



مجله رخصاره های رسوبی

چشمه

شماره: ۲۱۰۴-۱۰۰۲

تاریخ: ۱۴۰۰/۶/۲۷

پوسته: ندارد

جناب آقای دکتر حسین محمدزاده و سرکار خانم فائزه جنگجو
با اهدای سلام و تحیات

احتراماً به استحضار می‌رساند مقاله ارسالی جنابعالی با عنوان
"تأثیر انحلال واحدهای کربناته بر غلظت کربن معدنی محلول (DIC)
و ایزوتوپ کربن (CDIC)، مطالعه موردی: سرپل ذهاب، غرب ایران"
توسط داوران بررسی و برای چاپ در دوفصلنامه رخصاره‌های رسوبی
پذیرفته شد.

دکتر علیرضا عاشوری

سردبیر نشریه رخصاره‌های رسوبی

نشانی:

مشهد، میدان آزادی

پردیس دانشگاه فردوسی

دانشکده علوم پایه

مجله رخصاره‌های رسوبی

تلفن و دورنگار: ۰۵۱-۸۷۸۸۰۵۴

صندوق پستی: ۹۱۷۷۵-۱۴۳۶

Email: gs@um.ac.ir

تأثیر انحلال واحدهای کربناته بر غلظت کربن معدنی محلول (DIC) و ایزوتوپ

کربن ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$)، مطالعه موردی: سرپل ذهاب، غرب ایران

The effect of carbonate units dissolution on the concentration of dissolved inorganic carbon (DIC) and carbon isotope ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$), Case study: Sarpol-e-Zahab, west of Iran

حسین محمدزاده*^{۱،۲}، فائزه جنگ جو^۲

Hossein Mohammadzadeh*^{1,2}, Faezeh Jangjoo²

۱- استاد، مرکز تحقیقات آب‌های زیرزمینی و ژئوترمال (متآب)، پژوهشکده آب و محیط زیست، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران.

۲- کارشناسی ارشد، گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران.

¹Full professor, Groundwater and Geothermal Research Center (GRC), Water and Environment Research Institute, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran.

²M.Sc. Student, Department of Geology, Faculty of Science, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran.

mohammadzadeh@um.ac.ir

چکیده

منابع آب کارستی در بسیاری از مناطق می‌تواند به عنوان منبع آب شیرین برای تأمین آب ساکنان مورد استفاده قرار گیرد. اهمیت استفاده از روش‌های جدید در بررسی و ارزیابی منابع آبی در حال گسترش می‌باشد که می‌توان از روش‌های شیمیایی و ایزوتوپ‌های پایدار استفاده نمود. با اندازه‌گیری و بررسی کربن معدنی و آلی محلول (DIC و DOC) و تغییرات ترکیب ایزوتوپی کربن ($\delta^{13}\text{C}$) می‌توان منشأ کربن در منابع آبی و عوامل مؤثر بر آن‌ها را بررسی نمود. در این پژوهش تغییرات فصلی و مکانی غلظت کربن محلول و مقادیر ایزوتوپی کربن در منابع آبی منطقه سرپل ذهاب، واقع در غرب ایران، مورد ارزیابی قرار گرفته است. بدین منظور از منابع آبی سطحی و زیرزمینی منطقه تعداد ۲۸ نمونه آب در طی دو فصل (دی ماه ۹۳) و فصل خشک (مهر ماه ۹۴) نمونه برداری صورت پذیرفت. بررسی داده‌ها نشان می‌دهد که میانگین مقدار DIC در نمونه‌های آب در فصل تر و خشک به ترتیب ۷۱/۹ و ۸۰/۹ میلی‌گرم در لیتر می‌باشد. با افزایش مقدار DOC در نمونه‌های آب منطقه (میانگین غلظت ۰/۳ میلی‌گرم در لیتر) ترکیب ایزوتوپی $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ به سمت مقادیر تهی شده‌تر میل می‌نماید. ترکیب ایزوتوپی $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ در نمونه‌های آب منطقه به طور میانگین % ۱۱/۷- در فصل تر و % ۱۱/۳- در فصل خشک می‌باشد. نتایج بیان می‌دارد که با افزایش PCO_2 ، بر غلظت DIC افزوده و ترکیب ایزوتوپی نمونه‌ها تهی‌تر می‌شود که می‌تواند ناشی از تجزیه مواد آلی و تنفس ریشه گیاهان باشد. نتایج به دست آمده همچنین نشان می‌دهد که منشأ عمده کربن محلول در نمونه‌های آب منطقه ناشی از انحلال سنگ‌های کربناته (لیتولوژی) بوده و بخشی از آن از مواد آلی و کربن دی اکسید خاک تأمین می‌شود.

واژه‌های کلیدی: کربن معدنی و آلی محلول، ایزوتوپ پایدار کربن ($\delta^{13}\text{C}$)، منشأ کربن محلول و سرپل ذهاب

مقدمه

حدود یک پنجم از سطح کره زمین توسط سنگ‌های کربناته پوشیده شده است (LaMoreaux, 1991). منابع آب‌های کارستی از منابع با اهمیتی هستند و در تأمین آب مورد نیاز بشر (بهاروند و همکاران، ۱۳۹۷) از گذشته به سبب داشتن کیفیت بالا در آشامیدن، کشاورزی و آبیاری مورد استفاده قرار گرفته‌اند (محمدزاده و اسکندری، ۱۳۹۷) و در مقیاس جهانی، ۲۰٪ تا ۲۵٪ از جمعیت دنیا به مقادیر کم و زیاد به ذخایر آب کارستی وابسته هستند (Ford & Williams,)

2007). آلودگی منابع کارستی خسارات جبران‌ناپذیری را به محیط زیست وارد می‌سازد (اسکندری و همکاران، ۱۳۹۵). به منظور درک بهتر و مدیریت آب‌های زیرزمینی آبخوان‌های کارستی استفاده از ایزوتوپ‌های پایدار می‌تواند راه‌گشا باشد.

