integration, defining initial particle locations, and formatting the output (Zheng and Bennett, 2002). Calculated results are commonly saved as intermediate particle positions in various times. Then, another graphical program draws images of pathlines as desired.

For analytical approach, Nelson (1978) was a pioneering scientist who developed a particle tracking code, which later became a computer program S-PATHS (Oberlander and Nelson, 1984). Analytical solutions of particle tracking along streamlines were proposed by Bear and Verruijt (1987), Kinzelbach (1986) and Javandel et al. (1984). Newsom and Wilson (1988) determined capture zones around a pumping well located near a fully penetrating stream but the model is limited to two-dimensional steady-state conditions.

Particle tracking codes based on semianalytical approach include USGS MODPATH code (Pollock, 1988, 1989, 1994) and USEPA WHPA code (Blandford and Huyakorn, 1991). MODPATH uses the head solution obtained from USGS MODFLOW code (McDonald and Harbaugh, 1988, Harbaugh and McDonald, 1996, Harbaugh et al., 2000). WHPA, a collection of analytical and numerical solutions for studying wellhead

protection areas, includes GPTRAC code that applies a semianalytical solution for particle tracking.

For numerical approach, particles are introduced into the groundwater flow system and moved in the domain as a function of velocity distribution that is calculated from heads generated by a numerical groundwater flow model (Zheng and Bennett, 2002). Therefore, the flow model execution is always required prior to particle tracking simulation. Particle tracking codes use interpolation to calculate velocities at particle locations. Commonly used particle tracking codes that are based on numerical solutions are USGS MOC (Konikow and Bredehoeft, 1978), RNDWALK (Prickett et al., 1981), GWPATH (Shafer, 1987, 1990), FLOWPATH (Franz and Guiguer, 1990) and PATH3D (Zheng, 1989). USGS MOC and RNDWALK use the Euler's method. GWPATH uses the fourth-order Runge-Kutta method and accepts steady-state head solution from two-dimensional flow model. FLOWPATH is also two-dimensional and its particle-tracking scheme is based on Euler's method with adaptive step size control. PATH3D is a three-dimensional particle tracking code based on the fourth-order Runge-Kutta method with a step-doubling adaptive step size control procedure. PATH3D uses either steady-state or transient head solutions obtained from MODFLOW as inputs to calculate pathlines or any block-centered finite-difference model.

Particle tracking is a useful tool to delineate pathlines as a result of groundwater/surface-water interaction. In groundwater/surface-water interaction, a current focus is on transient three-dimensional analysis of dynamic interaction (Dahm et al., 1998, Sophocleous, 2002, NRC, 2004, Promma et al., 2007). Groundwater flow dynamics is referred to as changing groundwater flow patterns caused by seasonal fluctuations of surface-water levels and vertical groundwater recharge (Promma et al., 2007). Woessner (2000) points out that a large-scale groundwater/surface-water interaction is controlled by: (1) the distribution and magnitude of hydraulic conductivities within the channel and surrounding alluvial sediments, (2) the relation of stream stage to the adjacent groundwater level, and (3) the position and geometry of the stream channel within the alluvial plain. The flow direction of the hydrologic interactions depends on hydraulic heads.

In addition, groundwater/surface-water interaction and related advective transport are significant to the understanding of a sequential redox reactions that are observed

during infiltration of oxic river water into the aquifer and during exfiltration of anoxic groundwater into the river (von Gunten and Kull, 1986; Jacobs et al., 1988; Lovley and Goodwin, 1988; Lensing et al., 1994; Stuyfzand, 1989; Chapelle and Lovley, 1992; Bourg and Bertin, 1993; Dousson et al., 1997; Groffman and Crossey, 1999; Brown et al., 2000; Massmann et al., 2004). The study of hydrogeochemical processes with respect to groundwater/surface–water interactions is a future direction of hydrogeology (Glynn and Plummer, 2005).

Particle tracking models have been applied mainly to study the boundary of capture zones of existing or proposed hydraulic control systems in two dimensions (Schafer–Perini and Wilson, 1991; Bair et al., 1991; Lerner, 1992; Forster et al., 1997; Tiedeman and Gorelick, 1993; Mulligan and Ahlfeld, 1999) and in three dimensions (Zheng et al., 1989; Kinzelbach et al., 1992; Faybishenko et al., 1995; Bair and Lahm, 1996; Schafer, 1996; Zlotnik, 1997; Steward, 1999). However, a few particle–tracking studies involved in the three–dimensional transient simulation.

Seasonally fluctuation of river–water levels alters the hydraulic head and thus induces dynamic changes in groundwater flow patterns. As Brunke and Gonser (1997) summarized that there are two major groundwater–flow patterns. One pattern occurs when the river loses water to bank infiltration of the aquifer during flooding in the rainy season and another in the dry season when the stored groundwater is released into the river. Later, Promma et al. (2007) discovered that there are at least four groundwater–flow patterns if two parallel intriguing rivers bind a confined aquifer. These dynamic groundwater–flow patterns have never been examined for the detailed pathlines using a three–dimensional, transient, particle tracking simulation.

In this study, the lateral groundwater recharge from rivers carries a chemical imprint, such as dissolved oxygen, to transport advectively in the groundwater flow field. Advective transport is referred to as the movement of solutes at the average seepage velocity of groundwater (Zheng and Bennett, 2002). At field scale, the advective transport plays more important role on the migration of oxygenated lateral recharge from rivers than the dispersive process. The advective calculation provides a good estimate of the solute movement. This paper demonstrates a three–dimensional, transient simulation of zigzag groundwater flow patterns as a result of river incision into the confined aquifer and related

seasonally fluctuation of river–water levels using a forward particle–tracking model, PATH3D.

### Site Description

The hydrology of southern Phitsanulok, Thailand, is characterized by the dynamic interaction between groundwater and river water. One of the most interesting feature is the dynamic interaction between groundwater and two parallel rivers. The study area is located about 20 km from the City of Phitsanulok, lower northern Thailand. Fig. 3 shows that the site is located inside a half–graben Tertiary structure (Wongsawat and Dhanesvanich, 1983). Pre–Tertiary rocks form a basement with 1–2 km deep at the bottom. The Quaternary aquifer sediments overlie the semi–consolidated Tertiary ones. With flat topography, the groundwater flow dynamics is difficult to determine.

Fig. 4 shows a cross–section which is based on detailed hydrogeologic investigation in this study. The aquifer is continuous, heterogeneous, and confined. It is the upper part of Chao Phraya aquifer, an alluvial deposit of channel–filled sand and gravel (Department of Mineral Resources, 2001). The aquifer thickness varies from 13 to 21.5 m. A continuous clay layer, 13–21 m thick, overlies the aquifer. The underlying confining layer is also continuous. There are 8 gravel lens inside the aquifer. The Nan and Yom Rivers cut through the top of the aquifer and lens of fine–grained sand that connects to the aquifer. Therefore, the groundwater is highly interactive with surface–water bodies in both rivers. The aquifer yields at least 1,056 m<sup>3</sup>/d of groundwater. The transmissivity and storage coefficient of the aquifer, measured in this study, are 1,988 m<sup>2</sup>/d and  $3.3 \times 10^{-4}$ , respectively.

Three reasons make the area ideal for testing of the proposed hypothesis. Firstly, the flow directions of the Nan and Yom Rivers are nearly parallel, approximately southward. Secondly, the spacing between the rivers is appropriate, about 6–7 km. Finally, both rivers incise slightly into the confined alluvial aquifer. As measured at gauging stations upstream and downstream to the study area in 2002, their riverbeds are located about 12–15 m below the land surface or about 2–5 m of penetration (Royal Irrigation Department, unpublished data).

## Research Method

### Simulation Code

The simulation code used was Groundwater Vistas, version 3 (demonstration–public domain) (Environmental Solutions Inc, 2001). Groundwater Vistas is a groundwater modeling software for Microsoft Windows that couples many public–domain groundwater modeling codes with graphical analysis tools. In this software, the MODFLOW code (McDonald and Harbaugh, 1988; Harbaugh and McDonald, 1996) was used to simulate head distribution and relevant velocity field prior to performing the particle–tracking model. The finite–difference groundwater flow model is the most widely used because of its simplicity and the ease with which it can be applied to three–dimensional problems. After flow modeling, the PATH3D code (Zheng, 1989) was used to calculate flow paths and travel times within the domain. PATH3D was selected to solve many contamination problems, for example, Zheng et al. (1991) and Levy (1993). In this study, the simulation focused on calculating an approximate evaluation of the advective transport of dissolved oxygen in lateral recharge from Nan and Yom Rivers. Particles were placed in the upgradient areas at the potentiometric surface and moved until they reached the discharge points. The particle progress was tracked forward in time.

### Conceptual Model

The model was developed using the conceptual hydrogeologic model shown in Fig. 1. A continuous flow regime is truncated if two successive parallel rivers that incise partially into the confined aquifer have seasonally varying water levels. The truncated flow leads to a lack of oxygenated water from rivers in transition areas. While vertical recharge from rainfall can occur through a confining unit, a lack of lateral recharge plays a more important role. Consequently, the transition areas are isolated from oxic conditions that can be indicated by abnormally high concentrations of some redox–sensitive species such as iron. This anomaly is a result of groundwater flow dynamics rather than the slow chemical evolution (Promma et al., 2007).

Fig. 2 shows a schematic of conceptual models described above. When groundwater moves slowly from a recharge zone into the aquifer in one season, it transports dissolved oxygen only by tens of meters (Fig. 2a). After the transition into the rainy season, the groundwater and solutes move along other directions by tens of meters

and the former recharge zone becomes a discharge area (Fig. 2b). Moving in a zigzag pattern in recharge–discharge areas leads to a lack of dilution–oxidation by oxygenated water from rivers in the transition areas. A lack of lateral oxygenated recharge from the river does influence redox reactions and the availability of redox–sensitive species including oxygen, nitrate, manganese, iron, sulfate, hydrogen sulfide and methane. Iron, which is highly sensitive to dissolved oxygen, usually indicates suboxic or anoxic conditions of the aquifer. With a lack of oxygenated water, the transition areas are characterized by high concentrations of dissolved iron (Fig. 2c).

### **Storage Parameters**

During a transient simulation, water is released from or taken into aquifer storage. Heads change with time as a result of this event. The storativity, capacity of an aquifer to transfer groundwater to and from the storage, is important in transient modeling. Values of storativity are obtained using pumping tests in this study. The storativity is assumed to be uniform within the aquifer. There is no storage in confining layers.

### **Initial Conditions**

The initial condition for a transient model was selected from a steady–state head solution generated by a calibrated model. According to Anderson and Woessner (1992), the initial head distribution at the beginning of the simulation for calibration was obtained by using static steady–state values, where heads are constant throughout the domain. In the transient modeling, the dynamic average steady–state conditions, where head varies spatially, was obtained from the calibrated model.

### **Boundary Conditions**

The propagation of transient effects on the boundary was monitored. This is to avoid that the stress would cause heads or flows to change positions and would thus make the model unrealistic. Boundary conditions were changed by expanding the grid and moving the boundary away from the domain center. Also, the change in flow rates across a boundary was evaluated. For constant head boundary, the flow across the boundary is the same for the initial condition and for the final time step. For specified flux boundary, the head along the boundary is the same as well. No flow boundary was set

far from the model center. This method ensures that the boundary does not affect the solution.

### **Spatial Discretization**

Heads were calculated at discrete points, called nodes, in space. The region of simulation, a domain, was visualized as divided into cells or blocks surrounding each node. These cells were separated by grid lines located between adjacent nodes. Hydraulic properties were specified for each cell and are assumed uniform within the cell. In a simulation of partially penetrating streams, grid discretization in both horizontal and vertical dimensions is important in identifying accurate pathlines. To simulate groundwater flow between two rivers, a regularly spaced, finite-difference model grid was constructed and rotated so that the x-axis would be parallel to the rivers (Fig. x). Each cell is 200 x 200 m in the horizontal plane. The grid consists of 50 rows and 50 columns, and the rotation angle from true north is clockwise 45 degrees. The grid rotation is to align model rows with the principal direction of regional groundwater flow, which is toward 30°SE. To maintain reasonable computer runtimes, the domain of the regional model was not entered southeast.

### **Temporal Discretization**

The regional scale model simulates transient groundwater flow for a period from January to December 2003. In the transient flow model, the total simulation time of 1-year was divided into 52 stress periods. For each stress period, the average hydrogeologic conditions for that time are assumed to be constant. Each stress period was divided into 10 time steps. Heads were calculated for times corresponding to the end of each time step.

Several trial runs of the model were done using different time steps. The largest possible time step that does not affect the solution was chosen in the transient simulation. The solution proceeds through at least five time steps. The time step increases as the simulation progresses as a geometric progression of ratio 1.414. The simulation period is discretized into blocks of time of variable lengths, known as stress periods. Parameter values were changed to fit scenarios in each stress period.

## Calibration

Since a flow solution must be obtained first before particle tracking calculation can be made, the particle tracking simulation are functioned as the postprocessing step. It used the grid system and hydraulic head solution obtained from the flow model.

The data used to verify the modeling results were obtained from 25 wells located between the Nan and Yom Rivers (Fig. 3) (Promma et al., 2007). Groundwater levels at Wells 12–16 were recorded weekly. Convergence criterion was set at below 0.001 m. As a rule of thumb, this criterion should be at least two orders of magnitude smaller than the desired head values, which range between 30 and 40 m (Anderson and Woessner, 1992).

Manual trial–and–error calibration was used in the calibration. Calibration targets, the calibrated value with its associated error, was set before the calibration. Most calibration values do not coincide with nodes. This type of error was evaluated to be 1 m or more in the model? The grid was adjusted to minimize the error.

## Results and Discussion

### Simulated Groundwater Flow Patterns

At most locations, particles moved almost horizontally in and out of rivers. On entering the aquifer, their movement became zigzag in the general SE direction of groundwater flow. Flow within the domain is demonstrated by the 10 particle paths displayed in the map view of Fig. x. Numbers shown at stars along the paths represent the travel time, in days, to that point. Cross–sectional view of particle paths A through J are displayed along with equipotential lines in Fig. x.

Fig. 6 shows that the simulated groundwater flow patterns match with observed patterns very well. From January 27 (mid dry season) to June 3 (early rainy season), groundwater has flown continuously from the Nan River to the Yom River along  $17^{\circ}\text{SW}$  with a flow path of 15.2 m (Fig. 6a). From June 4 to October 4 (early dry season), the Yom River has begun to recharge into the aquifer along  $80^{\circ}\text{NE}$  with a flow path of 35 m while the Nan River is still recharging the system along  $5^{\circ}\text{SE}$  with a flow path of 40.3 m (Fig. 6b). From October 5 to January 7 (mid dry season), groundwater flows continuously from the Yom River toward the Nan River along  $81^{\circ}\text{SE}$  with a flow path of 34.7 m while the Nan River becomes a discharge area (Fig. 6c). Finally, from January 8 to 26, groundwater mounds in transition areas discharge into both Nan ( $82^{\circ}\text{SE}$ ) and Yom Rivers

(15°SE) with flow paths of 4.5 m (Fig. 6d). The regional groundwater flow direction is toward 62°SE (Fig. 6e), which is nearly parallel to the rivers.