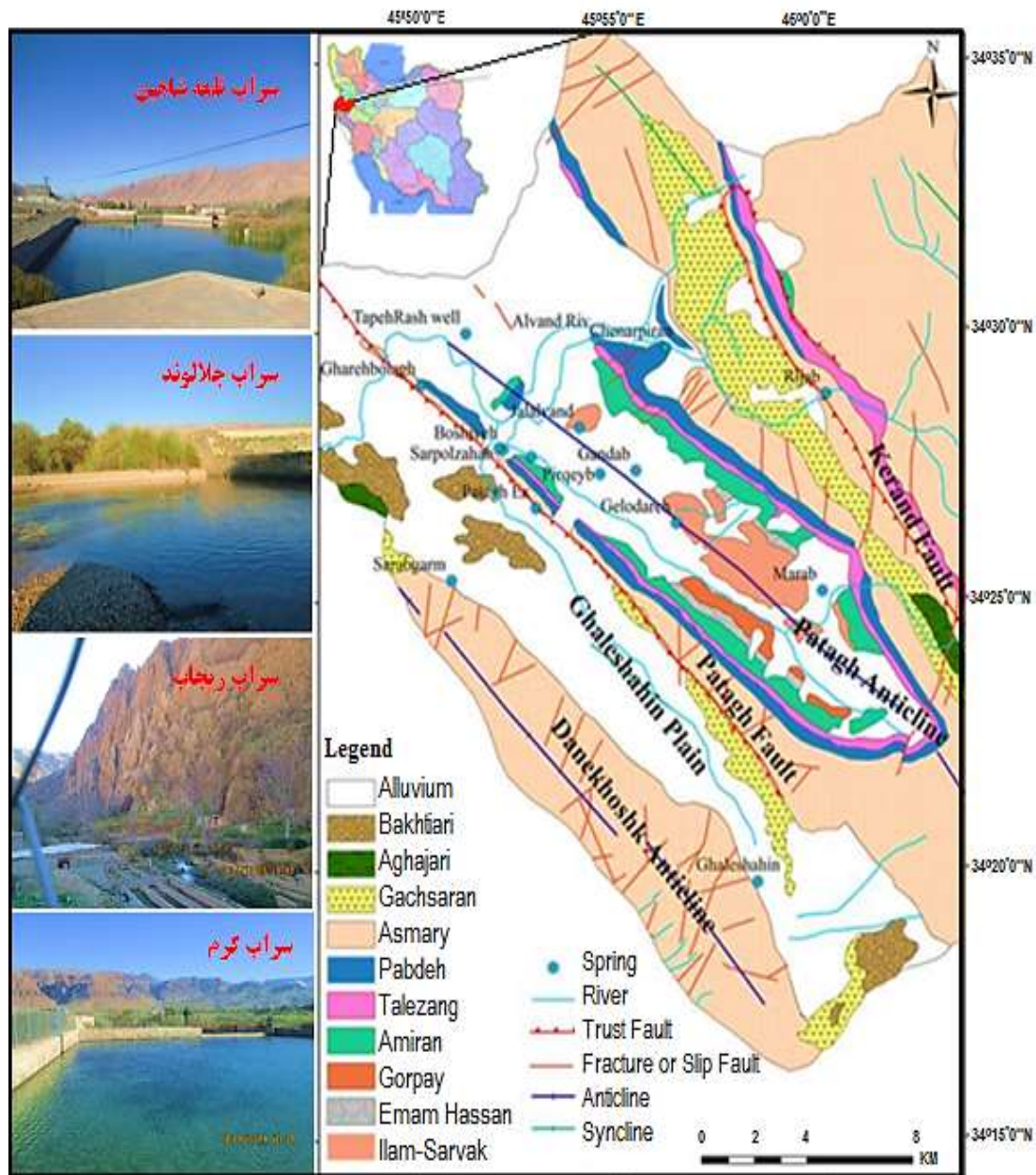
از جمله کاربردهای ایزوتوپ‌های پایدار، تعیین حوضه آبریز، منابع آلوده‌کننده (Goldschieder & Drew, 2007)، منشأ سنگ، گیاهان، نسبت سیال به سنگ در سیستم‌های گرمایی، ارزیابی دماسنجی دیرینه و میزان تولید دیرینه مواد آلی اشاره نمود (Sharp, 2007). کربن معدنی محلول (DIC) در آب شامل CO_2 ، H_2CO_3 ، HCO_3^- و CO_3^{2-} بوده (Clark & Fritz, 1997) و DOC شامل ترکیبات پیچیده‌ای از مولکول‌های آلی با ابعاد مختلف (کریمی وردنجانی، ۱۳۸۹) که حاصل انحلال مواد آلی موجود در خاک بوده و در منابع آبی مختلف دارای غلظت‌های گوناگون است (Eby, 2004). منابع زیست‌زاد و زمین‌زاد در کنترل DIC مؤثر بوده (Campeau et al., 2017) به‌طوری که منشأ CO_2 آلی ناشی از تجزیه مواد آلی دارای مقادیر ترکیب ایزوتوپی $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ بین ۲۲٪ تا ۲۶٪ است (Marques et al., 2013) و با $\delta^{13}\text{C}$ تهی‌شده حاکی از نقش کلیدی CO_2 تنفس خاک داشته (Mora & Blaser, 2019) و در کربن معدنی محلول حاصل از انحلال کربنات‌های دریایی، مقدار $\delta^{13}\text{C}$ نزدیک صفر (Sharp, 2007) و در کانی‌های کربناته سنگ‌های دگرگونی ۰٪ تا ۱۰٪ هستند (Clark, 2015) و آب چشمه‌ها با لیتولوژی سیلیکاته دارای مقدار $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ تهی‌تری نسبت به (بین ۲۱/۲٪ تا ۱۳/۱٪) چشمه‌ها با لیتولوژی کربناته (بین ۱۳/۲٪ و ۹/۷٪) است (Shin et al., 2011). از سایر عوامل مؤثر در میزان DIC و DOC و نیز ترکیب ایزوتوپی کربن ($\delta^{13}\text{C}$) پوشش گیاهی، CO_2 تولیدی خاک، باز یا بسته بودن سیستم نسبت به کربن دی‌اکسید، انحلال مواد آلی موجود در خاک هستند (Clark & Fritz, 1997).

هر چند در ایران در رابطه با کاربرد ایزوتوپ‌های پایدار در منابع آبی مطالعات زیادی صورت گرفته است (محمدزاده و ابراهیم پور، ۱۳۹۱؛ خدایی و همکاران، ۱۳۹۱؛ نیک قوجق و محمدزاده، ۱۳۹۲؛ محمدزاده و امیری، ۱۳۹۸؛ Amiri et al., 2015؛ Mohammadzadeh, 2010؛ Shamsi et al., 2014؛ Mohammadzadeh & Aravena, 2015؛ Mohammadzadeh & Kazemi, 2017)، اما در رابطه با کاربرد ایزوتوپ‌های پایدار کربن در منابع آبی تحقیقات بسیار اندک بوده و عمدتاً در چند سال اخیر به آن توجه شده است (محمدزاده و شیرنژاد، ۱۳۹۴؛ محمدزاده و کاظمی، ۲۰۱۷؛ Mohammadzadeh & Heydarizad, 2020؛ پارسا صدر و همکاران، ۱۴۰۰؛ Parsasadr et al., 2021). استفاده از روش‌های ایزوتوپی می‌تواند در بررسی منابع آبی مختلف از جمله یافتن منشأ کربن و تعیین منبع آلودگی مؤثر باشد و نیز می‌تواند به عنوان روشی نوین مورد استفاده قرار گیرد، که در این پژوهش انجام گرفته است. از جمله اهداف این مطالعه بررسی منشأ کربن محلول در منابع آبی منطقه سرپل ذهاب، تعیین غلظت DIC، DOC و مقادیر $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ ، بررسی تغییرات فصلی و مکانی آنها و عوامل مؤثر بر انحلال کربنات‌ها می‌باشد.

موقعیت جغرافیایی و زمین‌شناسی منطقه

منطقه سرپل ذهاب بین طول جغرافیایی ۴۶° ۴۵' تا ۴۶° ۰۹' شرقی و عرض جغرافیایی ۳۴° ۱۷' تا ۳۴° ۳۶' شمالی در غرب ایران و در استان کرمانشاه قرار گرفته و مساحت محدوده ۶۲۰/۳ کیلومتر مربع است.

محدوده مطالعاتی سرپل ذهاب بین تاقدیس‌های آهکی شمال غرب زاگرس قرار گرفته و دارای منابع آب کارستی مهمی بوده و رودخانه الوند از لحاظ آب‌های سطحی رود اصلی منطقه و از مناطق مرتفع شرق و شمال شرق سرچشمه گرفته است و شاخه‌های آن در شهر سرپل ذهاب به هم پیوسته و از غرب منطقه خارج و در جهت قصر شیرین جریان پیدا می‌کند. در منطقه مورد مطالعه آبخوان کارستی در زیر آبخوان آبرفتی واقع گردیده و نقش مهمی در تشکیل سفره‌های آب زیر زمینی دارد. سازند آسماری و آهکی ایلام به ترتیب در دشت قلعه شاهین و بشیوه آبخوان‌های کارستی را تشکیل می‌دهند. منابع آب زیر زمینی در منطقه شامل چاه‌ها و چشمه‌ها هستند. بررسی منابع آب کارستی و آبرفتی نشان دهنده تغذیه از باران‌های ناشی از توده جوی باران‌زا با منشأ مدیترانه‌ای هستند و داده‌های ایزوتوپی $\delta^{18}\text{O}$ و $\delta^2\text{H}$ نشان می‌دهد که منشأ باران در منطقه تحت تأثیر آب‌های مدیترانه‌ای است (محمدزاده و امیری، ۱۳۹۸). در دشت قلعه شاهین آب از سراب قلعه شاهین به طرف سراپگرم جریان داشته و در دشت بشیوه از طرف چشمه ماراب به طرف چشمه گنداب در حرکت است (محمدزاده و سلیمانی ولیکندی، ۱۳۹۷). بیشتر گسل‌های منطقه از نوع تراستی و امتداد لغز و روند گسل‌های تراستی در جهت شمال غرب - جنوب شرق و گسل‌های امتداد لغز در منطقه باعث شکستگی در تاقدیس‌ها شده و اکثراً دارای راستای شمال شرق - جنوب غرب هستند (امیری، ۱۳۹۵). سازندهای منطقه شامل سازندهای ایلام، گورپی، امیران، تله‌زنگ، پابده، آسماری، گچساران، آغاچاری، بختیاری و آبرفت‌های کواترنری می‌باشد. بیشترین رخنمون را واحدهای سنگی سازند آهکی آسماری و رسوبات آبرفتی کواترنری (محمدزاده و همکاران، ۱۳۹۵) داشته و به دلیل وجود سازندهای کربناته و مساعد بودن شرایط کارست‌زایی دارای ژئومورفولوژی کارست توسعه یافته بوده و باعث شکل‌گیری سیستم‌های کارستی شده که فراوانی سراب‌ها و چشمه‌های کارستی نشان دهنده آن است (محمدی و همکاران، ۱۳۹۷). با توجه به اینکه سازند آسماری این منطقه سنگ آهک توده ای دارای درز و شکستگی زیاد است، چشمه‌ها دارای دبی نسبتاً خوبی است و بیانگر توسعه نسبی کارست در سازند آسماری است. سیستم اصلی کارست در منطقه مورد مطالعه افشان و به صورت بخشی در بعضی مناطق کانال‌ها و سیستم جریان مجرای را دارا می‌باشد (محمدزاده و امیری، ۱۳۹۸). با توجه به اینکه در بین سازندهای موجود در منطقه بخش زیادی از سازندها از واحدهای آهکی شکل گرفته (آسماری و ایلام)، سازندهای زمین‌شناسی می‌توانند بر ترکیب آب و نیز ترکیب ایزوتوپی $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ تأثیر گذار باشند.



شکل ۱: نقشه زمین‌شناسی و موقعیت نقاط نمونه‌برداری منطقه سرپل‌ذهاب (برگرفته از نقشه زمین‌شناسی ۱:۲۵۰۰۰۰ قصر شیرین، شرکت ملی نفت ایران، (۱۳۸۸)) و تصاویر تعدادی از چشمه‌های کارستی مهم منطقه.

مواد و روش‌ها

در طی دو فصل تر (دی ماه ۱۳۹۳) و خشک (مهر ماه ۱۳۹۴) از منابع آبی مختلف منطقه شامل آب‌های سطحی و زیرزمینی (چشمه‌ها، چاه‌ها، تونل‌ها و رودخانه‌ها) جهت بررسی تغییرات مقادیر کربن معدنی محلول (DIC)، کربن آلی محلول (DOC) و مقادیر ایزوتوپی کربن ($\delta^{13}C$) و تعیین عوامل مؤثر بر آن‌ها نمونه‌های آب جمع‌آوری (شکل ۱) و اندازه‌گیری پارامترهای صحرایی و نمونه برداری از منابع آبی مختلف بر اساس دستورالعمل مرکز تحقیقات آب‌های زیر زمینی و ژئوترمال (متاب) دانشگاه فردوسی مشهد (محمدزاده، ۱۳۹۵) صورت گرفته است. برای محاسبه ثابت‌های واکنش از روابط ۱ تا ۷ استفاده شده است که I و Z ، γ ، m ، a ، P_{CO_2} ، T ، K_1 ، CO_2 به ترتیب اولین ثابت‌های تفکیک کربنیک اسید، ثابت کربن دی اکسید، دما، فشار جزئی کربن دی اکسید، اکتیویته، غلظت، ضریب اکتیویته، عدد اتمی و قدرت یونی هستند (Clark, 2015; Clark, 1997).

$$\log \gamma_{\text{HCO}_3^-} = -0.5 \times Z^2 \times \sqrt{I} \quad (\text{رابطه ۱})$$

$$I = 0.01 \text{ و } a_{\text{H}^+} = 10^{-\text{pH}} \quad (\text{رابطه ۲})$$

$$a_{\text{HCO}_3^-} = m_{\text{HCO}_3^-} \times \gamma_{\text{HCO}_3^-} \quad (\text{رابطه ۳})$$

$$K_1 = 1.1 \times 10^{-4} T^2 - 0.012 \times 1.11 + 6.58 \quad (\text{رابطه ۴})$$

$$a_{\text{H}_2\text{CO}_3} = a_{\text{HCO}_3^-} \times a_{\text{H}^+} / K_1 \quad (\text{رابطه ۵})$$

$$K_{\text{CO}_2} = 0.00009 T^2 - 0.0167 - 1.11 \quad (\text{رابطه ۶})$$

$$P_{\text{CO}_2} = a_{\text{H}_2\text{CO}_3} / K_{\text{CO}_2} \quad (\text{رابطه ۷})$$

نمونه‌های آب در ظروف شیشه‌ای رنگی ۴۰cc جمع آوری و در شرایط دمایی مناسب تا زمان اندازه‌گیری نگهداری و به آزمایشگاه ایزوتوپی دانشگاه اوتاوا کانادا به منظور اندازه‌گیری میزان ایزوتوپی کربن ($\delta^{13}\text{C}$) و تغییرات غلظت کربن آلی و معدنی محلول (DIC و DOC) ارسال گردید. پارامترهای صحرائی دما (T)، هدایت الکتریکی (EC)، مواد جامد محلول (TDS) و pH^۶ توسط دستگاه مولتی پارامتر صحرائی (VWR) در محل و در زمان نمونه‌برداری اندازه‌گیری شده است. جهت تعیین میزان DIC و DOC از آنالیزور^۶ TIC-TOC و برای اندازه‌گیری میزان ایزوتوپ کربن از دستگاه طیف سنج جرمی نسبت ایزوتوپی جریان پیوسته (CF-IRMS) مدل دلتا پلاس^۳ ساخت آلمان استفاده گردید. دقت اندازه‌گیری ایزوتوپها $\pm 0.2\%$ و غلظت کربن آلی و معدنی 2% می‌باشد (Mohammadzadeh and Clark, 2008; St-jean, 2003; Mohammadzadeh et al., 2005; & 2011).

نتایج و بحث

نتایج حاصل از اندازه‌گیری پارامترهای صحرائی و داده‌های مربوط به آنالیز غلظت کربن آلی و معدنی محلول (DIC و DOC) و ترکیب ایزوتوپی کربن ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$) نمونه‌های منابع آبی مختلف (آب‌های زیرزمینی و سطحی) در منطقه مورد مطالعه در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱: پارامترهای صحرائی، غلظت DIC، DOC و مقادیر ترکیب ایزوتوپی کربن در نمونه‌های آب منطقه مورد مطالعه

Log Pco ₂	[NO ₃ ⁻]/[HCO ₃ ⁻]	[HCO ₃ ⁻]/[Ca ²⁺ +Mg ²⁺]	$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ (%VPBD)	DIC (mg-C/L)	DOC (mg-C/L)	ارتفاع (متر)	pH	T (°C)	مکان نمونه برداری
فصل تر (دی ماه ۱۳۹۳)									
-۰/۹	۰/۱	۱/۳	-۱۲/۱	۹۴/۴	۰/۲	۵۴۴	۶/۰	۱۹/۵	سراب قره بلاغ
-۱/۰	۰/۱	۱/۵	-۱۰/۹	۷۱/۶	۰/۳	۵۷۱	۶/۲	۲۵/۰	سرابگرم
-۲/۰	۰/۰	۱/۷	-۱۳/۰	۷۲/۴	۰/۲	۶۳۵	۷/۳	۱۷/۰	چنار پیران
-۲/۰	۰/۰	۱/۹	-۱۱/۵	۶۵/۷	۰/۱	۱۰۱۶	۷/۳	۱۳/۷	ریجاب
-۳/۰	۰/۰	۲/۱	-۱۰/۵	۶۸/۱	۰	۸۴۸	۸/۴	۱۳/۹	سراب ماراب
-۱/۴	۰/۱	۱/۵	-۱۰/۲	۶۸/۵	۰/۱	۸۱۲	۶/۶	۱۷/۳	سراب قلعه شاهین

Temperature^۱
 Electricity Conductivity^۲
 Total Dissolved Solids^۳
 Potential Hydrogen^۴
 Multi Parameter Research Meter Handheld^۵
 Total Inorganic-Organic Carbon^۶
 Continue Flow-Isotope Ratio Mass Spectrometry^۷