### **Simulated Fluctuation of Groundwater Levels**

For the fluctuation of groundwater levels, simulated heads match those in observational wells, Wells 12–16. Fig. 5 illustrates that groundwater levels near the Nan River (Well 12) are highly fluctuated. They are fairly stable in the dry season and slightly rise in the rainy season. In contrast, groundwater levels near the Yom River (Wells 16) drop in the dry season but rapidly rise in the rainy season. This feature responds to river water levels. In the transition areas (Wells 13, 14 and 15), groundwater levels, however, change slowly, indicating that the role of river flow dynamics is less significant. Groundwater levels in all areas reach their peaks by the end of rainy season in late September–early October.

Flow paths between groundwater and surface water are often treated approximately as two-dimensional and steady-state (e.g., Mayboom et al., 1966; Mayboom, 1966, 1967; Winter, 1976; Winter et al., 1999; Tóth, 1962, 1963, 1999). However, this study shows that the interaction between groundwater and surface water is three-dimensional and highly dynamic. A thorough understanding of the groundwater/surface-water interaction requires a three-dimensional, and transient analysis of the flow dynamics in the vicinity of the surface water bodies (Sophocleous et al., 1988; Sophocleous, 1991; Harvey and Bencala, 1993; Wondzell and Swanson, 1996; Woessner, 2000; Sophocleous, 2002; Promma et al., 2007).

### **Conclusions**

This paper shows an interesting simulation of groundwater flow dynamics using transient, three-dimensional approach. Results confirm that when two rivers partially cut into a confined aquifer and the seasonal fluctuations of river stages lead to a highly dynamic groundwater flow system. The reversal of groundwater flow directions occurs when changing water levels in both rivers. This in turn results in seasonal reversal of groundwater flow paths in a zigzag pattern rather than a continuous curvilinear one. Transition areas are thus isolated from oxygenated recharge water.

Streams and aquifers exchange water horizontally and vertically but most studies have relied on one- or two-dimensional models. A detailed three-dimensional study is needed for a better understanding of the groundwater/surface water interactions. The construction and use of simplified two-dimensional cross-sections under steady-state conditions to show groundwater flow paths should consider the implications of three-dimensional and transient effects.

**Acknowledgement** Thailand Research Fund provided financial support (RMU5080056).

## References

- American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation. 1998. Standard methods for the examination of water and wastewater, 20th edn., American Public Health Association, Washington DC
- Appelo CAJ, Postma D. 1993. Geochemistry, groundwater and pollution, AA Balkema, Amsterdam
- Back W. 1966. Hydrochemical facies and groundwater flow patterns in northern part of Atlantic Coastal Plain. USGS Professional Paper 498-A
- Back W, Barnes I. 1965. Relation of electrochemical potentials and iron content to groundwater flow patterns. USGS Professional Paper 498-C
- Bair ES, Lahm TD. 1996. Variation in capture-zone geometry of a partially penetrating pumping well in an unconfined aquifer. *Ground Water* 34(5):842-852
- Bair ES, Safreed CM, Stasny EA. 1991. A Monte Carlo-based approach for determining travel-time-related capture zones of wells using convex hulls as confidence regions. *Ground Water* 29(6):849-855
- Barcelona MJ, Holm TR. 1991. Oxidation-reduction capacities of aquifer solids. *Environmental Science and Technology* 25:1565-1572
- Barcelona MJ, Holm TR, Schock MR, George GK. 1989. Spatial and temporal gradients in aquifer oxidation-reduction conditions. *Water Resources Research* 25:991-1003
- Bear J, Verruijt A. 1987. Modeling groundwater flow and pollution. D. Reidel Publishing Co.
- Berner RA. 1981. A new geochemical classification of sedimentary environments. *Journal of Sedimentary Petrology* 51:359-365
- Blandford TN, Huyakorn PS. 1991. WHPA: A modular semi-analytical model for the delineation of wellhead protection areas, version 2.0. Washington DC, US Environmental Protection Agency
- Bourg CM, Bertin C. 1993. Biochemical processes during the infiltration of river water into an alluvial aquifer. *Environmental Science and Technology* 27:661-666

- Bouwer H, Maddock T III. 1997. Making sense of the interaction between groundwater and streamflow: lessons from watermasters and adjudicators. *Rivers* 6:19–31
- Brown CJ, Schoonen MAA, Candela JL. 2000. Geochemical modeling of iron, sulfur, oxygen and carbon in a coastal plain aquifer. *Journal of Hydrology* 237:147–168
- Brunke M, Gonser T. 1997. The ecological significance of exchange processes between rivers and groundwater. *Fresh-water Biology* 37:1–33
- Champ DC, Gulens J, Jackson RE. 1979. Oxidation–reduction sequences in groundwater systems. *Canadian Journal of Earth Science* 16:1466–1472
- Chapelle FH, Lovley DR. 1992. Competitive exclusion of sulfate reduction by Fe(III)–reducing bacteria: A mechanism for producing discrete zones of high–iron ground water. *Ground Water* 30:29–36
- Chebotarev II. 1955. Metamorphism of natural waters in the crust of weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 8:1–2, 22–48, 137–170, 198–212
- Dahm CN, Grimm NB, Marmonier P, Valett MH, Vervier P. 1998. Nutrient dynamics at the interface between surface waters and groundwaters. *Freshwater Biology* 40:427–451
- Department of Mineral Resources. 2001. Hydrogeologic map of Phitsanulok, Thailand: Scale 1:100,000. Department of Mineral Resources, Bangkok
- Dousson C, Poitevin G, Ledoux E, Detay M. 1997. River bank filtration: Modeling of the changes in water chemistry with emphasis on nitrogen species. *Journal of Contaminant Hydrology* 25:129–156
- Edmunds WM, Cook JM, Darling WG, Kinniburgh DG, Miles DL, Bath AH, Morgan–Jones M, Andrews JN. 1987. Baseline geochemical conditions in the Chalk aquifer, Berkshire, UK: A basis for groundwater quality management. *Applied Geochemistry* 2:251–274
- Faybishenko BA, Javandel I, Witherspoon PA. 1995. Hydrodynamics of the capture zone of a partially penetrating well in a confined aquifer. *Water Resources Research* 31(4):859–866
- Fogg GE, Kreitler ChW. 1982. Groundwater hydraulics and hydrochemical facies in Eocene aquifers of the East Texas Basin, Report of Investigation No. 127, Bureau of Economic Geology, University of Texas, Austin
- Forster CB, Lachmar TE, Oliver DS. 1997. Comparison of models for delineating wellhead protection areas in confined to semiconfined aquifers in alluvial basins. *Ground Water* 35(4):689–697
- Franz T, Guiguer N. 1990. FLOWPATH, two–dimensional horizontal aquifer simulation model. Waterloo, Ontario: Waterloo Hydrogeologic Inc.
- Freeze RA, Cherry JA. 1979. *Groundwater*, Englewood Cliffs, Prentice Hall
- Freeze RA, Witherspoon PA. 1967. Theoretical analysis of regional groundwater flow, II: Effect of water table configuration and subsurface permeability variations. *Water Resources Research* 3:623–634
- Glynn PD, Plummer LN. 2005. Geochemistry and the understanding of groundwater systems. *Hydrogeology Journal* 13:263–287

- Groffman AR, Crossey LJ. 1999. Transient redox regimes in a shallow alluvial aquifer. *Chemical Geology* 161:415–442
- Harbaugh AW, McDonald MG. 1996. User's documents for MODFLOW–96, an update to the US Geological Survey Modular Finite–Difference Ground–Water Flow Model. US Geological Survey Open File Report 96–485
- Harbaugh, A.W., E.R. Banta, M.C. Hill, and M.G. McDonald. 2000. MODFLOW–2000, the U.S. Geological Survey modular ground–water model: User guide to modularization concepts and the ground–water flow process: USGS Open–File Report 00–92.
- Harvey JW, Bencala KE. 1993. The effect of stream bed topography on surface–subsurface water exchange in mountain catchments. *Water Resources Research* 29:89–98
- Howard Humphreys. 1986. Sukhothai groundwater development project: Environmental isotope studies, Royal Irrigation Department, Bangkok  
<http://www.epa.gov/safewater/consumer/2ndstandards.html>
- Hubbert MK. 1940. The theory of groundwater motion. *Journal of Geology* 48:785–944
- Ingebritsen SE, Sanford WE. 1998. *Groundwater in geologic processes*, Cambridge University Press, New York
- Jacobs LA, von Gunten U, Keil R, Kuslys M. 1988. Geochemical changes along river–groundwater infiltration flow path: Glattfelden, Switzerland. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52:2693–2706
- Javandel I, Doughty C, Tsang CF. 1984. *Groundwater transport: Handbook of mathematical models*, Water resources monograph 10, Washington DC: American Geophysical Union
- Kehew AE. 2001. *Applied chemical hydrogeology*, Prentice Hall, New Jersey
- Kehew AE, Straw WT, Steinmann WK, Barrese PG, Passarella G, Peng WS. 1996. Groundwater quality and flow in a shallow glaciofluvial aquifer impacted by agricultural contamination. *Ground Water* 34:491–500
- Kinzelbach W. 1986. *Groundwater modeling: An introduction with sample programs in BASIC*, Developments in water science 25. Elsevier
- Kinzelbach W, Marburger M, Chiang W–H. 1992. Determining of groundwater catchment areas in two and three spatial dimensions. *Journal of Hydrology* 134:221–246
- Konikow LF, Bredehoeft JD. 1978. Computer model of two–dimensional solute transport and dispersion in groundwater, *Techniques of water resources investigations book 7, chapter c2*. US Geological Survey
- Langmuir D. 1969. Geochemistry of iron in coastal–plain groundwater of the Camden, New Jersey area. USGS Professional Paper 650–C
- Langmuir D. 1997. *Aqueous environmental geochemistry*, Prentice Hall, New Jersey

- Larkin RG, Sharp JM Jr. 1992. On the relationship between river–basin geomorphology, aquifer hydraulics, and groundwater flow direction in alluvial aquifers. *Geological Society of America Bulletin* 104:1608–1620
- Lensing HJ, Vogt M, Herrling B. 1994. Modeling of biologically mediated redox processes in the subsurface. *Journal of Hydrology* 159:125–143
- Lerner DN. 1992. Well catchments and time–of–travel zones in aquifers with recharge. *Water Resources Research* 28(10):2621–2628
- Levy J. 1993. A field and modeling study of Atrazine transport and fate in ground water. PhD dissertation, University of Wisconsin–Madison, 561 p.
- Lovley DR, Goodwin S. 1988. Hydrogen concentrations as an indicator of the predominant terminal electron–accepting reactions in aquatic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52:2993–3003
- Massmann G, Pekdeger A, Merz C. 2004. Redox processes in the Oderbruch polder groundwater flow system in Germany. *Applied Geochemistry* 19:863–886
- Mayboom P. 1966. Unsteady groundwater flow near a willow ring in a hummocky moraine. *Journal of Hydrology* 4:38–62
- Mayboom P. 1967. Mass transfer studies to determine the groundwater regime of permanent lakes in hummocky moraine of western Canada. *Journal of Hydrology* 5:117–142
- Mayboom P, van Everdingen RO, Freeze RA. 1966. Patterns of groundwater flow in seven discharge areas in Saskatchewan and Manitoba. *Geological Survey of Canada Bulletin* 147
- McDonald MG, AW Harbaugh. 1988. A Modular Three–Dimensional Finite–Difference Ground–Water Flow Model. *Techniques of Water–Resources Investigations* 06–A1, Denver: US Geological Survey
- Mulligan AE, Ahlfeld DP. 1999. Advective control of groundwater contaminant plumes: Model development and comparison to hydraulic control. *Water Resources Research* 35(8):2285–2294
- National Research Council. 2004. Groundwater fluxes across interfaces, Committee on Hydrologic Science, The National Academies Press, Washington DC
- Nelson RW. 1978. Evaluating the environmental consequences of groundwater contamination, Parts 1–4. *Water Resources Research* 14:409–450
- Newsom JM, Wilson JL. 1988. Flow of groundwater to a well near a stream–effect of ambient groundwater flow direction. *Ground Water* 26:703–711
- Oberlander PL, Nelson RW. 1984. An idealized groundwater flow and chemical transport model (S–PATHS). *Ground Water* 22:441–449
- Pollock DW. 1988. Semianalytical computation of path lines for finite–difference models. *Ground Water* 26:743–750

- Pollock DW. 1989. Documentation of computer programs to complete and display pathlines using results from the US Geological Survey modular three-dimensional finite-difference groundwater model, open file report 89-381. US Geological Survey
- Pollock DW. 1994. User's guide for MODPATH/MODPATH-PLOT, version 3: A particle tracking post-processing package for MODLFOW, the US Geological Survey Finite-Difference Ground-Water Flow Model. US Geological Open File Report 94-464
- Prickett TA, Naymik TG, Lonquist CG. 1981. A "Random-Walk" solute transport model for selected groundwater quality evaluations, bulletin 65. Illinois State Water Survey
- Rose S, Long A. 1988. Monitoring dissolved oxygen in groundwater: Some basic considerations. *Groundwater Monitoring Review* 16:15-20
- Sanford RF. 1994. A quantitative model of groundwater flow during formation of tabular sandstone uranium deposits. *Economic Geology* 89:341-360
- Schafer DC. 1996. Determining 3D capture zones in homogeneous, anisotropic aquifers. *Ground Water* 34(4):628-639
- Schafer-Perini A, Wilson JL. 1991. Efficient and accurate front tracking for two-dimensional groundwater flow models. *Water Resources Research* 27(7):1471-1485
- Shafer JM. 1987. Reverse pathline calculation of time related capture zones in nonuniform flow. *Ground Water* 25:283-289
- Shafer JM. 1990. GWPATH, version 4. Champaign, Illinois: JM Shafer
- Sophocleous MA. 1991. Stream-floodwave propagation through the Great Bend alluvial aquifer, Kansas: Field measurements and numerical simulations. *Journal of Hydrology* 124:207-228
- Sophocleous MA. 2002. Interactions between groundwater and surface water: The state of the science. *Hydrogeology Journal* 10:52-67
- Sophocleous MA, Townsend MA, Vogler LD, McClain TJ, Marks ET, Coble GR. 1988. Experimental studies in stream-aquifer interaction along the Arkansas River in central Kansas: Field testing and analysis. *Journal of Hydrology* 98:249-273
- Stanley EH, Jones JB. 2000. Surface-subsurface interactions: past, present, and future. In: Jones JB, Mulholland PJ (eds) *Streams and ground waters*. Academic Press, San Diego:405-417
- Starr RC, Gilham RW. 1989. Denitrification and organic carbon availability in two aquifers. *Ground Water* 31:934-947
- Stephens DB. 1996. *Vadose zone hydrology*, CRC Press-Lewis Publishers, Boca Raton
- Steward DR. 1999. Three-dimensional analysis of the capture of contaminated leachate by fully penetrating, partially penetrating, and horizontal wells. *Water Resources Research* 35(2):461-468
- Stuyfzand PJ. 1989. Hydrology and water quality aspects of rhine bank groundwater in The Netherlands. *Journal of Hydrology* 106:341-363