گلودره	۱۹/۱	۷/۲	۶۸۵	۰/۸	۸۷/۵	-۱۱/۹	۲/۴	۰/۰	-۱/۷
چشمه جلالوند	۱۹/۸	۷/۰	۵۸۷	۰/۲	۱۰۴/۴	-۱۲/۶	۱/۵	۰/۱	-۱/۶
پیرغیب	۱۸/۲	۶/۳	۶۱۴	۰/۳	۱۰۲/۴	-۱۳/۱	۱/۵	۰/۱	-۱/۱
گندآب	۲۲/۹	۶/۵	۶۱۰	۰/۷	۱۱۷/۰	-۱۵/۷	۰/۴	۰	-۱/۳
ورودی تونل پاتاق	۲۲/۵	۹/۴	۵۷۴	۰/۱	۱۴/۸		۱/۷	۰/۲	
خروجی تونل پاتاق	۲۱/۵	۷/۷	۵۸۴	۰/۵	۷۳/۰	-۱۱/۹	۰/۴	۰/۲	-۲/۳
الوند دشت بشیوه	۲۵/۰	۷/۵	۵۷۴	۰/۵	۵۶/۴	-۸/۰	۱/۶	۰/۰	-۲/۴
الوند سر پل ذهاب	۲۵/۰	۷/۹	۵۵۳	۰/۳	۶۲/۷	-۱۰/۴	۲/۳	۰/۰	-۲/۵
سر شاخه بالایی الوند	۱۴/۲	۷/۱	۵۹۴	۰/۱	۶۳/۷	-۱۱/۶	۱/۹	۰/۰	-۲/۱
چاه تپه رش	۱۷/۵	۶/۳	۵۶۵	۰/۹	۴۹/۹		۱/۰	۰/۲	-۱/۳

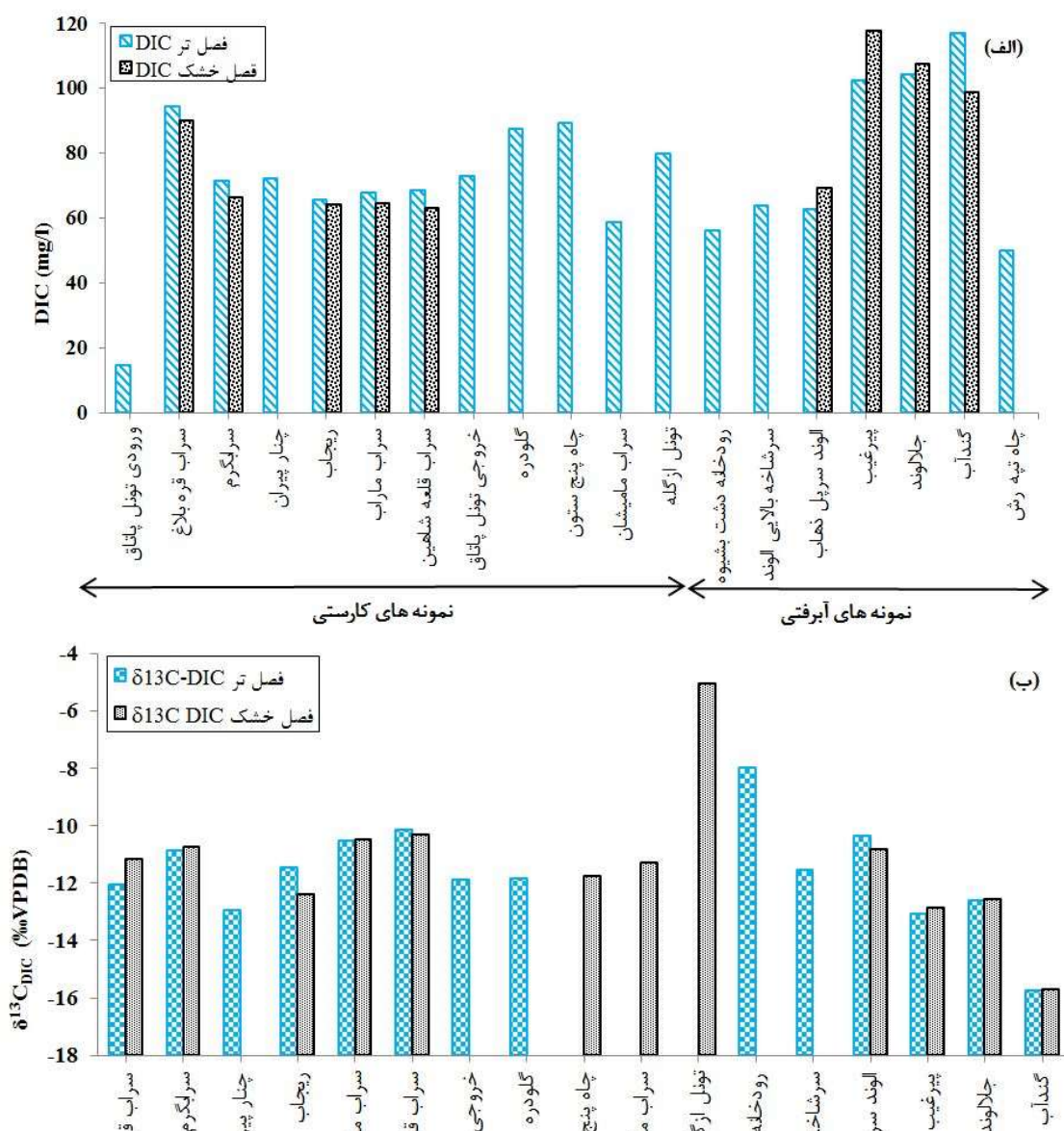
فصل خشک (مهر ماه ۱۳۹۴)

سرابگرم	۲۸/۰	۷/۲	۵۷۱		۶۶/۴	-۱۰/۸	۲/۱	۰/۰	-۱/۷
سراب قره بلاغ	۲۱/۰	۶/۷	۵۴۴		۹۰/۰	-۱۱/۲	۱/۷	۰/۰	-۱/۲
سراب قلعه شاهین	۱۸/۳	۶/۹	۸۱۲		۶۳/۳	-۱۰/۳	۱/۹	۰/۰	-۱/۶
چشمه جلالوند	۲۵/۰	۷/۰	۵۸۷		۱۰۷/۵	-۱۲/۶	۲/۱	۰/۱	-۱/۴
پیرغیب	۲۵/۰	۷/۲	۶۴۱		۱۱۷/۹	-۱۲/۹	۲/۲	۰/۰	-۱/۵
گندآب	۳۰/۷	۶/۹	۶۱۰		۹۸/۹	-۱۵/۷	۱/۱	۰/۰	-۱/۳
ریجاب	۱۵/۵	۶/۶	۱۰۱۶		۶۴/۱	-۱۲/۴	۱/۶	۰/۰	-۱/۴
سراب ماراب	۱۷/۵	۶/۷	۸۴۸		۶۴/۶	-۱۰/۵	۱/۷	۰/۰	-۱/۴
چاه پنج ستون	۲۷/۲	۷/۲	۷۰۸		۸۹/۵	-۱۱/۸	۲/۳	۰/۰	-۱/۶
الوند سر پل ذهاب	۲۴/۰	۷/۵	۵۷۴		۶۹/۵	-۱۰/۹	۱/۹	۰/۰	-۲/۰
سراب مامیشان	۲۷/۵	۷/۵	۴۲۲		۵۸/۹	-۱۱/۳	۲/۲	۰/۰	-۲/۱
تونل ازگله	۲۲/۹	۷/۸	۵۸۳		۸۰/۰	-۵/۱	۰/۵	۰/۰	-۲/۲

تغییرات فصلی غلظت DIC و ترکیب ایزوتوپی کربن ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$) در منابع آبی منطقه