- Stuyfzand PJ. 1999. Patterns in groundwater chemistry resulting from groundwater flow. *Hydrogeology Journal* 7:15–27
- Thorstenson DC, Fisher DW, Croft MG. 1979. The geochemistry of the Fox Hills–Basal Hell Creek Aquifer in Southwestern North Dakota and Northwestern South Dakota. *Water Resources Research* 15:1479–1498
- Tiedeman C, Gorelick SM. 1993. Analysis of uncertainty in optimal groundwater contaminant capture design. *Water Resources Research* 29(7):2139–2154
- Tóth J. 1962. A theory of groundwater motion in small drainage basins in central Alberta, Canada. *Journal of Geophysical Research* 67:4375–4387
- Tóth J. 1963. A theoretical analysis of groundwater flow in small drainage basins. *Journal of Geophysical Research* 68:4795–4812
- Tóth J. 1970. A conceptual model of the groundwater regime and the hydrogeologic environment. *Journal of Hydrology* 10:164–176
- Tóth J. 1999. Groundwater as a geologic agent: An overview of the causes, processes, and manifestations. *Hydrogeology Journal* 7:1–14
- US Environmental Protection Agency. 1992. Secondary drinking water regulations: Guidance for nuisance chemicals, EPA 810/K–92–001,
- Volker A. 1961. Source of brackish groundwater in Pleistocene formations beneath the Dutch polderland. *Economic Geology* 56:1045–1057
- von Gunten U, Kull TP. 1986. Infiltration of inorganic compounds from the Glatt River, Switzerland, into a groundwater aquifer. *Water, Air and Soil Pollution* 29:333–346
- Voss CI. 2005. The future of hydrogeology. *Hydrogeology Journal* 13:1–6
- Wallick EI. 1981. Chemical evolution of groundwater in a drainage basin of Holocene age, east–central Alberta, Canada. *Journal of Hydrology* 54:245–283
- Williams RE. 1970. Groundwater flow systems and accumulation of evaporate minerals. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 54:1290–1295
- Winograd IJ, Robertson FN. 1982. Deep oxygenated groundwater: Anomaly or common occurrence. *Science* 216:1227–1230
- Winter TC. 1976. Numerical simulation analysis of the interaction of lakes and ground water. *US Geological Survey Professional Paper* 1001
- Winter TC. 1983. The interaction of lakes with variably saturated porous media. *Water Resources Research* 19:1203–1218
- Winter TC. 1995. Recent advances in understanding the interaction of groundwater and surface water. *Review in Geophysics Supplementary*:985–994
- Winter TC. 1999. Relation of streams, lakes, and wetlands to groundwater flow systems. *Hydrogeology Journal* 7:28–45

- Winter TC, Harvey JW, Franke OL, Alley WM. 1999. Groundwater and surface water: A single resource. US Geological Survey Circular 1139
- Woessner WW. 2000. Stream and fluvial plain groundwater interactions: rescaling hydrogeologic thought. *Ground Water* 38:423–429
- Wondzell SM, Swanson FJ. 1996. Seasonal and storm flow dynamics of the hyporheic zone of a 4th order mountain stream: I. Hydrological processes. *Journal of North American Benthological Society* 15:3–19
- Wongsawat S, Dhanesvanich O. 1983. Hydrogeological map of Thailand: Scale 1:1,000,000. Department of Mineral Resources, Bangkok
- Zheng C. 1989. PATH3D. Rockville, Maryland: SS Papadopulos & Associates
- Zheng C, Anderson MP, Bradbury KR. 1989. Effectiveness of hydraulic methods for controlling groundwater pollution. In Abriola LM (ed.) *Groundwater Contamination*, IAHS Publication No. 185:173–179
- Zheng C, Bennett GD. 2002. *Applied Contaminant Transport Modeling: Theory and Practice*. 2nd Edition, New York: John Wiley & Sons
- Zlotnik VA. 1997. Effects of anisotropy on the capture zone of a partially penetrating well. *Ground Water* 35(5):842–847

## List of Figure Captions

Fig. 1. Study area and well locations in Phitsanulok, Thailand.

Fig. 2. Geologic cross-section.

Fig. 3. Flownets of groundwater flow.

Fig. 4. Finite-difference model grid and boundary conditions.

Fig. 5. Comparison of simulated with observed heads at monitoring wells during four major groundwater-flow patterns.

Fig. 6. Comparison of simulated with observed potentiometric surface of layer 3.

Observed data were obtained from Promma et al. (2006). The groundwater flow regime consists of (a) uniform flow from Nan River to Yom River, (b) recharge from both rivers into the aquifer, (c) uniform flow from Yom River to Nan River, and (d) discharge from mounds to rivers.

Fig. 7. Comparison of seasonal fluctuation of simulated with observed weekly groundwater levels. Observed data were obtained from Promma et al. (2006).

Fig. 8. Plan view of pathlines A to J in (a) layer 1, (b) layer 2, (c) layer 3 and (d) layer 4. Numbers at star indicate travel time to that point in days.

Fig. 9. Cross-sectional view of pathlines A to J in (a) layer 1, (b) layer 2, (c) layer 3 and (d) layer 4. Numbers at star indicate travel time to that point in days.

Fig. 10. Contours of simulated travel time from the river in (a) layer 1, (b) layer 2, (c) layer 3 and (d) layer 4.

Table 1. Model design

Criteria	Design/Selection
Software used	Groundwater Vistas (v.3 student version: MODFLOW2000)
Aquifer type	Confined
Domain x-axis	Maximum 50 columns x 200 m
Domain y-axis	Maximum 50 rows x 200 m
Domain z-axis	1 layer x Varied thickness (13–21 m)
Time	Steady state (4 scenarios)
Boundary Conditions	Source: constant head Sink: constant head
Initial Conditions	Hydraulic head = 40 m in all active cells
K	Heterogeneous (98.7– m/day)
n	0.3
Recharge rate	Initial value = 0.000003 m/day; trial and error
Calibration targets	(1) 10 wells; $RMS \leq 0.1$ m; Convergence criterion 0.001 m (2) Matched flow pattern

Table 2. Design of a particle-tracking model

Criteria	Design/Selection
Software used	Groundwater Vistas (v.3 student version: PATH3D)
Domain x-axis	Same as flow model
Domain y-axis	Same as flow model
Domain z-axis	Same as flow model
Time	Steady state (4 scenarios)
Boundary Conditions	Depending on each scenario
Initial Conditions	$C_0 = 0$
Calibration targets	(1) 10 wells; $RMS \leq 0.1$ m (2) Matched anomaly pattern

Fig. 1

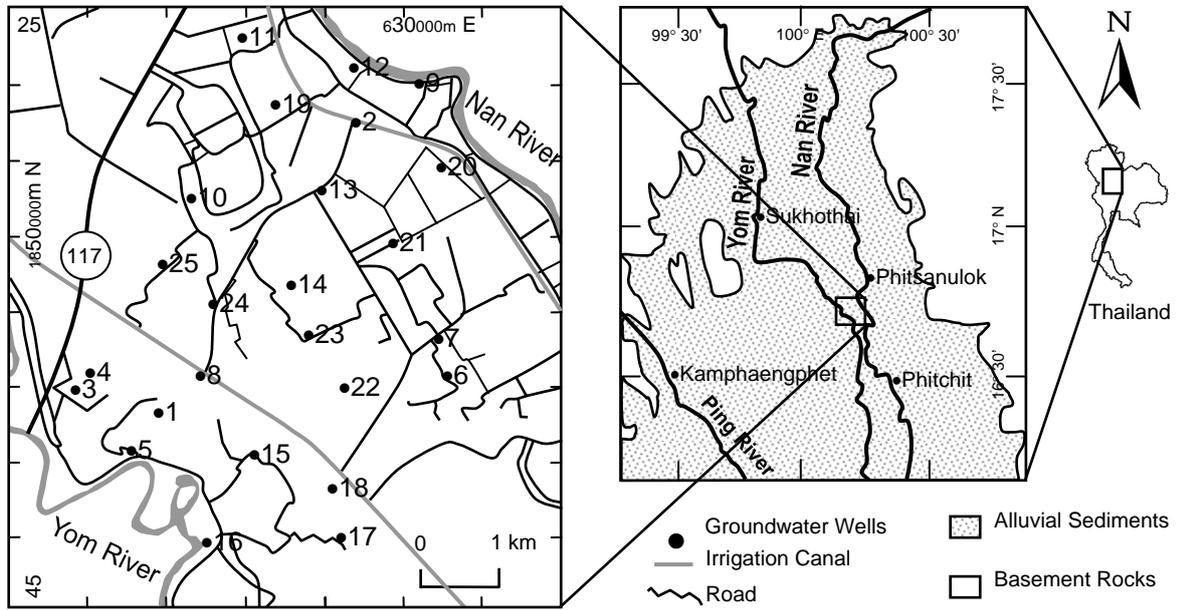


Fig. 2

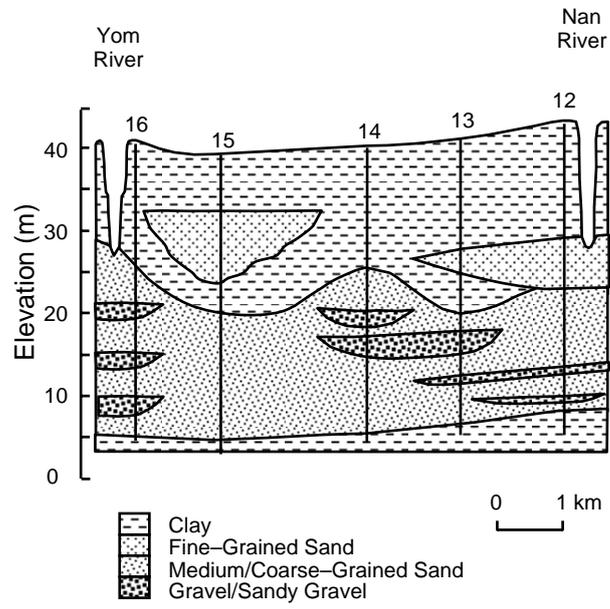


Fig. 3

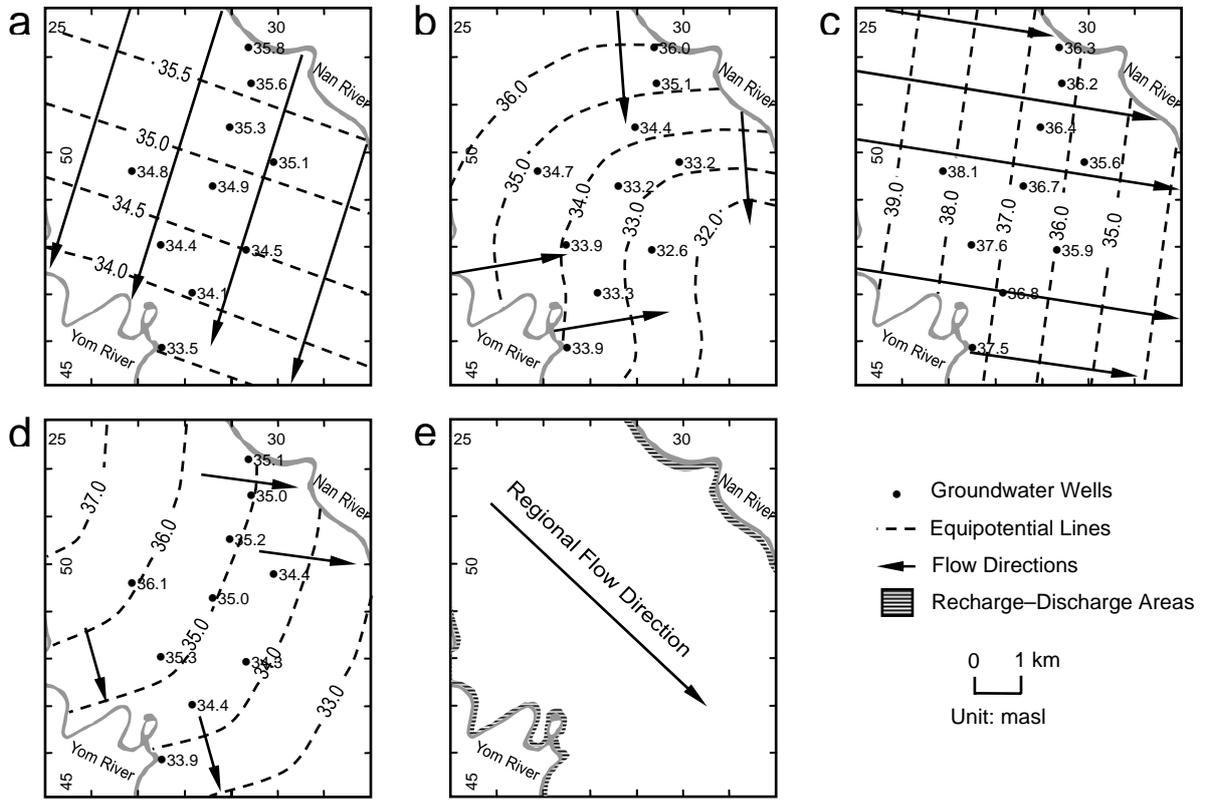


Fig. 4



# **Groundwater and Surface–Water Interactions: A Review of Hydrogeology and Geochemistry**

KITCHAKARN PROMMA<sup>1</sup>, CHUNMIAO ZHENG<sup>2</sup>, AND PONGPOR ASNACHINDA<sup>3</sup>

*<sup>1</sup>Department of Natural Resources and Environment, Naresuan University, Phitsanulok*

*65000 Thailand*

telephone: 66–55–962732

fax: 66–55–962750

e mail: kitpromma@yahoo.com

*<sup>2</sup>Department of Geological Sciences, University of Alabama, Tuscaloosa, Alabama*

*35487 USA*

telephone: 205–3480579

fax: 205–3480818

e mail: czheng@ua.edu

*<sup>3</sup>Department of Geological Sciences, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200*

*Thailand*

telephone: 66–53–892267

fax: 66–53–892261

e mail: scgli012@chiangmai.ac.th

## Introduction

Over the past 20 years, the understanding of hydrogeochemical processes in groundwater and surface–water interactions has increased greatly. The literature on the interpretation of geochemical processes in groundwater by using chemical/isotopic data and simulations of hypothetical reactions is considerable (Glynn and Plummer, 2005). Geochemists have evaluated redox reactions and the partial equilibrium concept in aquifers in which chemical evolution is driven by one or more concurrent irreversible reactions. Carbonates, primary silicates, clays and sulfide minerals, ion exchange, and organic carbon reactions play important roles in driving chemical evolution in these systems. Hydrogeochemists have also addressed important environmental issues, such as arsenic contamination, nutrient and trace element transformations, the origins of acid–mine drainage water, and geomicrobiological reactions in the subsurface that affect reaction rates, redox processes, and freshwater aquifer storage and recovery.

Pioneering works on hydrogeochemistry include Palissy (1580), Palmer (1911), Renick (1924), Piper (1944), and Hem (1959, 1992) (Back and Herman, 1997; Narasimhan, 2005). Landmarked advances include the hydrochemical facies concept, the application of thermodynamic equilibrium principles, the understanding of redox reactions and groundwater dating (Glynn and Plummer, 2005). The geochemistry of groundwater is well described by Appelo and Postma (1993), Chapelle (1993), Drever (1997), Hem (1959, 1992), Hitchon et al. (1999), Langmuir (1997), Nordstrom and Munoz (1994), and Stumm and Morgan (1996).

## Hydrochemical Facies

Hydrochemical data are useful in determining a source of groundwater recharge and related groundwater flow direction.

Back (1960, 1966) first defined the hydrochemical facies concept by explaining observations of hydrochemical patterns as a function of groundwater flow. The hydrochemical patterns affect regional variations of groundwater composition. The sequence of hydrochemical patterns along the groundwater flowpath is called chemical evolution, which was reported by Cederstrom (1946), Foster (1950), Chebotarev (1955), Garmonov (1958), Kamensky (1958), White et al. (1963), among others. The concept

involves regional flow to allow sufficient time and exposure between groundwater and minerals to react. Local flow thus rarely show the chemical evolution.

Concentrations of dissolved constituents in groundwater can vary spatially and temporally along a groundwater flow path as a result of hydrogeochemical reactions during the groundwater movement. In this case, hydrochemical facies or zones are align parallel to the groundwater flow direction. Chemical evolution is a description of the changes in hydrochemical facies from recharge to discharge areas along the groundwater flow path. The study of hydrogeochemistry related to groundwater and surface water interaction requires understanding of the aqueous reactivity, aquifer materials, and recharge characteristics.

Hydrochemical facies observed in groundwater can be related to:

1. heterogeneities in either reactive mineral abundances or in hydrologic properties,
2. mapping hydrochemical facies and zones can help indicate the regional groundwater flow directions.

Differences between regional flow directions deduced from hydrochemical patterns and those indicated by a modern (predevelopment) potentiometric surface can indicate changes in hydraulic conditions (e.g. recharge rate) on a shorter, more recent time scale than those responsible for hydrochemical observations (Plummer et al. 2004a, 2004b, 2004c; Sanford et al. 2004a, 2004b).

## **Modeling of Oxidation–Reduction Processes**

The thermodynamic equilibrium theory helps assess departures from equilibrium and calculate a sequence of redox reactions. Oxidation–reduction (redox) processes in groundwater involve irreversible nonequilibrium reactions and subsequent changes in the oxidation states of elements. Early development of speciation models did not account for the different oxidation states. This development was based on the electrochemical theory proposed by metallurgists (Pourbaix, 1949). Later, the pH and redox conditions were used to characterize dominant aqueous species, mineral reactions and stabilities (Krumbein and Garrels, 1952; Baas–Becking et al., 1960; Garrels and Christ, 1965; Silliman, 1967). Historical development about the application of redox processes in hydrogeochemistry was reviewed by Thorstenson (1984) and Hostettler (1984).

Most redox reactions are inequilibrium and the assessment of redox states in natural groundwater is difficult (Morris and Stumm, 1967; Baedecker and Back, 1979; Champ et al., 1979; Thorstenson et al., 1979; Thorstenson, 1984; Runnells and Lindberg, 1990; Stumm and Morgan, 1996). Berner (1981) and Stumm and Morgan (1996) best described the sequence of redox reactions in natural aqueous environments.

The first speciation model for redox reactions is called the PATHI model (Helgeson, 1968; Helgeson et al., 1970). Later, D.C. Thorstenson extended the geochemical reaction modeling from simple inorganic hydrogeochemical reactions to complex redox processes by using electron conservation convention (Parkhurst et al., 1980, 1982; Plummer et al., 1983). This concept was also used in PHREEQE (Parkhurst et al., 1980), BALANCE (Parkhurst et al., 1982), and NETPATH (Plummer et al., 1994). Next, the computing capacity was increased and the O–H mass–balance relations was applied in EQ3/6 (Wolery, 1979; Wolery et al., 1990), PHREEQC, and PHREEQCI (Parkhurst, 1995; Parkhurst and Appelo, 1999; Charlton et al., 1997; Charlton and Parkhurst, 2002).

## **Groundwater Dating**

Advances in the measurement at low concentrations of chemical and isotopic tracers lead to increasing estimates of groundwater ages, which are called groundwater dating. The groundwater dating has proven useful in extracting information on rates of geochemical and microbiological processes in aquifers. Therefore, a future research for this study is to conduct an isotope study of groundwater to confirm the groundwater age, the travel time between the point of recharge from rivers and the point of sampling (Glynn and Plummer, 2005), in this dynamic groundwater system.

Typically, multiple tracers are used in estimating ground–water ages because of uncertainties in the available techniques, flow and transport complexities, and difficulties in obtaining representative data. A number of papers review the advantages and limitations of geochemical dating techniques in more detail than can be afforded here (Davis and Bentley 1982; Fontes 1983; Moser and Rauert 1983; Evans 1983; Florkowski and Rozanski 1986; Frhlich 1990; Plummer et al. 1993; Lehmann et al. 1993; Małozzewski and Zuber 1996; Cook and Solomon 1997; Kipfer et al. 2002). The subject of dating of

“young” ground water is covered in Cook and Herczeg (2000), Plummer (2005), and in the “IAEA Guidebook on the Use of Chlorofluorocarbons in Hydrology” (IAEA 2005).

Two conceptually different approaches are available to date ground water. The first approach involves the measurement of a “clock;” that is, the measurement of the concentration of an element or isotope having known (or assumed) initial concentration inputs, and a known rate of growth or decay in the ground–water environment. The second approach makes use of the known history of a time–dependent environmental “signal” in the water and/ or in the solutes that recharge a ground–water system.

### **Numerical Modeling of Geochemical Processes**

According to Glynn and Plummer (2005), numerical models for quantitatively interpreting hydrogeochemical processes or chemical evolution in groundwater have been developed in the past 35 years. There are two approaches including inverse and forward. The inverse modeling uses mass balances to chemical/isotopic composition of groundwater to calculate transferred mass of minerals and gases. Inverse hydrogeochemical models include BALANCE (Parkhurst et al., 1982), NETPATH (Plummer et al., 1994), PHREEQC (Parkhurst, 1995; Parkhurst and Appelo, 1999), PHREEQCI (Charlton et al., 1997; Charlton and Parkhurst, 2002) and SPREADBAL (Bowser and Jones, 2002). On the other hand, the forward modeling simulates results of assumed geochemical/isotopic reactions, both aqueous speciation and mass–transfer reactions, by setting initial conditions and a set of reactions and by using thermodynamic database. Forward hydrogeochemical models include PATHI (Helgeson, 1968; Helgeson et al., 1969, 1970), EQ3/6 (Wolery, 1979; Wolery et al., 1990), PHREEQE (Parkhurst et al., 1980), PHREEQCI (Charlton et al., 1997; Charlton and Parkhurst, 2002), and PFAST (Thorstenson and Parkhurst, 2002, 2004).

Inverse hydrogeochemical modeling is used to describe the observed chemical/isotopic characteristics of groundwater (Plummer et al., 1983; Plummer, 1985). The required data are initial and final compositions of groundwater. The inverse model simulates chemical evolution from the initial to final conditions. The flowpath needs not be specified although the selection of initial and final compositions of groundwater from the specific flowpath is significant in determining reaction rates or groundwater velocities. A complete list of reactions for the suspected chemical evolution is needed. Reasonable

guesses about what minerals and gases might be dissolving, precipitating, or exsolving need to be made. Aqueous speciation modeling helps eliminate thermodynamically impossible reactions. Reaction kinetics is needed to determine the possibility of occurrence and evolutionary duration. Results can sometimes show that there exists no chemical evolution. The inability to identify an acceptable reaction model indicates inadequate data, invalid conceptualization of the hydrogeochemical system, and inappropriate assumption of hypothetical reactions.

Forward hydrogeochemical modeling simulates both chemical and isotopic evolution in groundwater flow system (Charlton and Parkhurst, 2002; Thorstenson and Parkhurst 2002, 2004). It can be used with flow and contaminant transport models. The increased improvement in forward modeling has outpaced that in thermodynamic/kinetic databases, which are still needed to quantify and predict reactions (Glynn and Plummer, 2005).

Hydrogeochemical models have limitations. Thermodynamic databases contain few organic species (Nordstrom, 2004). Without appropriate databases, the capability of forward modeling is limited. Moreover, most speciation models mainly simulate equilibrium thermodynamics, which is not always the case for redox species, strong aqueous complexes, and polymerized species (Glynn and Plummer, 2005). Also, the kinetics of these reactions can be slow and often depends on microbial catalysis.

Geochemical/reactive transport models, which couple of flow, contaminant transport, and hydrogeochemical models, remain incomplete (Glynn and Plummer, 2005). The current development still has problems of convergence, numerical oscillations, and numerical dispersion. Also, the concepts of flow and contaminant transport models involve large scale whereas the hydrogeochemical models focus on the molecular scale. This leads to conceptual problems and uncertainties for the application of geochemical/reactive transport models. Computer processing time and memory are another problematic issue. Reviews on hydrogeochemical modeling of groundwater are described by Plummer et al. (1983), Plummer (1985), Plummer (1992), Parkhurst and Plummer (1993), Bethke (1996), Glynn and Brown (1996), Parkhurst (1997), Nordstrom (2004), and Konikow and Glynn (2005, in press).

Construction of hydrogeochemical modeling begins with putting all available data within a conceptual framework. The user then confronts the available observations with

his/her intuition/experience and a-priori understanding of the system. Knowledge/assumptions concerning reaction thermodynamics and kinetics, mineral forms, geology, and hydrology are also essential. By itself, constructing a model should: (1) result in improved understanding of the chemical and isotopic reactions responsible for the observed evolution of the waters; (2) help refine/correct hydrological understanding of the system, and, most importantly; (3) help assess the nature of remaining uncertainties in the constructed conceptual framework.

The construction of an initially simple model is highly advisable. The number and complexity of processes considered should be increased gradually as the model is refined, to the extent needed to understand or explain available observations, or, stretching the use of the model further, to the extent needed to make simple testable predictions. The user must at some point decide when sufficient adjustments have been made to the representation of parameters and processes, and when the constructed model is adequate for its intended purpose. Alternatively, the user may reject the model as inadequate, and may need to construct an entirely different model and/or seek new data or information. In many respects, geochemical modeling is a process of elimination of hypothetical reaction models, within a given set of uncertainties relating to the input data, the thermodynamic data, and available system knowledge (Plummer et al. 1983). Forward geochemical modeling requires a valid initial conceptualization of the system that includes representative reaction possibilities and is consistent with geochemical intuition. A forward model that does not predict a geochemically reasonable result, or that does not agree with the limited observations that might be available, can be eliminated. In inverse geochemical modeling, multiple reactants and products are considered and reaction sets that are inconsistent with available observations are eliminated. In both types of modeling, the available observations are usually not sufficient to eliminate all the reaction possibilities.

As is true for practically any type of modeling effort, modeling designed primarily to explain the available data, such as inverse geochemical modeling, or inverse flow modeling, should be conducted preferably before predictive or "forward" modeling is conducted (such as geochemical transport modeling). Inverse geochemical modeling is best used early in the data-acquisition process because it forces the user to evaluate the nature and extent of knowledge gaps and uncertainties. Inverse geochemical modeling

can be used to guide the field–data acquisition process, and can also be used to help construct “forward” geochemical models (Glynn and Brown 1996). Depending on the questions being addressed, inverse geochemical modeling may be all that is needed in a particular investigation.

Views on the application and use of “forward” numerical models differ amongst scientists and engineers. Some strive to construct numerical models that are as “realistic,” and suitably complex as possible; they use the constructed models, after a “validation” exercise, to make predictions on the future state of a system. Other scientists consider that a model is, by definition, a much simplified construct of assumptions that is meant to help understand some facet(s) of reality; they see models merely as tools that provide some understanding of possible system behavior, and they use sensitivity analyses (multiple model runs with varying parameters, boundary and/or initial conditions) to increase their quantitative understanding of process interactions and of the assumption construct. The validity of each approach depends to some extent on the type of modeling that is conducted, and on what predictions are sought. Nevertheless, the present authors tend to consider models as tools that should be used primarily to increase system understanding rather than to make predictions, and the discussion in this paper relates to their view. Konikow and Bredehoeft (1992), Nordstrom (1994, 2004), Oreskes et al. (1994), Oreskes (2000) and Konikow and Glynn (2005, in press) discuss some of the differing views relating to the philosophy of applying and testing ground–water flow and geochemical models.

Ground–water systems typically have less geochemical and hydrogeologic information known about them than may be desirable for predictive modeling of geochemical transport. Detailed hydrogeologic and geochemical studies often are too expensive to consider, particularly on large aquifer systems. The lack of chemical and hydrological data means that investigators should try to use, as efficiently as possible, all tools and knowledge available. A combination of inverse and forward modeling of ground–water flow and transport, and inverse and forward geochemical modeling, may often provide substantial knowledge gains, and at a minimum can be used to identify the most critical data needed to gain a better understanding of the ground–water system. In general, modeling (hydrological/geochemical; inverse or forward) should be conducted as part of a continuous iterative cycle, helping guide data acquisition, helping interpret the

data obtained, and helping provide an integrated understanding of the ground-water system, to a desired (or financially feasible) level of detail.

### **Speciation Modeling**

In the early 1960s, geochemists applied to the speciation of natural waters the fundamental principles of thermodynamic equilibrium first established by Gibbs (1876, 1878). Garrels and Thompson (1962) developed the first ion-association model applicable to natural waters. According to Nordstrom et al. (1979), pioneering models include PATHI (Helgeson, 1968; Helgeson et al., 1969, 1970) and WATEQ (Truesdell and Jones 1974).

Additionally, theoretical development and parameterization of the Specific Interaction Model for electrolyte solutions and their mixtures by K.S. Pitzer and colleagues, and the extensions made to natural waters by C.E. Harvie, N. Moller, J.H. Weare and others (e.g. Harvie et al. 1984), allowed the speciation of many highly saline natural waters (Pitzer 1991, 1994). Numerical simulations of aqueous solutions and their reactions with other solid, gas, and fluid phases continues to be refined and extended through the measurement of additional thermodynamic data and improved theoretical descriptions of reactive processes (sorption, solid-solutions, kinetics of heterogeneous reactions, organic reactions, extensions to high temperature, pressure, and ionic strength).