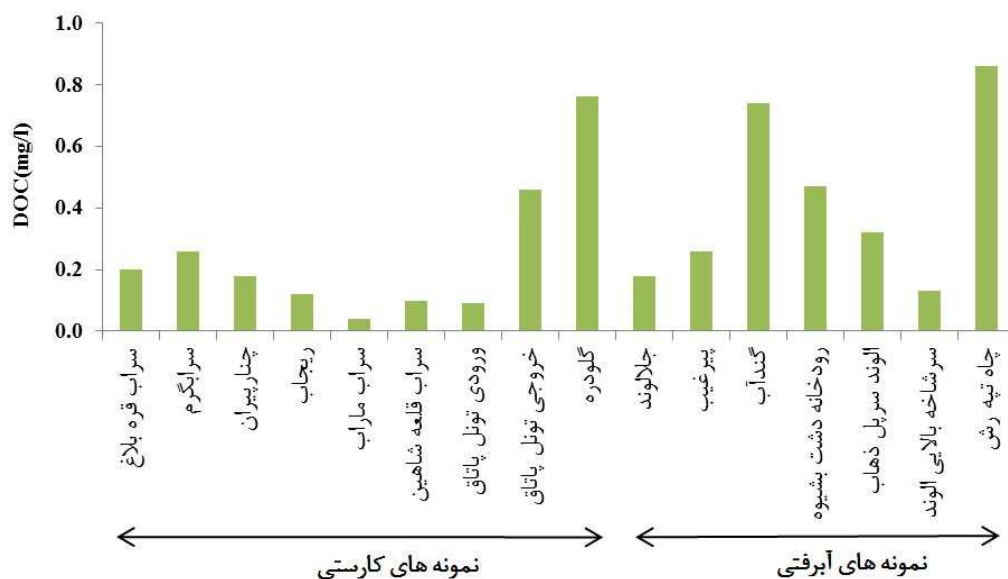
مقادیر pH در منطقه بین ۶ تا ۹/۴ با میانگین ۷/۲ نشان دهنده وجود بی کربنات (HCO_3^-) به صورت گونه غالب DIC در منابع آب منطقه است. میزان DIC نمونه‌های آب در فصل تر بین ۱۴/۸ تا ۱۱۷ mg/l با مقدار میانگین ۷۱/۹ mg/l متغیر بوده و بیشترین و کمترین مقدار آن به ترتیب در نمونه گنداب و ورودی تونل پاتاق است و در فصل خشک، بین ۵۸/۹ تا ۱۱۷/۹ mg/l با مقدار میانگین ۸۰/۹ mg/l تغییر می‌کند و نمونه پیرغیب و مامیشان به ترتیب بیشترین و کمترین میزان DIC را دارد. تغییرات مقادیر $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ نمونه‌های آب در فصل تر بین ۸% - تا ۱۵/۷% - با میانگین ۱۱/۷% - می‌باشد و غنی‌ترین و تهی‌ترین میزان آن به ترتیب در رودخانه الوند دشت بشیوه و چشمه گندآب و در فصل خشک بین ۵/۱% - تا ۱۵/۷% - با میانگین ۱۱/۳% - که غنی‌ترین و تهی‌ترین مربوط به تونل ازگله و گندآب بوده، تغییر می‌کند. بررسی تغییرات مقادیر DIC و $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ در فصل تر و خشک در منابع آبی منطقه (شکل ۲) نشان می‌دهد در فصل تر به دلیل بارندگی‌های بیشتر، تغذیه و کاهش دما سبب افزایش میزان CO_2 محلول در آب شده که باعث انحلال بیشتر کربنات و در نتیجه افزایش میزان DIC نسبت به فصل خشک در نمونه‌های کارستی گردیده و در چشمه‌های آبرفتی به سبب افزایش دما، کاهش بارندگی و افزایش فعالیت میکروبی (تجزیه مواد آلی) انحلال بیشتر بوده و افزایش غلظت DIC را در فصل خشک نسبت به فصل تر موجب گردیده و با توجه به شکل ۲ تغییرات فصلی $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ به جز نمونه‌های سراب قره بلاغ، الوند سرپل ذهاب و چشمه ریجاب در سایر چشمه‌ها ناچیز می‌باشد. تغییرات فصلی $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$

در نمونه ریجاب و الوند سرپل ذهاب مشابه یکدیگر و عکس تغییرات در سراب قره بلاغ بوده و در ریجاب مقادیر غنی شده تر $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ در فصل تر (-۱۱/۵%) نسبت به فصل خشک (-۱۲/۴%) دیده می‌شود. به سبب قرارگیری چشمه ریجاب در ارتفاع بیشتر، می‌توان چنین استنباط نمود که در طول فصل تر به سبب بارش‌های زیاد و ورود مقادیر زیادی از نزولات جوی حاوی گاز CO_2 اتمسفری به آبخوان کربناته باعث شده تا سنگ آهک بیشتر حل شده و موجب غنی‌شدگی $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ گردد. ورود CO_2 غنی از ^{12}C از خاک به آب در طول بارش در فصل تر در کاهش غلظت و تهی‌شدگی ترکیب ایزوتوپی ^{13}C می‌تواند نقش داشته باشد، در نتیجه در سراب قره بلاغ $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ در فصل خشک مقادیر غنی‌شده‌تری (-۱۱/۲%) نسبت به فصل تر (-۱۲/۱%) دارد. در نمونه الوند سرپل ذهاب $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ در فصل خشک (-۱۰/۹%) نسبت به فصل تر (-۱۰/۴%) تهی‌تر بوده که می‌تواند به سبب تقلیل آب‌های ورودی، بالا رفتن دما و فعالیت میکروبی حاصل از تجزیه مواد آلی باشد که موجب افزایش انحلال و غلظت DIC و در نهایت تهی‌شدگی $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ شود. در رودخانه‌هایی که حوضه‌های آبریز کربناته را زهکشی می‌کنند ترکیب ایزوتوپی $\delta^{13}\text{C}$ حدود ۱۰% - تا ۱۱% - را دارند (Sharp, 2007). میانگین $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ نمونه‌های آب منطقه (حدود ۱۱% -) بیانگر این است که منشأ آن ناشی از انحلال سنگ‌های آهکی (سازند ایلام و آسماری) و حاکی از کربناته بودن حوضه آبریز سرپل ذهاب است (شکل ۲).



تغییرات مکانی مکانی DOC، DIC و $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ در منابع آبی منطقه

میزان DOC نمونه‌های آب منطقه کم بوده و از ۰ تا ۰/۹ mg/l با میانگین ۰/۳ mg/l متغیر است (شکل ۳). بیشترین مقدار آن در نمونه‌های چاه تپه رش، گلودره و گنداب دیده می‌شود. تغییرات مکانی DOC در آب برداشت شده از نمونه‌های آبرفتی نسبت به آب برداشتی از نمونه‌های کارستی غلظت بیشتری داشته و مقادیر $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ نمونه‌های آبرفتی در دشت بشیوه نسبت به نمونه‌های کارستی سازند آسماری تهی تر بوده که می‌تواند به سبب ارتباط آبخوان کارستی دشت بشیوه با سازند ایلام (حاوی مواد آلی) باشد.



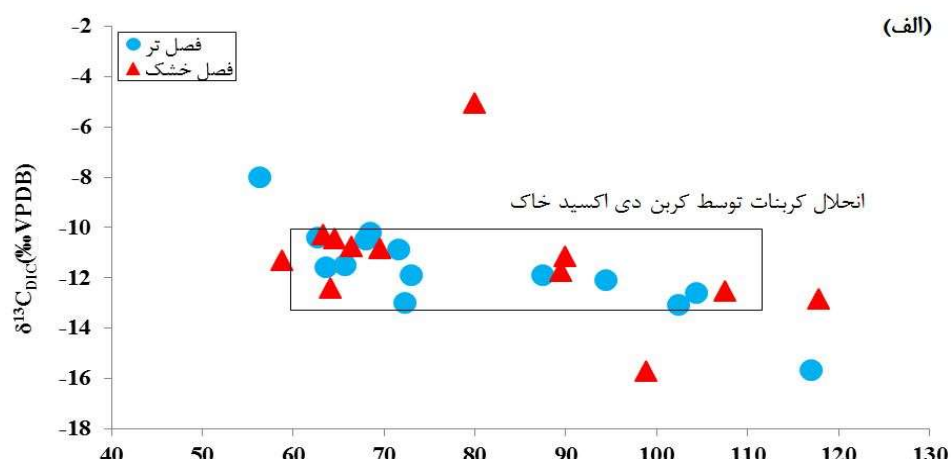
شکل ۳: غلظت کربن آلی محلول (DOC) در منابع آبی منطقه

نمونه گنداب بیشترین غلظت DIC و سبک‌ترین $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ (۱۵/۷٪-) را نسبت به بقیه چشمه‌ها دارد که ارتباط آن را با مخازن هیدروکربنی سازند ایلام نشان می‌دهد. در آبخوان کارستی سازند ایلام به دلیل حضور مواد آلی هیدروکربنی در نمونه‌های آب تهی‌شدگی $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ دیده می‌شود که با این سازند منشأ آن‌ها به نحوی در ارتباط می‌باشد. در نمونه گلودره به دلیل وجود مواد آلی شوینده (ناشی از احداث حمام در بالادست)، میزان DOC بالایی داشته و در دشت بشیوه، نمونه‌های آبرفتی پیرغیب و جلالوند نسبت به نمونه‌های کارستی سازند آسماری از نظر $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ تهی‌تر هستند که می‌تواند بیان‌کننده ارتباط آبخوان کارستی ایلام در زیر از طریق شکستگی‌ها با آبخوان آبرفتی در بالا باشد. در بین

نمونه‌های کارستی، چنارپیران به سبب فعالیت کشاورزی و ورود مواد آلاینده حاصل از آن، دارای $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ تهی شده‌تر (۱۳/۰۰٪-) است.

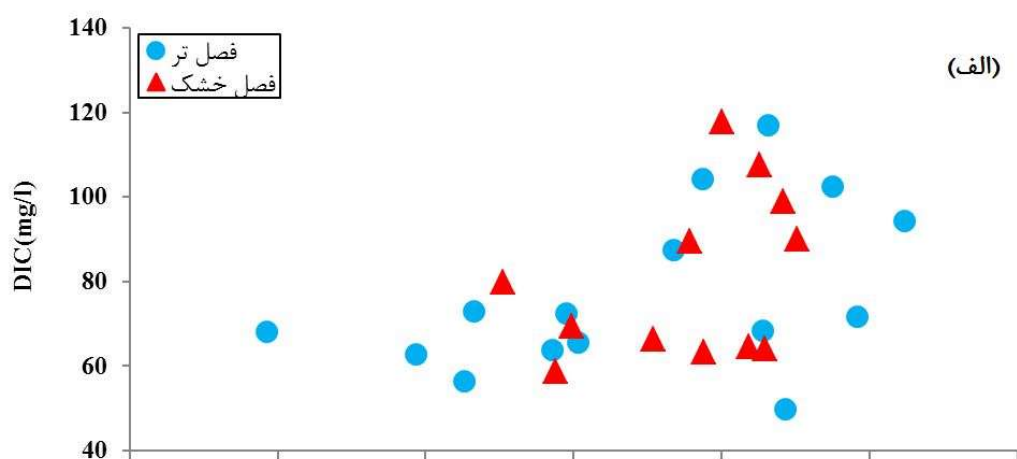
بررسی نمونه‌های واقع در حاشیه دشت قلعه‌شاهین نشان می‌دهد که از جنوب شرق به سمت شمال غرب، میزان DOC بیشتر شده بنابراین می‌توان بیان داشت که از طریق شکستگی‌های متعدد در طول دشت قلعه‌شاهین ارتباط آبخوان آبرفتی دشت قلعه‌شاهین با آبخوان کارستی تاق‌دیس دانه خشک برقرار است که می‌تواند موجب اختلاط آب آبخوان آبرفتی دشت قلعه‌شاهین با آبخوان کارستی تاق‌دیس دانه خشک شود. از سراب قلعه‌شاهین به طرف سراب قره بلاغ غلظت DIC نمونه‌های آب افزایش می‌یابد. احتمالاً به دلیل بالاتر بودن دمای آب در سراپگریم به سبب منشأ آن در اعماق (محمدزاده و امیری، ۱۳۹۸) و در نتیجه میزان انحلال سنگ آهک در سراب قره بلاغ بیشتر از سراپگریم و در سراپگریم بیشتر از سراب قلعه‌شاهین است. مقدار $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ در این سه سراب دارای روند معکوس است. مقادیر $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ از سراب قلعه‌شاهین به طرف سراب قره بلاغ تهی‌تر می‌شود. در نمونه سراب قره بلاغ تهی‌شدگی $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ می‌تواند به علت فعالیت‌های کشاورزی در دشت سرپل ذهاب، ورود آلاینده‌های آلی از طریق فاضلاب شهرستان سرپل ذهاب و اختلاط آبخوان آبرفتی دشت سرپل ذهاب با آبخوان کارستی تاق‌دیس پاتاق و نیز منشأ متفاوت سراب قره بلاغ (تاق‌دیس پاتاق) و سراب‌های قلعه‌شاهین و سراپگریم (تاق‌دیس دانه خشک) باشد. افزایش مواد آلی موجب تهی‌شدگی $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ در سراپگریم نسبت به سراب قلعه‌شاهین شده و با توجه به قرارگیری سراب قلعه‌شاهین در بالادست، زمان کافی برای انحلال سنگ آهک و واکنش سنگ با آب نبوده و غلظت DIC آن نسبت به سراپگریم کمتر و در پایین دست (سراپگریم) به دلیل افزایش فرآیند انحلال سنگ آهک میزان DIC افزایش یافته است.

در مناطق مرتفع شرق محدوده، نمونه‌های ریجاب و ماراب از تاق‌دیس‌های آهکی سازند آسماری خارج می‌شوند و دارای مقادیر DIC مشابه و به سبب وجود DOC بیشتر، چشمه ریجاب مقادیر $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ تهی‌تری دارد. نظر به اینکه سنگ‌های کربناته لیتولوژی بیشتری را در منطقه مورد مطالعه تشکیل می‌دهد، در نمونه‌های آب منشأ اصلی کربن در ارتباط با انحلال سنگ‌های آهکی (سازند ایلام و آسماری) مقادیر داده‌های ایزوتوپی $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ نمونه‌های آب، آهکی بودن منطقه را نشان می‌دهد که در مطالعات دیگر نیز مشاهده شد (محمدزاده و شیرنژاد، ۱۳۹۴؛ Li et al., 2012؛ Mohammadzadeh & Heydarizad, 2020؛ Han et al., 2018؛ Mohammadzadeh & Mahaqi, 2017). با بررسی $\delta^{13}\text{C}$ در منابع آبی بدون بازدید صحرایی یا زمین‌شناسی می‌توان به لیتولوژی غالب در حوضه آبریز یک رود که حاوی کربنات یا بدون آن است، دست یافت (محمدزاده و شیرنژاد، ۱۳۹۴). منشأ دیگر کربن موجود در نمونه‌های آبی با مقادیر ایزوتوپی $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ تهی‌شده‌تر از مواد آلی تأمین می‌شود و فعالیت میکروارگانیسم‌ها (فرآیند تبدیل DOC به DIC) سبب گردیده تا طبق شکل ۴، با افزایش مقدار DIC ترکیب ایزوتوپی $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ به سمت مقادیر تهی‌شده‌تر میل نماید و بیانگر انحلال کربنات توسط CO_2 خاک است.

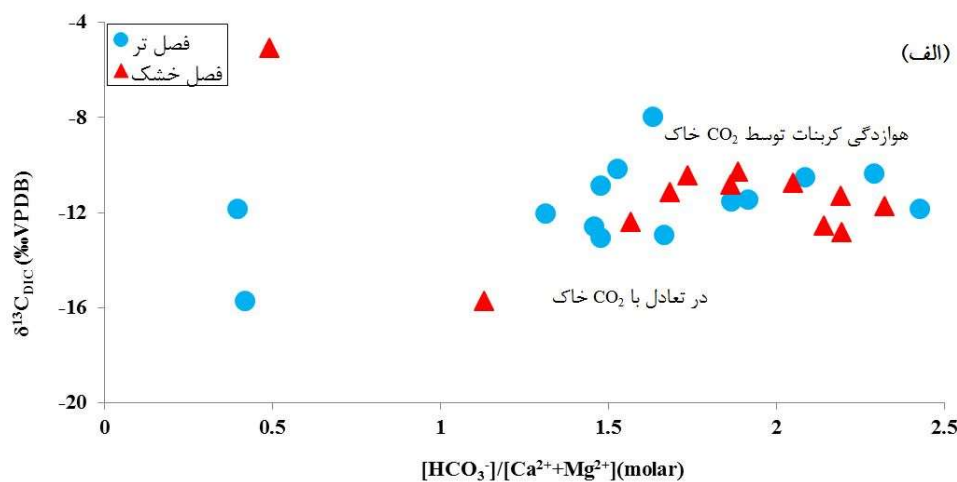


بررسی نقش فشار جزئی کربن دی اکسید (P_{CO_2}) و سایر عوامل مؤثر بر انحلال سنگ آهک و تأثیر آن‌ها در مقادیر $\delta^{13}C_{DIC}$ در منابع آبی منطقه

جهت شناخت انواع سیستم‌های کارستی از رابطه $\delta^{13}C$ و P_{CO_2} می‌توان استفاده نمود (کریمی وردنجانی، ۱۳۸۹). با استفاده از رابطه بین P_{CO_2} و DIC می‌توان نقش P_{CO_2} در انحلال سنگ آهک در یک حوضه را بررسی نمود (Clark and Fritz, 1997). گازها در خاک‌ها به طور معمول حاوی CO_2 بیشتری نسبت به اتمسفر هستند (Drever, 1997). خاک تابعی از تنفس خاک و هوازدگی کانی‌ها است (Telmer & Viezer, 1999). اکسیداسیون باکتریایی گیاهان در خاک و تنفس در منطقه ریشه مقادیر P_{CO_2} را بین 10^{-10} (atm) تا 10^{-1} (atm) نگه می‌دارد (Clark and Fritz, 1997). مقادیر P_{CO_2} به دست آمده از نمونه‌های آب منطقه بین 10^{-9} (atm) تا 10^{-10} (atm) با میانگین 10^{-8} (atm) در فصل تر و دارای مقادیر 10^{-12} (atm) تا 10^{-10} (atm) و میانگین 10^{-11} (atm) برای فصل خشک متغیر است که بیشتر از مقدار P_{CO_2} اتمسفر (10^{-5} (atm)) است (Clark and Fritz, 1997) و بیانگر انحلال کربنات موجود در سازندهای آهکی منطقه تحت تأثیر P_{CO_2} خاک بر آن است. نمونه‌هایی که P_{CO_2} بیشتری دارند دارای غلظت DIC بیشتری بوده و با توجه به بالا بودن مقادیر P_{CO_2} و $\delta^{13}C_{DIC}$ می‌توان دریافت که هوازدگی کربنات‌های منطقه توسط CO_2 خاک صورت گرفته است و نشان می‌دهد که CO_2 خاک نقش مهمی را در تغییر مقادیر $\delta^{13}C_{DIC}$ بازی می‌کند (Li et al., 2010) (شکل ۵).