Application of speciation models to low-temperature groundwater environments has led to several important principles/observations. Reactions among aqueous species that occur within the same oxidation state of the elements involved (e.g.  $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ ;  $\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-$ ) are rapid and equilibrium can be assumed. In contrast, equilibrium is usually not attained between aqueous species with differing oxidation states (e.g.  $\text{SO}_4^{2-}/\text{HS}^-$ ;  $\text{HCO}_3^-/\text{CH}_4$ ;  $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$ ). A small number of minerals, usually of relatively high solubility, appear to behave reversibly in natural systems (e.g. calcite, gypsum, halite, fluorite); most other minerals do not react to equilibrium but can still have an important effect on natural-water chemistry (plagioclase, biotite, and other primary silicates). Metastable minerals tend to approach equilibrium more easily than their more stable polymorphs (Steeffel and Van Cappellen 1990; amorphous ferric hydroxide instead of hematite). Some weathering products of primary silicates (e.g. kaolinite and gibbsite) tend to react to equilibrium, but kinetic processes are important in the formation of complex siliceous clay minerals such as smectites (Jones and Bowser 1978; Eberl et al. 1990;

White and Brantley 1995; Drever 1997; Bowser and Jones 2002; Kim et al. 2004). Thermodynamic equilibrium can be defined as a reactive steadystate (microscopic reversibility) between an aqueous phase and a bulk solid phase. As the ability to observe mineral surfaces improved, it was recognized that on laboratory time scales, interfacial reactions that occurred only involved a few atomic layers of the bulk solid (Walton 1967; Buddemeier et al. 1972; Mozeto et al. 1984; Garnier 1985; Plummer et al. 1992).

Ground–water systems were recognized early on as partial equilibrium systems (Korzhinskii 1936; Helgeson 1968); that is, where some reactions respond reversibly while driven by one or more irreversible reactions (e.g. oxidation of organic carbon driving sulfate reduction, and/or carbonate mineral reactions; dissolution of anhydrite driving dedolomitization; dissolution of primary silicates driving the formation of clays and cementation with calcite and silica). These reactions are important in understanding geochemical evolution of ground–water systems, and can affect the hydrologic properties of aquifer systems. Some natural waters that appear to be at or near equilibrium with a given mineral phase, according to speciation calculations, may in fact be undergoing significant dissolution/precipitation of the mineral as a result of other irreversible reactions.

PHREEQC (Parkhurst and Appelo 1999) in AquaChem version 4.0 (Waterloo Hydrogeologic Inc 2003) was used to study speciation of the groundwater. PHREEQC calculates equilibrium activities of chemical species in solution and saturation indices of solid phases in equilibrium with the groundwater. The Saturation Index (SI) of a selected mineral phase is the degree of saturation, which was used as a means to determine if certain minerals have a tendency to dissolve into or precipitate out of the groundwater in order to reach equilibrium. It is calculated as follows:

$$SI = \log(IAP/KT) \quad (1)$$

where IAP = the ion activity product for the given material, KT = the reaction constant at the given temperature

If  $SI > 0$ , then the solution is super–saturated with respect to the mineral phase, and precipitation will be likely. If  $SI < 0$ , then the solution is below saturation of the specified mineral phase and dissolution will be expected. If  $SI = 0$ , then the solution is in equilibrium with the specified mineral phase.

MODPATH is written primarily in standard Fortran 77 and can be compiled with any standard Fortran 90 compiler. The MODPATH package has been widely applied to

MODFLOW-based groundwater flow simulation studies. It is useful as a visualization tool to help understand flow patterns in simulated groundwater flow systems. It also has been widely used to delineate sources of water to discharge sites and aquifers in systems simulated with MODFLOW. MODPATH has a number of limitations, which are related to (1) underlying assumptions in the particle tracking scheme, (2) discretization effects, and (3) uncertainty in parameters and boundary conditions.

MT3DMS is a numerical contaminant-transport model that consists of a comprehensive set of options and capabilities for simulating advection, hydrodynamic dispersion, and chemical reactions of contaminants in groundwater (Zheng and Wang 1999). MT3DMS stands for the Modular 3-Dimensional Transport model with Multi-Species structure. It was originally developed at SS Papadopoulos & Associates Inc, and documented later for the Robert S. Kerr Environmental Research Laboratory of the US Environmental Protection Agency (Zheng 1990; Zheng and Bennett 2002). MT3DMS can be linked to MODFLOW-2000 using the LMT6 package (Zheng et al. 2001). The MT3DMS code and its predecessor have been used in many studies of contaminant transport and remediation (Johnson et al. 1994; Poeter and McKenna 1995; Hahn 1996; Hyndman and Gorelick 1996; Huang and Mayer 1997; Lessoff and Konikow 1997; Wang and Zheng 1997; Eggleston and Rojstaczer 1998; Loague et al. 1998; Sawyer and Lieuallen-Dulam 1998; Zhan and McKay 1998; Zheng and Jiao 1998; Aly and Peralta 1999a, b; Katz and Gvirtzman 1999; Lu et al. 1999; Holder et al. 2000; Hyndman et al. 2000; and Woessner 2000).

PHREEQC is a numerical hydrogeochemical model based on an ion-association aqueous model (Parkhurst and Appelo 1999). It is capable of (1) calculating activities and saturation states for a given groundwater analysis, (2) calculating how water composition changes in response to reactions or a change in temperature, and (3) testing a concept or a suite of reactions for a hydrogeochemical hypothesis (Plummer et al. 1988; Plummer et al. 1991; Plummer et al. 1994; Charlton et al. 1997). The hydrogeochemical model is developed from space-rocket science and has been used in many case studies (Smith and Missen 1982; Parkhurst and Plummer 1993; Appelo and Postma 1993; Bethke 1996). It prevents errors or violations of basic chemical laws. The mass action and mass balance relationship gives a set of non-linear equations for which a solution can be

obtained using Newton–Raphson iteration. The hydrogeochemical models have been used to study the evolution of water quality as influenced by:

- Silicate weathering (Helgeson et al. 1970; Lichtner 1985)
- Carbonate reactions (Plummer et al. 1983)
- Effects of acidification and buffering reactions (Cosby et al. 1985)
- Ore deposition and leaching of mine tailings (Garven and Freeze 1984; Liu and Narasimhan 1989)
- Cation exchange with salt–water intrusion (Appelo and Willemsen 1987; Appelo et al. 1990)
- Complexation of heavy metals and sorption (Felmy et al. 1984)
- Denitrification (Postma et al. 1991).

The PHREEQC code and its predecessor have been used in many studies (Parkhurst et al. 1980; Appelo and Willemsen 1987; Mirecki and Parks 1993; Nordstrom 1996; Alpers and Nordstrom 1999; Gimeno Serrano et al. 2000; Nordstrom 2000; Welch et al. 2000).

AquaChem is another software package that interacts users with PHREEQC (Waterloo Hydrogeologic Inc 2003). It is developed for graphical display and numerical analysis and modeling of water quality data. AquaChem's data analysis capabilities include unit conversions, charge balances, sample comparison and mixing, statistical summaries, trend analysis, and relevant plotting to represent the chemical characteristics of water quality data, among others.

The plot types available in AquaChem include:

- Correlation plots: X–Y Scatter, Ludwig–Langelier, and Wilcox
- Summary plots: Box and Whisker, Frequency Histogram, and Schoeller
- Trilinear plots: Piper, Durov, Ternary, and Giggenbach
- Time–Seriesplot
- Geothermometer plot
- Sample plots: Radial, Stiff, and Pie
- Thematic Map plots: Bubble, Pie, Radial and Stiff plots at sample locations

Each of these plots provides a unique interpretation of the many complex interactions between the groundwater and aquifer materials, and identifies important data

trends and groupings. AquaChem also has a link to PHREEQC for calculating equilibrium concentrations (or activities) of chemical species in solution and saturation indices of solid phases in equilibrium with a solution.

## Hydrogeochemistry of Iron

High concentrations of dissolved  $\text{Fe}^{2+}$  in groundwater are described in terms of equilibrium thermodynamics and microbial-involved redox reactions. The main sources of  $\text{Fe}^{2+}$  in groundwater are (1) the dissolution products of iron-bearing minerals, (2) the reduction of Fe(III) oxyhydroxides in sediments, and (3) the oxidation of Fe(III) by microorganisms (Chapelle and Lovley 1992; Appelo and Postma 1993; Chapelle 1993). Prior to 1985, most hydrogeochemists considered Fe(III) reduction to be an abiotic reaction initiated by reducing conditions (Lovley et al. 1991). Under anaerobic conditions with decreasing redox potential, thermodynamics analysis indicates that the iron occurs as Fe(III) oxyhydroxides, carbonate siderite, and ferrous sulfides (Back and Barnes 1965; Langmuir 1969; Langmuir 1997).

### Iron Transport in Groundwater

The iron is mobile in vadose and groundwater zones under specific conditions (Langmuir 1997). In oxidized groundwater, dissolved iron is mobile below about pH 3 to 4 as  $\text{Fe}^{3+}$  and Fe(III) inorganic complexes. Fe(III) is also mobile in many soils and groundwaters as ferric-organic (humic-fulvic) complexes up to pH 5 to 6 and as colloidal ferric oxyhydroxides between about pH 3 to 8. Under reducing conditions, the iron is soluble and mobile as  $\text{Fe}^{2+}$  below about pH 7 to 8. It usually occurs as uncomplexed  $\text{Fe}^{2+}$  ion. However, when sulfur is present and sulfate reduction is dominant,  $\text{Fe}^{2+}$  precipitates as sulfides. Therefore, the high-iron groundwater reflects the reduction of poorly soluble Fe(III) oxyhydroxides to the highly soluble ferrous state. High-iron groundwater develops only if there is little or no sulfate reduction in the aquifer because the sulfide generation tends to precipitate  $\text{Fe}^{2+}$  as iron sulfides (Berner 1969). The sulfate reduction is observed if Fe(III) oxyhydroxides in aquifer materials are depleted (Ponnamperuma 1972; Froelich et al. 1979; Reeburgh 1983). Fe(III) is usually complex, whereas  $\text{Fe}^{2+}$  occurs uncomplexed in most groundwaters.

Microorganisms also play an important role in the oxidation of  $\text{Fe}^{2+}$  and the reduction of Fe(III). The first microorganism known to reduce Fe(III) was isolated in 1987 (Lovley and Phillips 1988). For groundwater, the Fe(III)-reducing microorganisms were isolated and characterized two years later (Lovley et al. 1989). This strain was named "172", as isolated from a 172-ft-deep core. It is a short blunt rod. Another microorganism is GS-15, which is an elongated rod. Fe(III) oxyhydroxides are reduced under anaerobic conditions to  $\text{Fe}^{2+}$  by *Shewanella putrefaciens* and the  $\text{Fe}^{2+}$  is mobilized. Some  $\text{Fe}^{2+}$  enter the anaerobic portion of aquifers and remains in the groundwater.

The accumulation of dissolved iron in groundwater represents a truncation of the iron cycle (Chapelle 1993). When the Fe(III) reduction occurs at the interface of an anaerobic and aerobic zone, there is the possibility that some  $\text{Fe}^{2+}$  produced will be cycled back to Fe(III) oxyhydroxides. In many aquifers, however, Fe(III) reduction occurs where molecular oxygen is absent and there is no possibility of reoxidation. Thus, the dissolved  $\text{Fe}^{2+}$  may accumulate in solution, causing high-iron concentrations in groundwater. The truncation of the iron cycle due to the lack of iron reoxidation is an important mechanism leading to the accumulation of iron in groundwater.

### Iron versus Dissolved Oxygen

Overall, the  $\text{Fe}^{2+}$  concentration decreases exponentially as DO increases (Fig. 13). The best fit is written in Eq. 5 with the coefficient of determination of 0.30 (Fig. 13a). With compressed y-axis, an envelope line (Eq. 6) indicates that no groundwater has  $\text{Fe}^{2+}$  concentrations over 75 mg/L when DO is absent (Fig. 13b). Fig. 13 also shows that  $\text{Fe}^{2+}$  will be unstable if DO is over 4–5 mg/L.

$$\text{Fe} = 4.88e^{-0.77\text{DO}} \quad (2)$$

$$\text{Fe} = 75e^{-1.57\text{DO}} \quad (3)$$

where DO = concentrations of dissolved oxygen (mg/L).

Table 6 shows dominant ion activities and saturation indices with respect to particular minerals in aquifer materials. The average activity of ferrous iron is similar to other cations except manganese, which has a lower activity of about two orders of magnitude. Minerals that have a tendency to dissolve into the groundwater include aragonite, calcite, dolomite, anhydrite, gypsum, halite, talc, and pyrite. Minerals that have

a tendency to precipitate out of the groundwater include goethite, hematite, siderite, quartz, and chalcedony.

For carbonate group, calcite and aragonite have marginal saturation indices to an equilibrium but bicarbonate-rich groundwater indicates that the mineral dissolution is highly likely. In addition, aquifer materials are fairly uniform so that very little change in hydrogeochemistry takes place in transition areas. As a result, the groundwater does not progress past the bicarbonate facies in the Chebotarev sequence. For silicate group, quartz and chalcedony are very close to equilibrium, which is coherent to our observation that they are a majority of aquifer materials. For sulfur group, anhydrite and gypsum dissolve into the groundwater as shown by sulfate appearance. Sulfate reduction is, however, not dominant.

For iron species, pyrite is completely reduced and ferrous iron is released into the groundwater. On the other hand, goethite, hematite, and siderite are stable in the aquifer. Under a range of pH 6.38–7.24, the ferrous iron occurs as uncomplexed  $\text{Fe}^{2+}$  ion (Fig. 11). Fe(III) is also mobile in the groundwater as ferric-organic (humic-fulvic) complexes and as colloidal ferric oxyhydroxides (Langmuir 1997).

Besides Fe(III) oxyhydroxides, siderite and sulfate reduction control the solubility of dissolved  $\text{Fe}^{2+}$ . Since sulfate reduction is not dominant,  $\text{Fe}^{2+}$  does not precipitate as sulfides. Coherent to Berner (1969), high-iron groundwater develops only if there is little or no sulfate reduction in the aquifer because the sulfide generation tends to precipitate  $\text{Fe}^{2+}$  as iron sulfides. The sulfate reduction is observed if Fe(III) oxyhydroxides in aquifer materials are depleted (Ponnamperuma 1972; Froelich et al. 1979; Reeburgh 1983). Therefore, the high-iron groundwater reflects the reduction of poorly soluble Fe(III) oxyhydroxides and pyrite to the highly soluble ferrous state. The above finding is coherent to Whittemore and Langmuir (1975) and Morse et al. (1987).