انحلال کربنات توسط سولفوریک اسید و سایر اسیدها (مانند نیتریک اسید و اسیدهای آلی) در میزان DIC نمونه‌های آب نقش دارد و با انحلال آن توسط کربنیک اسید، ترکیب ایزوتوپی $\delta^{13}\text{C}$ بی کربنات محلول در آب حدود 11% تا 12% (شرایط آب و هوایی معتدل) خواهد بود (Mook, 2007). ترکیب ایزوتوپی DIC که در ارتباط با انحلال کربنات توسط کربنیک اسید است باید در حدود مقادیر 11% باشد. نقش سولفوریک اسید در انحلال کربنات با توجه به نسبت مولار $[\text{HCO}_3^-]/[\text{Ca}^{2+}]+[\text{Mg}^{2+}]$ مشخص می‌شود. انحلال کربنات توسط سولفوریک اسید و کربنیک اسید این نسبت را به ترتیب به $1/5$ و $2/5$ نزدیک می‌کند (Li et al., 2010). با توجه به مقادیر $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ نمونه‌ها در محدوده مطالعاتی (8% تا $15/7\%$) که اغلب در محدوده 11% و از لحاظ نسبت مولار $[\text{HCO}_3^-]/[\text{Ca}^{2+}]+[\text{Mg}^{2+}]$ در محدوده $2/5$ - $1/5$ واقع شده‌اند که انحلال توسط کربنیک اسید می‌تواند صورت گرفته باشد. در نمونه‌های گنداب، خروجی تونل پاتاق و تونل از گله، به دلیل داشتن مقادیر بالای یون سولفات نسبت مولار $[\text{HCO}_3^-]/[\text{Ca}^{2+}]+[\text{Mg}^{2+}]$ از مقدار 2 فاصله گرفته و به سمت مقادیر 1 و $0/5$ نزدیک شده‌اند که نشان دهنده نقش سولفوریک اسید در انحلال سنگ آهک در آبخوان کارستی سازند ایلام (چشمه گنداب و تونل از گله) و سازند گچساران (خروجی تونل پاتاق) است. مقادیر $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ در نمونه گنداب از 11% بسیار تهی شده‌تر است که به دلیل وجود مقادیر بالای مواد آلی



هیدروکربنی نشتی از سازند ایلام مربوط می‌گردد. با توجه به وجود یون سولفات در آب‌های منطقه که یا ناشی از سازند گچساران بوده (دشت قلعه‌شاهین) و یا از مواد هیدروکربنی (دشت بشیوه) منشأ می‌گیرد، سولفوریک اسید می‌تواند در انحلال سنگ آهک در این محدوده نقش مهمی ایفا نماید. آب‌هایی که نسبت $[NO_3]/[HCO_3]$ بالا داشته و از نظر مقادیر $\delta^{13}C_{DIC}$ در حدود ۱۱٪- بوده تحت تأثیر کودهای نیتراته بوده (Li et al., 2010). نمونه سراب قره بلاغ به علت فعالیت کشاورزی صورت گرفته در آن و استفاده از کودها و خروجی تونل پاتاق به دلیل فعالیت‌های حاصل از حفاری انجام شده در آن زمان و آلودگی انسان‌زاد آن در سمت راست نمودار قرار دارند. بنابراین می‌توان به وجود ارتباط آبخوان آبرفتی دشت سرپل ذهاب با آبخوان کارستی در تاقدیس پاتاق که سراب قره بلاغ از آن خارج می‌شود تا حدودی پی برد. در مورد آب‌هایی که نسبت $[NO_3]/[HCO_3]$ پایین بوده ولی مقادیر $\delta^{13}C_{DIC}$ غنی‌تر است، انحلال سنگ آهک توسط اسیدهای قوی صورت می‌گیرد. در نمونه‌هایی که نسبت مولار $[NO_3]/[HCO_3]$ پایین و از نظر $\delta^{13}C_{DIC}$ نیز مقادیر تهی‌تری دارند، CO_2 خاک حاصل از تجزیه مواد آلی در تهی‌شدگی $\delta^{13}C_{DIC}$ در آن‌ها مشهود است (Li et al., 2010) که نمونه چشمه گنداب از این نوع است. همان‌طور که در شکل ۶ نشان‌دهنده نقش ناچیز نیتریک اسید در انحلال سنگ آهک در محدوده مطالعاتی سرپل ذهاب است.

نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از این پژوهش نشان می‌دهد که میانگین مقدار DIC در نمونه‌های آب منطقه در فصل تر و خشک به ترتیب ۷۱/۹ و ۸۰/۹ میلی‌گرم در لیتر و میانگین مقدار DOC ۰/۳ میلی‌گرم در لیتر و به‌طور میانگین مقدار $\delta^{13}C_{DIC}$ در نمونه‌های آب منطقه به ترتیب ۱۱/۷٪- و ۱۱/۳٪- در فصل تر و خشک می‌باشد. مقادیر P_{CO_2} و ترکیب ایزوتوپی $\delta^{13}C_{DIC}$ در نمونه‌های آب منطقه بیانگر انحلال کربنات‌های منطقه متأثر از CO_2 خاک بر آن می‌باشد. سازندهای آهکی بخش بسیاری از لیتولوژی منطقه را تشکیل می‌دهند، و منشأ عمده کربن محلول در آب منطقه مربوط به لیتولوژی منطقه (انحلال سنگ‌های آهکی) بوده و از سایر منشأهای آن می‌توان به CO_2 خاک و تجزیه مواد آلی اشاره نمود.

پیشنهادها

با توجه به وجود مواد هیدروکربنی در سازندهای منطقه، پیشنهاد می‌شود در مطالعات آتی، ترکیب ایزوتوپی کربن آلی محلول ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$) و نیز تعیین منشأ مواد هیدروکربنی و مطالعه توأم ایزوتوپ ^{13}C در سنگ‌ها، آب و هیدروکربن‌های منطقه به منظور ارزیابی بهتر از بر هم کنش‌های انجام شده بین آنها مورد بررسی قرار گیرد.

تشکر و قدردانی

این تحقیق با استفاده از حمایت مالی شرکت آب منطقه‌ای کرمانشاه با کد CN:KSHW-92123 و کد ملی ۱۳۱۸۴۳-۷۵۹۷ انجام شده است، لذا بر خود لازم می‌دانیم از کمیته تحقیقات شرکت آب منطقه‌ای کرمانشاه کمال تشکر و قدردانی را داشته باشیم. از مساعدت همراهان گرامی در سازمان جهاد دانشگاهی استان کرمانشاه، اداره هواشناسی استان کرمانشاه، معاون توسعه مدیریت و منابع انسانی جهاد کشاورزی و رئیس کانون جهادگران استان کرمانشاه و همچنین از زحمات بی‌شائبه جناب آقای دکتر الطافی دادگر، جناب آقای مهندس اسکندری، آقای مهندس سهرابی و خانم مهندس اسکندری و همچنین آقایان کرمی و ملکی در طی انجام عملیات صحرائی کمال سپاسگزاری را داریم.