In this study, Fe(III) reduction occurs in transition areas where molecular oxygen is absent with no possibility of reoxidation. The dissolved  $\text{Fe}^{2+}$  thus accumulates in the groundwater causing high-iron concentrations. The accumulation of dissolved iron in groundwater represents a truncation of the iron cycle (Chapelle 1993).

## **Disproof of Hubbert's Theory**

Scientific breakthrough develops once in a while as distinct observation reveals flaws in existing hypotheses, theories, and even laws. Such discovery creates a high impact to a scientific society although it may take some times or even decades to be accepted and adopted. Since the research career is short, individual scientists should strive to make at least a paradigm shift in their own disciplines (Schwartz et al. 2005). Likewise, this study attempts to make a paradigm shift in hydrogeology.

The Hubbert's theory (Hubbert 1940), a significant fundamental theory in hydrogeology, describes the groundwater motion with three major concepts as follows:

### **Groundwater Discharge**

For a two-dimensional steady-state flow field in a homogeneous unconfined aquifer, the groundwater flow direction is from recharge areas toward discharge areas such that there are imaginary impermeable boundaries, known as groundwater divides, below the peak and through of the water table (Fig. 1). Significant extension of this work includes: (1) a classical analytical description of Fig. 1 (Tóth 1962) (Fig. 2a), (2) a configuration of the water table as a function of topography (Tóth 1963) (Fig. 2b), and (3) heterogeneity added into Fig 2a using numerical analysis (Freeze and Witherspoon 1966, 1967) (Fig. 2c).

Hubbert's theory may contain flaws as follows: The groundwater flow at the discharge area is too fast to be real. Fig. 2 shows that the dense pattern of equipotential lines, indicating a fast flow, in the discharge area is in fact a result of the arbitrary assumption of no-flow boundary (groundwater divide) below the discharge area. Besides, the discharge area is only 5–30% of the total watershed area and the hinge line, an interface separating a recharge from discharge area, is located closer to the discharge area (Freeze and Cherry 1979, p. 197). In a source-and-sink concept used in current groundwater flow modeling, smaller portions of the discharge area yield intense outflow from the domain. Arbitrary groundwater divides at the discharge area and small portions of outflow areas with respect to the total area may thus lead to an artificial flow net in the discharge region. Is the current Hubbert's theory of the groundwater divide at discharge areas and related groundwater discharge invalid?

### **Refraction Tangent Law**

The groundwater flow across a discontinuity in heterogeneous media obeys the refraction tangent law, rather than the Snell's sine law (Fig. 3). This concept has been used to explain the regional groundwater circulation in heterogeneous aquifers and the order of encounter for hydrogeochemistry (Freeze and Cherry 1979).

Hubbert's theory may contain flaws as follows: The refraction tangent law does not return the groundwater flow to the discharge area. Groundwater flowlines are different from the light raypaths because the water has mass and is not an equivalent of energy described by Huygen's principle. When the groundwater flowlines enter the confining unit at 30 degree, it moves vertically inside the confining unit and then leaves it at nearly 90 degree (Fig. 3). The refraction tangent law forces the groundwater to flow downward to deeper locations such that the groundwater will never return to the discharge area at the surface. Is the refraction tangent law invalid?

### **Fluctuation of potentiometric surface**

A groundwater level measured in piezometers placed in an aquifer should be described by the steady-state hydraulic head (total head,  $h$ ), which is the sum of the elevation ( $z$ ) and pressure heads ( $h_p$ ), rather than by the pure pressure head used in early development of the Darcy's law (Darcy 1856). The groundwater flow direction is from an area of high hydraulic potentials to the area of low hydraulic potentials (Fig. 4). This concept is one dimension and steady state. The transient change is described by a simple time series of the steady-state values. Recently, Promma et al. (in press) has observed that the groundwater discharge and the fluctuation of potentiometric surface in a confined alluvial aquifer between two rivers must consider a three-dimensional dynamic concept. The results were against the pervious work (i.e., Tóth 1963, Meyboom 1966) that is based on the Hubbert's theory. It is therefore important and interesting to recheck this theory in order to continue the previous study (TRG4580065) funded by Thailand Research Fund.

Hubbert's theory may contain flaws as follows: The potentiometric surface and groundwater flow between two discharge areas should incorporate a three-dimensional transient concept (Promma et al., 2007) (Fig. 5). In Fig. 5, if the confining layer is 10 m thick and has hydraulic conductivity of  $0.001 \text{ md}^{-1}$ , a vertical groundwater recharge will

take 10,000 d to travel from the land surface to reach the confined aquifer. The fluctuation of potentiometric surface has been explained by the concept of continuous replenishment by seasonal recharge from precipitation but the above calculation simply disproves it. What does the transient fluctuation of potentiometric surface really represent? Is it possible to incorporate the time (t) to the total head (h) in Fig. 4?

The research outcome will greatly change the way we understand about the groundwater discharge, the refraction tangent law, and the transient fluctuation of potentiometric surface. It is challenging because a new research strand is extremely difficult to develop if a theory has taken root in basic understanding of scientists. This study will not only attempt to make a paradigm shift in hydrogeology but also will enhance our understanding on the groundwater flow of shallow groundwater resources in Thailand. These resources are the largest groundwater supply for agricultural irrigation and household uses. They are mainly confined alluvial aquifers. Accurate understanding of the groundwater flow system is critical for optimal integrated management of these resources.

### **Why Does the Groundwater Flow?**

The groundwater flow is caused by a natural force to eliminate energy differentials (Fetter 1994, p. 131). The groundwater flow occurs until there is no difference in potential energy, which is indicated by hydraulic heads. There are 4 forces acting on the groundwater during its flow including (1) gravity, pulling the water mass downward, (2) pressure, a combined atmospheric pressure and overburden weight, (3) molecular attraction, adhering the water to the surface of aquifer materials, and (4) friction.

The total energy acting on the groundwater mass is the sum of kinetic, gravitational, and fluid–pressure energy, which can be written as the Bernoulli equation (Fetter 1994) as follows:

$$E = \frac{v^2}{2} + gz + \frac{P}{\rho} \quad (1)$$

where E is total energy per unit mass of groundwater; v is velocity [ $LT^{-1}$ ]; g is the acceleration due to gravity [ $LT^{-2}$ ]; z is elevation head [L]; P is the pressure exerted by the water column [L];  $\rho$  is density of groundwater [ $ML^{-3}$ ].

## Darcy's Law and Hubbert's Conundrum

Darcy (1856) was the first to express the linear one-dimensional relationship between water volumetric flux and hydraulic gradient; that is, the higher the gradient, the larger the flux. This finding is well recognized as the Darcy's law. It can be expressed in terms of the pressure heads in Eq. 2, which is suitable for a horizontal groundwater flow (Fig. 4a):

$$Q = KA \frac{\Delta h_p}{\Delta l} \quad (2)$$

where  $Q$  is total discharge [ $L^3 T^{-1}$ ],  $K$  is hydraulic conductivity [ $LT^{-1}$ ],  $A$  is cross-sectional area [ $L^2$ ],  $\Delta h_p$  is difference in pressure heads [ $L$ ] (an alternative symbol for  $h_p$  is  $\psi$ ),  $\Delta l$  is sample length [ $L$ ].

Hubbert (1940) argued that the pressure head might not be a good representative of the Darcy's Law in all cases and recommended using the total head instead. For the horizontal flow in Fig. 4a, the  $h_{p1}$  is higher than  $h_{p2}$  but it becomes opposite in the tilted column in Fig. 4b. If we strict with the pressure head concept, the groundwater will flow from low pressure-head location to the higher one, which is against our intuition. This argument is called Hubbert's Conundrum (Hermance 1999). To follow the intuition, we should employ  $h$  to present that the groundwater flow from an area of high  $h_1$  to a region of low  $h_2$ . Further discussion on this issue can be found in Freeze and Cherry (1979, p. 18–22), Fetter (1994, p. 141–142), and Hermance (1999, p. 15–17).

## Groundwater Discharge

### Dupuit–Forchheimer Assumption

The groundwater discharge of an unconfined aquifer into a surface-water body can be assumed that (1) flowlines are horizontal and equipotential lines are vertical and (2) hydraulic gradient is the slope of the water table and is independent of depth (Fig. 6). This is a well-known assumption proposed by Dupuit (1863) and popularized by Forchheimer (1930). This is an approximation of actual flow field that ignores the vertical flow. In other words, the Dupuit–Forchheimer assumption reduces two-dimensional flow field into one-dimensional flow regime, which is valid for a small hydraulic gradient.

### **Groundwater Divide at Discharge Areas**

The current understanding of the two-dimensional steady-state flow field for a uniform unconfined aquifer was given by Hubbert (1940). The groundwater moves from the recharge area at the top of the hill and flow downgradient to nearby streams. The flow path is curvilinear as depicted by equipotential lines. The water table below the hill's crest is a groundwater divide, which is a hydraulic no-flow boundary. The groundwater flow obeys the Darcy's law such that it discharges into the streams. By this concept the stream acts as another hydraulic no-flow boundary, which no groundwater flow is allowed to move across it. This concept has been used to set a conceptual model for numerical flow modeling until present.

However, this concept may be incorrect because the equipotential lines in discharge areas are too intensive to be real. In other words, the velocity of groundwater flow in this region is too fast with respect to the other areas. It is against our intuition that there exists such a fast flow in the discharge areas. This pattern in the flow net is in fact a result of the artificial flow net due to the assumption of no-flow boundary or groundwater divide below the discharging stream. Freeze and Cherry (1979, p. 197) presented that the discharge areas are only 5–30% of the total area and the hinge lines are located closer to the discharge areas.

Based on the relative lengths and positions of flow paths, Tóth (1962, 1963) classifies three types of flow systems including local, intermediate, and regional. A groundwater flow system depends on the hydrogeologic environment including topography, geology, and climate (Tóth 1970). Hydraulic conductivity of aquifers also controls the flow patterns (Freeze and Witherspoon 1967). Freeze and Cherry (1979) depicted two-dimensional local, intermediate, and regional flow regime with flat and high-relief topography (Fig. 2). The higher the relief, the more complex the groundwater flow regime is. However, there are weaknesses in this explanation as follows:

1. All regional groundwater flows are forced to outflow at one point such as the sea. This creates the high density of equipotential lines in the discharge areas. If not all groundwater flow out of the domain, this feature can be solved to have equally spaced equipotential lines.

2. It is rarely found that high areas (hills) exist in regional scale. A two-dimensional cross-section cut across a region may intersect low and high terrain but the

groundwater flow in as low areas as possible such as valleys. The groundwater flow path must be considered in three dimensions.

### **Steady-State Groundwater Discharge**

In the steady-state concept, the groundwater flows from the recharge area through the transition zone to the discharge area (Fig. 7). The steady-state groundwater discharge stems from the knowledge in the interaction between groundwater and surface water, which has been studied since the 1960s and mushroomed during the 1990s (Winter 1995; Stanley and Jones 2000; Sophocleous 2002). The spatial and temporal dynamics of groundwater recharge and discharge along streams and chemical fluxes through the groundwater and surface-water interface are important (Dahm et al. 1998; NRC 2004). Brunke and Gonser (1997) summarize about groundwater discharge into rivers. With low precipitation, baseflow in streams mainly contributes the discharge. But with high precipitation, the groundwater draining into the river is changed into receiving surface-water recharge, called bank infiltration. In the dry season, the stored groundwater in the bank is released into the river.

### **Dynamic Groundwater Discharge**

Groundwater flow dynamics is defined as changing groundwater flow patterns caused by seasonal fluctuations of surface-water levels and vertical groundwater recharge (Promma et al., 2007). The groundwater discharge in dynamic groundwater flow system therefore depends on transient relationship between groundwater and surface water. Opposite to Fig. 7, the three-dimensional flow regime is truncated if two successive parallel rivers that incise partially into the confined aquifer have seasonally varying water levels. Fig. 5 shows that there are four patterns including aquifer discharge into both rivers, direct flow from one river toward another, aquifer recharge from both rivers, and reverse of river-to-river flow (Promma et al., 2007). In Phase I, mounding groundwater in the aquifer discharges into both rivers as river stages drop (Fig. 5a). In Phase II, when one river rises above the other, groundwater levels respond quickly to changing river stages and the groundwater flow direction is from River A to B (Fig. 5b). In Phase III, while River A continues a recharging process, River B also rises and recharges into the aquifer (Fig. 5c). In Phase IV, when River B rises above River A, the

groundwater flow direction reverses itself with respect to the Phase II (Fig. 5d). The four phases will repeat themselves annually. The resulting flow field has a zigzag pattern (Fig. 5e).

Instead of a continuous curvilinear one across the entire flow system, flow paths of lateral recharge have a zigzag pattern near recharge–discharge areas at the banks. This is contradictory to the conceptual model of a two–dimensional steady–state continuous flow regime across the entire system (e.g., Meyboom et al. 1966; Meyboom 1966, 1967; Winter 1976; Winter et al. 1999; Tóth 1962, 1963, 1999). Promma et al. (in press) showed that the interactions between groundwater and surface water are three–dimensional and highly dynamic. The application of two–dimensional cross–sections under steady–state conditions to show groundwater discharge must consider the implications of three–dimensional and transient effects.

### Refraction Tangent Law

The groundwater flow changes its direction by refraction when it enters an aquifer material of different hydraulic conductivity (Hubbert 1940). This relationship is a tangent law, which is different from the Snell's law, a sine law. The following explanation was given by Hubbert (1940). For two interlayered media of  $K_2 > K_1$ , the flow tube is refracted at the interface (Fig. 7). The concept is based on the law of mass conservation where the inflow  $Q_1$  equals the outflow  $Q_2$ . From Darcy's law, we have:

$$K_1 A_1 \frac{dh_1}{dl_1} = K_2 A_2 \frac{dh_2}{dl_2} \quad (3)$$

where  $dh$  is difference in hydraulic heads across distance  $dl$ . Noting that  $dl_1$  is equal to  $dl_2$  because they bind the same equipotential lines,  $A_1 = x \cos \theta_1$ ;  $A_2 = x \cos \theta_2$ ;  $x/dl_1 = 1/\sin \theta_1$ ;  $x/dl_2 = 1/\sin \theta_2$ . Substituting these terms in Eq. 3 yields:

$$K_1 \frac{\cos \theta_1}{\sin \theta_1} = K_2 \frac{\cos \theta_2}{\sin \theta_2} \quad (4)$$

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{\tan \theta_1}{\tan \theta_2} \quad (5)$$

Eq. 5 is used to explain the refraction across a heterogeneous media. Following Hubbert (1940), Freeze and Cherry (1979, p. 173) gave an example of the flow lines when  $K_1/K_2 = 10$ . This relationship implies that, for the contrast of more than two orders

of magnitude, the groundwater has a preferable flow of nearly horizontal direction in the high conductive layer such as the aquifer and a nearly vertical flow in the low permeable layer like the confining layer (Fig. 3). This concept has been used to explain the simple groundwater flow circulation in heterogeneous media until present.

In contrast to the current concept, it is very important to note that if the flow starts from the recharge area and continues downward, the refraction tangent law will force the groundwater to flow to deeper locations such that the groundwater will never return to the discharge area at the surface. This observation is obviously shown in Fig. 3. Unlike the wave energy, the Huygen's principle can not be used to explain the infinite travel of fluid mass. Critical refraction cannot be explained by the refraction tangent law. The well-known critical refraction in exploration geophysics is described by the sine Snell's law. In what condition does the groundwater flow is refracted back to the surface? If no condition exists, it is time to disprove the refraction tangent law as proposed by Hubbert (1940).

## **Transient Fluctuation of Potentiometric Surface**

### **Darcy's Law and Field Mapping of Hydraulic Heads**

Measurement of hydraulic head obtained from water wells in a confined aquifer can be contoured on a map. Each data point represents a measure of the potential energy of the water in the aquifer in which the measurement is made. Lines that connect points of equal hydraulic head are called equipotential lines. The map showing a surface of these continuous equipotential lines is referred to as a potentiometric map. The potentiometric surface is defined by Meinzer (1923) as an imaginary surface that everywhere coincides with the level of water in the confined aquifer. The potentiometric surface defines the direction of groundwater movement, calculates the velocity of movement, obtains the spatial distribution of hydraulic conductivity (Domenico and Schwartz 1998). The water moves from where the head is high to where the head is low.

### **Water Table and Topography**

Slichter (1899) and King (1899) note the importance of gravity on shallow groundwater flow that the water table is everywhere a subdued replica of the topography, and water moves from topographically high areas to topographically low areas. As with confined systems, the topographic drive is limited by differences in surface elevation.

These field observations provide the basis for the categorization of groundwater flow under confined and unconfined conditions.

It follows that a useful conceptual model of flow field should incorporate those facts that have been learned from field investigations. Such a model was provided by Hubbert (1940). This model shows the relationship between the water table and the land surface. There are some differences between the presentations of King (1899) and those of Hubbert (1940). In Hubbert's conceptual model, the flow is presented by intersecting flow lines and equipotential lines. The water table has a point of intersection with each of these equipotential lines, with the value of the hydraulic head anywhere on a given equipotential line taking on this water table elevation at its point of intersection with the equipotential line. This is an important detail and provides information that cannot be obtained from the King's concept.

#### **Potentiometric Surface and Topography**

A potentiometric surface is an imaginary surface that everywhere coincides with the level of groundwater in a confined aquifer (Meinzer 1923). It is one of the most important basic elements in hydrogeologic studies used to identify the direction of groundwater flow and to calculate the velocity of groundwater movement in the confined aquifer. The potentiometric surface needs not be a subdued replica of the topography (Chamberlin 1885). If a well is placed in the confined aquifer, the water will rise in the well to the elevation of the water table in the recharge area, minus any head losses incurred from the point of intake to the point of measurement. The pressure-producing mechanism is the hydrostatic weight of the water body extending down dip from the water table in the outcrop area. The dynamic mechanism, required to maintain the high-pressure system, is the continuous replenishment by recharge from rainfall.

Chamberlin (1885) presents that the elevation differences of the outcrops provide the topographic drive for two-dimensional groundwater movement, hydraulically depicted by the potentiometric surface. If a well is placed in dipping aquifers bounded by low but finite permeability unit with continuous replenishment at the outcrop areas, the water will rise in the well to the elevation of the water table in the recharge area, minus any head losses incurred from the point of intake to the point of measurement. The pressure-producing mechanism is the hydrostatic weight of the body water extending down dip from

the water table in the outcrop area. The dynamic mechanism is required to maintain the high-pressure system is the continuous replenishment by precipitation. This concept holds until today.

### **Fluctuation of Potentiometric Surface**

Freeze and Cherry (1979, p. 229) summarized the causes of fluctuation in the potentiometric surface. Table 1 shows that there are many mechanisms, which can be operated simultaneously. Unconfined aquifers are subject to climatic factors more than the confined aquifers because they are commonly located near the land surface.

A rationale against the Hubbert's theory is as follows: a current concept that the seasonal fluctuation and orientation of the potentiometric surface is influenced by seasonal vertical recharge is untrue because rising potentiometric surface of a confined groundwater system does not always respond to increasing groundwater volume. Fig. 8 shows a generalized hydrograph of annual fluctuation of potentiometric-surface against that of precipitation and stream channel. There are three possibilities. Firstly, the peak responds to vertical groundwater recharge that was begun at the land surface 10,000 days ago. If a confining layer is 10 m thick and has hydraulic conductivity of 1 mm/day, a vertical groundwater recharge will take 10,000 days to travel from the land surface to reach the confined aquifer. This basic calculation simply proves that the seasonal fluctuation of the potentiometric surface in one year is not a result of the annual vertical groundwater recharge. Secondly, the peak indeed reflects the annual groundwater recharge but the applicability of laboratory-measured hydraulic conductivity at field scale is unreliable. Finally, the peak does not represent increasing volume of groundwater due to annual groundwater recharge because groundwater storage of confined systems remains constant. The potentiometric surface cannot, therefore, be used to estimate actual groundwater recharge of confined systems. What does the seasonal fluctuation of potentiometric surface really represent?

**Acknowledgement** Thailand Research Fund provided financial support (RMU5080056).

## References

- Brunke M, Gonser T (1997) The ecological significance of exchange processes between rivers and groundwater. *Fresh-water Biology* 37:1–33
- Chamberlin TC (1885) The requisite and qualifying conditions of artesian wells. US Geological Survey 5<sup>th</sup> Annual Report:131–173
- Dahm CN, Grimm NB, Marmonier P, Valett MH, Vervier P (1998) Nutrient dynamics at the interface between surface waters and groundwaters. *Freshwater Biology* 40:427–451
- Darcy H (1856) *Les fontaines publiques de la ville de Dijon*. Victor Dalmont, Paris
- Domenico PA, Schwartz FW (1998) *Physical and chemical hydrogeology*. 2nd Edition, John Wiley & Sons, New York
- Dupuit J (1863) *Études théoriques et pratiques sur le mouvement des eaux dans les canaux découverts et à travers les terrains perméables*. Dunod, Paris
- Fetter CW (1994) *Applied hydrogeology*. 3rd Edition, Macmillan Publishing Company, New York
- Forchheimer P (1930) *Hydraulik*. Teubner Verlagsgesellschaft, Stuttgart
- Freeze RA, Cherry JA (1979) *Groundwater*, Englewood Cliffs, Prentice Hall
- Freeze RA, Witherspoon PA (1966) Theoretical analysis of regional groundwater flow: I analytical and numerical solutions to the mathematical model. *Water Resour Res* 2:641–656
- Freeze RA, Witherspoon PA (1967) Theoretical analysis of regional groundwater flow: II effect of water table configuration and subsurface permeability variations. *Water Resour Res* 3:623–634
- Hernance JF (1999) *A mathematical primer on groundwater flow: An introduction to the mathematical and physical concepts of saturated flow in the subsurface*, Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey
- Hubbert MK (1940) The theory of groundwater motion. *J Geol* 48(8):785–944
- King FH (1899) Principles and conditions of the movements of groundwater. US Geological Survey 19<sup>th</sup> Annual Report, Part 2:59–294
- Meinzer OE (1923) The occurrence of groundwater in the United States, with a discussion of principles. US Geological Survey Water–Supply Paper 489
- Meyboom P (1966) Unsteady groundwater flow near a willow ring in a hummocky moraine. *Journal of Hydrology* 4:38–62
- Meyboom P (1967) Mass transfer studies to determine the groundwater regime of permanent lakes in hummocky moraine of western Canada. *Journal of Hydrology* 5:117–142
- Meyboom P, van Everdingen RO, Freeze RA (1966) Patterns of groundwater flow in seven discharge areas in Saskatchewan and Manitoba. *Geological Survey of Canada Bulletin* 147
- National Research Council (2004) *Groundwater fluxes across interfaces*, Committee on Hydrologic Science, The National Academies Press, Washington DC

- Promma K (2004) Environmental hydrogeology. Department of Natural Resources and Environment, Naresuan University (unpublished in Thai)
- Promma K, Zheng C, Asnachinda P (2007) Groundwater and surface–water interactions in a confined alluvial aquifer between two rivers: effects of groundwater flow dynamics on high iron anomaly. *Hydrogeology Journal* 15(3):495–513.
- Schwartz FW, Fang YC, Parthasarathy S (2005) Patterns of evolution of research strands in the hydrologic sciences. *Hydrogeology Journal* 13:25–36
- Slichter CS (1899) Theoretical investigation of the motion of groundwater. US Geological Survey 19<sup>th</sup> Annual Report, Part 2:295–384
- Sophocleous M (2002) Interactions between groundwater and surface water: the state of the science. *Hydrogeol J* 10:52–67
- Stanley EH, Jones JB (2000) Surface–subsurface interactions: past, present, and future. In: Jones JB, Mulholland PJ (eds) *Streams and ground waters*. Academic Press, San Diego:405–417
- Tóth J (1962) A theory of groundwater motion in small drainage basins in central Alberta. *J Geophys Res* 67:4375–4387
- Tóth J (1963) A theoretical analysis of groundwater flow in small drainage basins. *J Geophys Res* 68:4795–4812
- Tóth J (1970) A conceptual model of the groundwater regime and the hydrogeologic environment. *Journal of Hydrology* 10:164–176
- Winter TC (1976) Numerical simulation analysis of the interaction of lakes and ground water. US Geological Survey Professional Paper 1001
- Winter TC (1995) Recent advances in understanding the interaction of groundwater and surface water. *Review in Geophysics Supplementary*:985–994
- Winter TC (1999) Relation of streams, lakes, and wetlands to groundwater flow systems. *Hydrogeol J* 7:28–45
- Winter TC, Harvey JW, Franke OL, Alley WM (1999) *Groundwater and surface water: A single resource*. US Geological Survey Circular 1139

## List of Figure Captions

- Fig. 1. Groundwater flow in a homogeneous isotropic unconfined aquifer between two rivers under steady-state conditions bound on the bottom by a no-flow boundary. This three-dimensional model is modified from two-dimensional one proposed by Hubbert (1940).
- Fig. 2. Flow nets of two-dimensional groundwater flow in (a) homogeneous aquifer, (b) homogeneous aquifer with local topographic relief, and (c) heterogeneous aquifer (modified from Tóth 1963; Freeze and Witherspoon 1967).
- Fig. 3. Refraction of groundwater flow directions (modified from Hubbert 1940). No explanation is given on how horizontal groundwater flow moves further downward and how downward groundwater flow returns to the discharge area at the surface.
- Fig. 4. The configuration of a one-dimensional sand column experiment in (a) Darcy's law and (b) Hubbert's conundrum. The total head ( $h$ ) is the sum of the elevation ( $z$ ) and pressure heads ( $h_p$ ) but does not incorporate the time ( $t$ ).
- Fig. 5. Schematic of conceptual models of groundwater flow dynamics in a confined alluvial aquifer between two rivers: (a) groundwater recharges into both rivers; (b) groundwater flows from one river (A) to another (B); (c) both rivers recharge into the aquifer; (d) groundwater reverses its river-to-river flow direction; and (e) the resulting groundwater flow has a zigzag pattern (Promma et al., 2007).
- Fig. 6. Flow nets of groundwater discharge from an unconfined aquifer to surface-water body: (a) actual flow and (b) approximate flow with Dupuit-Forchheimer assumption.
- Fig. 7. Illustration of groundwater discharge from one river toward another under steady-state conditions (Promma et al., 2007).
- Fig. 8. Difference between (a) refraction tangent law across a medium of lower  $K_1$  to higher  $K_2$  and (b) Snell's sine law across a medium of lower  $v_1$  to higher  $v_2$ .
- Fig. 9. Generalized hydrograph of groundwater, stream, and rainfall in Thailand. Groundwater levels commonly reach the peak about 1–3 months after that of stream and rainfall. Does the peak of groundwater levels really respond to annual groundwater recharge?

Table 1. Causes of fluctuation in groundwater levels

Causes	Uncon- fined	Confined	Natural	Man- made	Short- lived	Diurnal	Seasonal	Long- term	Climate- influence
1. Groundwater recharge	X		X				X		X
2. Air entrapment during groundwater recharge	X		X		X				X
3. Evapotranspiration and phreatophytic consumption	X		X			X			X
4. Bank-storage near streams	X		X				X		X
5. Tidal effects near oceans	X	X	X			X			
6. Atmospheric pressure	X	X	X			X			X
7. External loading of confined aquifers		X		X	X				
8. Earthquakes		X	X		X				
9. Groundwater pumpage	X	X		X				X	
10. Deep-well injection		X		X				X	
11. Artificial recharge	X			X				X	
12. Agricultural irrigation and drainage	X			X				X	X
13. Geotechnical drainage of open pits, slopes, tunnels	X			X				X	

Source: Freeze and Cherry (1979)

Fig. 1

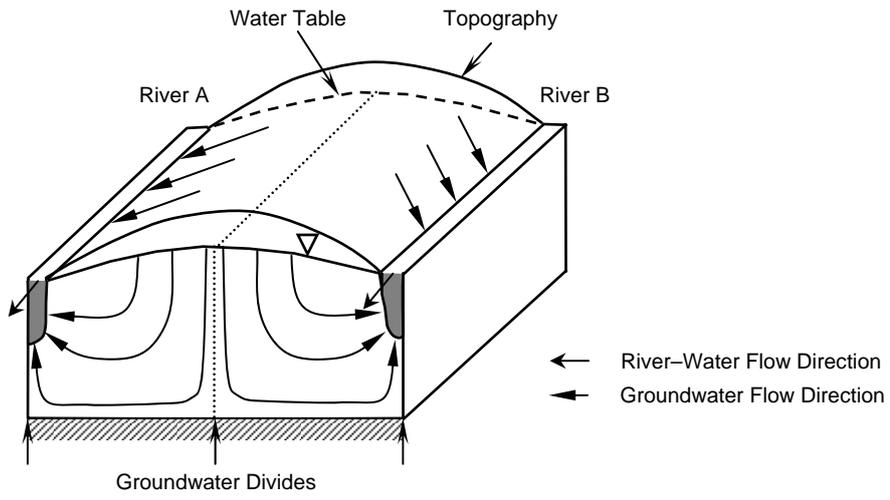


Fig. 2

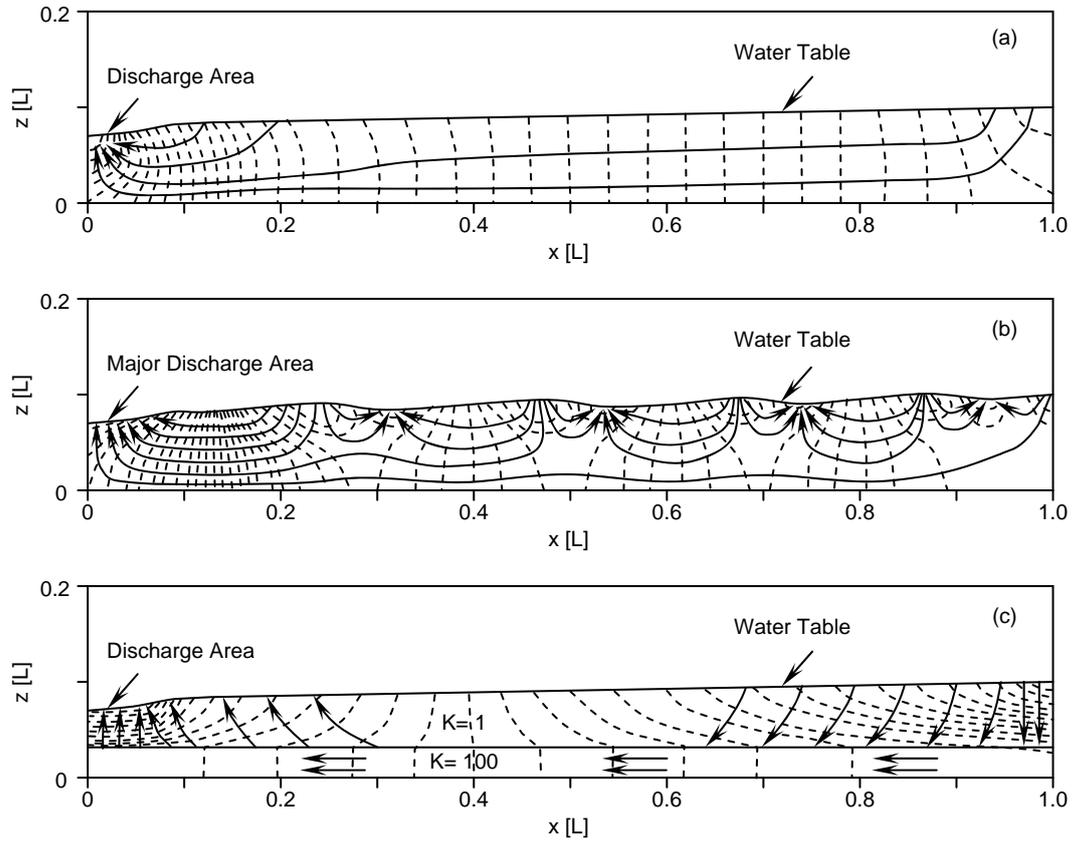


Fig. 3

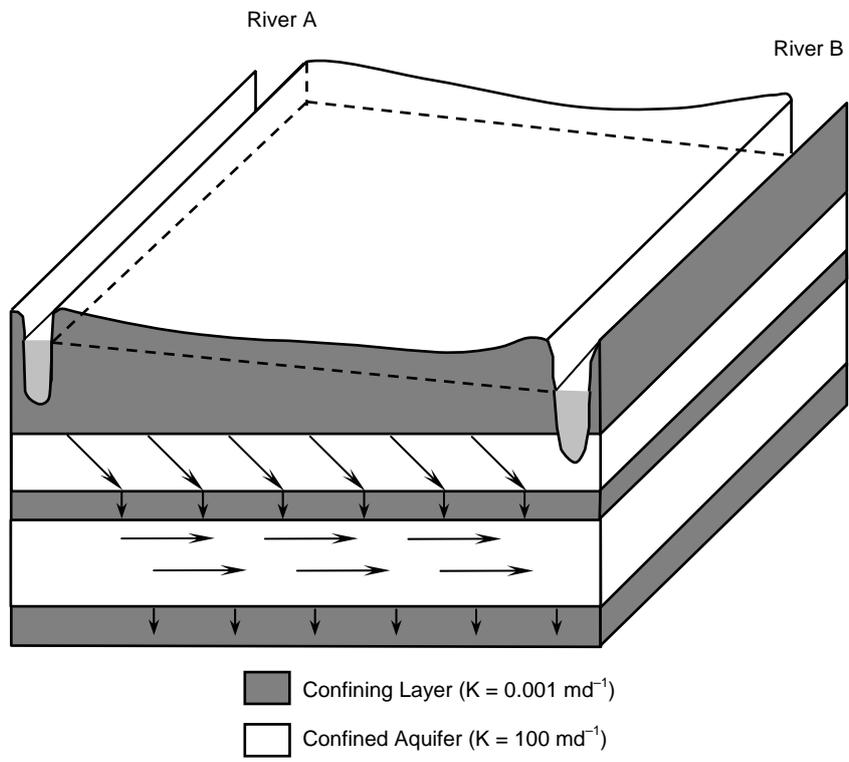


Fig. 4

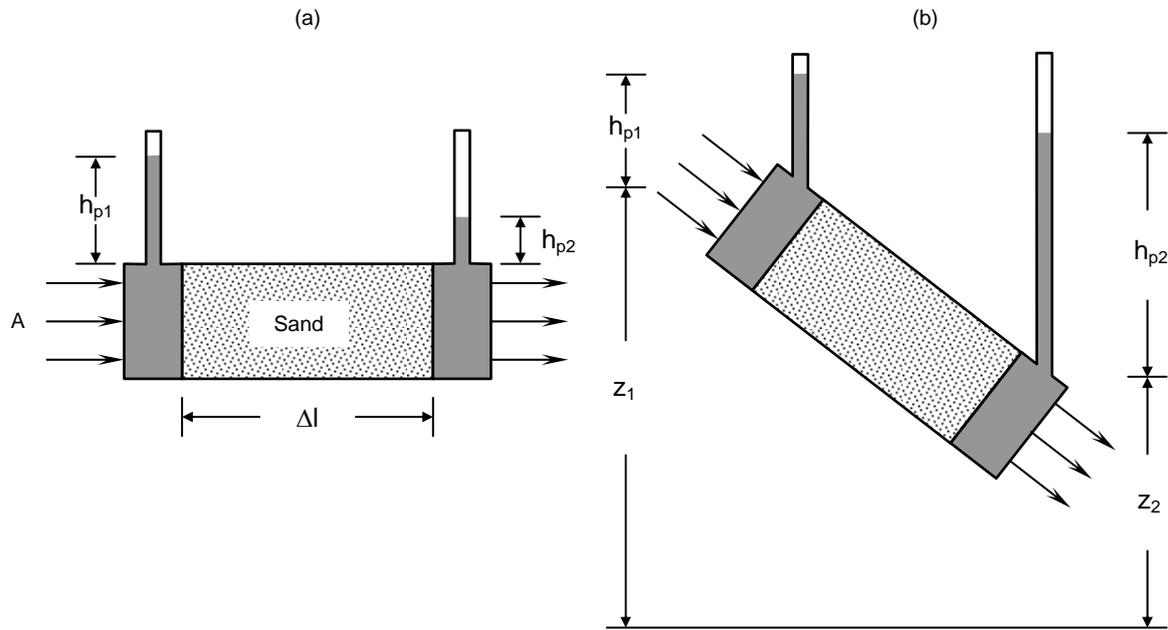
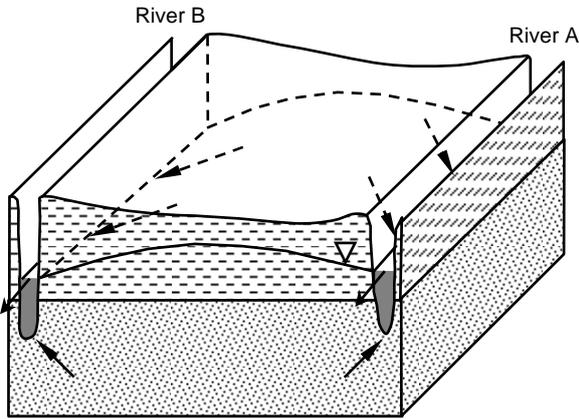
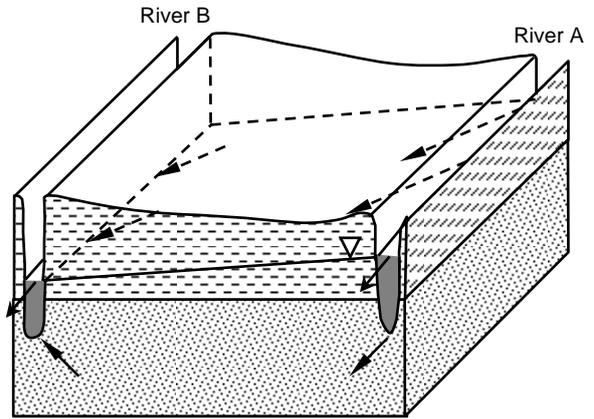


Fig. 5

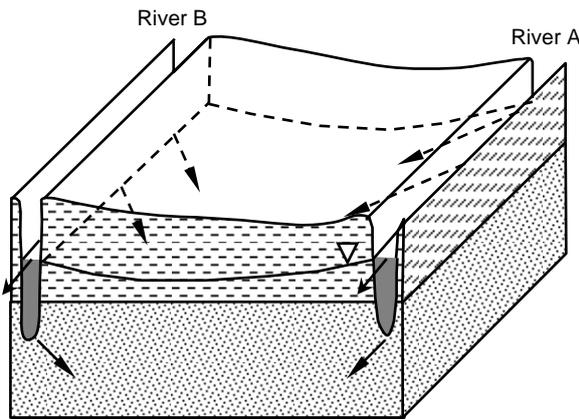
(a) Phase I: Aquifer Discharge



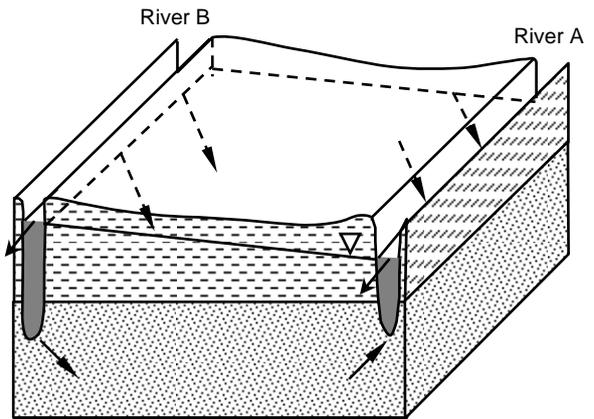
(b) Phase II: Direct River-to-River Flow



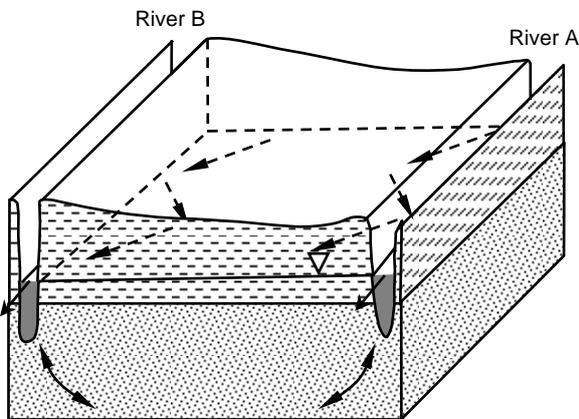
(c) Phase III: Aquifer Recharge



(d) Phase IV: Reverse River-to-River Flow



(e) Zigzag Groundwater Flow Pattern



-  Confining Layer
-  Confined Aquifer
-  River-Water Flow Direction
-  Groundwater Flow Direction

Fig. 6

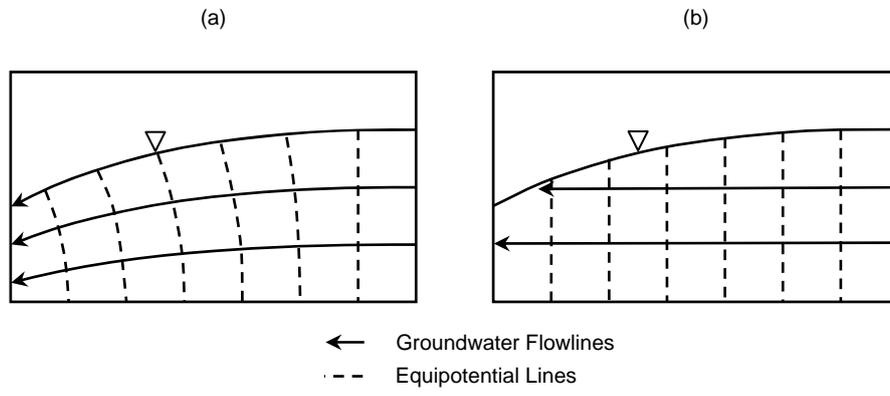


Fig. 7

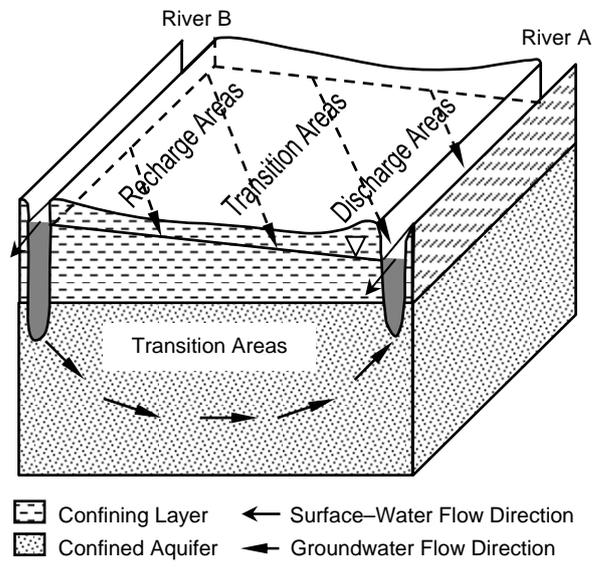


Fig. 8

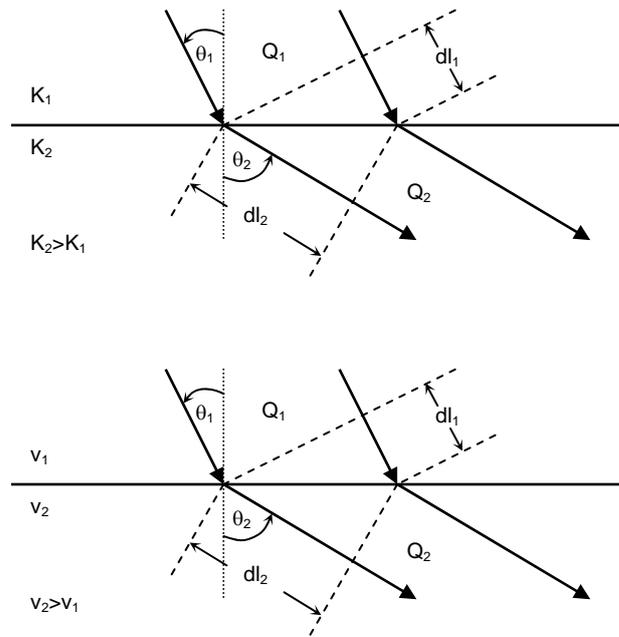


Fig. 9