منابع

- اسکندری، ع.، محمدزاده، ح.، ناصری، ح.ر.، ۱۳۹۵. بررسی ویژگی‌های هیدروژئوشیمیایی و هیدرولوژیک غارهای قوری قلعه و کاوات استان کرمانشاه. *اولین کنفرانس بین‌المللی آب، محیط زیست و توسعه پایدار، دانشگاه محقق اردبیلی*، صص ۸-۱.
- امیری، ح.، ۱۳۹۵. بررسی رابطه بین آب‌های زیر زمینی آبرفتی و کارستی دشت سرپل ذهاب (غرب استان کرمانشاه) با استفاده از روش‌های هیدروژئوشیمیایی و ایزوتوپی. *پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه فردوسی مشهد*، ۱۱۳ص.
- بهاروند، س.، سارویی، ح.، سوری، س.، ۱۳۹۷. استعدادیابی منابع آب کارستی با استفاده از روش سلسله مراتبی فازی (مطالعه نمونه‌ای: تاق‌دیس سفیدکوه، استان لرستان). *مجله مهندسی منابع آب*، ۱۱: ۳۵-۴۴.
- پارسا صدر، ح.، ناصری، ح.ر.، علیجانی، ف.، ۱۴۰۰. تعیین منشأ دیاکسید کربن محلول در آب‌های زیرزمینی با استفاده از هیدروژئوشیمی و مدل‌سازی ایزوتوپی کربن (مطالعه موردی: آبخوان گاریز، جنوب غرب استان یزد). *مجله تحقیقات منابع آب ایران*، زیر چاپ.
- خدایی، ک.، محمدزاده، ح.، ناصری، ح.ر.، شهبسوار، عل.ا.، ۱۳۹۱. بررسی آلودگی نترات آب زیرزمینی دشت دزفول-اندیمشک و تعیین منشأ آلودگی به کمک ایزوتوپ‌های ^{15}N و ^{18}O . *فصلنامه زمین‌شناسی ایران*، ۶ (۲۲): ۹۳-۱۱۱.
- کریمی وردنجانی، ح.، ۱۳۸۹. هیدروژئولوژی کارست. *ارم شیراز*، ۴۱۴ص.
- محمدزاده، ح.، ابراهیم پور، ص.، ۱۳۹۱. کاربرد ایزوتوپ‌های پایدار و هیدروژئوشیمی به منظور بررسی منشأ و تغییرات کیفی منابع آب حوضه‌ی آبریز دریاچه زریوار. *نشریه آب و خاک*، ۲۶ (۴): ۱۰۱۸-۳۱.

- محمدزاده، ح.، شیرزاد، ز.، ۱۳۹۴. ارزیابی غلظت‌های کربن معدنی و آلی محلول و ترکیب ایزوتوپی آن‌ها در منابع آب حوضه آبریز کارده (شمال شهر مشهد). *مجله آب و فاضلاب*، ۳: ۸۱-۹۲.
- محمدزاده، ح.، اسکندری، ع.، ۱۳۹۷. استفاده از تکنیک‌های هیدروژنوشیمیایی و ایزوتوپی به منظور فهم بهتر ویژگی‌های منابع آبی مهم محدوده‌های مطالعاتی پاوه و جوانرود، استان کرمانشاه. *مجله هیدروژئولوژی*، ۱: ۸۰-۹۸.
- محمدزاده، ح.، سلیمانی ولیکنندی، ط.، ۱۳۹۷. بررسی مقدار تریتوم (^3H) در نزولات جوی و تعیین سن نسبی منابع آب های زیرزمینی در غرب کرمانشاه. *نشریه آب و خاک (علوم و صنایع کشاورزی)*، ۳۲: ۱۰۴۱-۱۰۲۹.
- محمدزاده، ح.، امیری، ح.، ۱۳۹۸. بررسی زمان ماندگاری آب‌های زیرزمینی (آبرفتی و کارستی) محدوده پل ذهاب با توجه با تغییرات زمانی و مکانی ترکیب ایزوتوپی ($\delta^{18}\text{O}$ و $\delta^2\text{H}$). *مجله تحقیقات منابع آب ایران*، ۱: ۳۴۰-۳۲۷.
- محمدزاده، ح.، ۱۳۹۵. تهیه نقشه‌های پهنه بندی و خط ایزوتوپی (^{18}O VS. ^2H). نزولات جوی استان کرمانشاه و بررسی منشأ آب‌های سطحی و زیرزمینی و تعیین سن نسبی و زمان ماندگاری آب‌های کارستی با استفاده از ردیاب‌های هیدروشمیایی و ایزوتوپی. *دانشکده علوم پایه دانشگاه فردوسی مشهد، مرکز تحقیقات آبهای زیرزمینی و ژئوترمال (متآب)*.
- محمدزاده، ح.، امیری، ح.، محسنی پور، ف.، ۱۳۹۵. ترکیب ایزوتوپی (^2H و ^{18}O) منابع کارستی: محدوده مطالعاتی پل ذهاب. *دومین همایش ملی کاربرد ایزوتوپ‌های پایدار. مشهد، دانشگاه فردوسی مشهد*، صص ۸۱-۸۶.
- محمدی، س.، ملکی، ا.، کریمی، ح.، زینتی زاده، ع.ا.، ۱۳۹۷. تحلیل کیفی چشمه‌های کارستی استان کرمانشاه با استفاده از مدل‌های آماری و هیدروشمیایی (مطالعه موردی: آبخوان کارستی توده‌های پرآو-بیستون و حوضه اروند). *فصل نامه جغرافیای طبیعی*، ۴۰: ۸۳-۶۳.
- نقشه زمین شناسی قصر شیرین، مقیاس ۱:۲۵۰۰۰۰. شرکت ملی نفت ایران. ۱۳۸۸.
- نیک قوجقی، ی.، محمدزاده، ح.، ۱۳۹۲. کاربرد ایزوتوپ پایدار کربن ۱۳ در تجزیه هیدروگراف چشمه‌های کارستی: نخستین همایش ملی کاربرد ایزوتوپ‌های پایدار، دانشگاه فردوسی مشهد، صص ۱-۶.
- Campeau, A., Wallin, M.B., Giesler, R., Löfgren, S., Mörth., C-M., Schiff., S., Venkiteswaran, J.J., & Bishop, K., 2017. Multiple sources and sinks of dissolved inorganic carbon across Swedish streams, refocusing the lens of stable C isotopes. *Journal of Scientific Reports*, <https://doi.org/10.1038/s41598-017-09049-9>.
- Clark, I. & Fritz, P., 1997. *Environmental Isotopes in Hydrology*, Press LLC, 311 p.
- Clark, I., 2015. *Groundwater, geochemistry and isotopes*. CRC press, 421 p.
- Drever, J. I., 1997. *The Geochemistry of Natural Waters: Surface and groundwater Environments*, Prentice Hall Press, 520 p.
- Eby, G. N., 2004. *Principels Of Enviromental Geochemistry*, (F. More, S. Modaberi & Farghani-Tehrani, G, Trans.). *Tehran, Nashre Daneshgahi* (In Persian), 683 p.
- Ford, D., & Williams, P., 2007. *Karst hydrogeology and geomorphology* (2th ed.). *Wiely*.
- Goldschieder, N., & Drew, D., 2007. *Methods In Karst Hydrology*, (M. Ghadimi, E. Moghimi & A. Malekian, Trans.). *Tehran., University Of Tehran Press* (In Persian).
- Han, Q., Wang, B., Liu, C-Q., Wang, F., Peng, X., Liu, X-l., 2018. Carbon biogeochemical cycle is enhanced by damming in a karst river. *Journal of Science of the Total Environment*, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.202>.
- Amiri, H., Zare, M., & Widory, D., 2015. Assessing Sources of Nitrate Contamination in the Shiraz Urban Aquifer (Iran) Using the $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ Dual-Isotope Approach Shiraz Urban Aquifer (Iran) Using the $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ Dual-Isotope Approach. *Isotopes in Environmental and Health Studies*. <https://doi.org/10.1080/10256016.2015.1032960>.

- LaMoreaux, P. E., 1991. History of karst hydrogeological studies. *proceedings of the international conferece on enviromental changes in karst areas Italy, Università di Padova*, 215-229.
- Leng, M.J. (Ed.), 2005. Isotopes in palaeoenvironmental Research. *Netherlands: Springer*, 307 p.
- Li, S.-L., Liu, C.-Q., Li, J., Lang, Y.-C., Ding, H., & Li, L., 2010. Geochemistry of dissolved inorganic carbon and carbonate weathering in a small typical karstic catchment of Southwest China: Isotopic and chemical constraints. *Jouranal of Chemical Geology*, 277: 301–309.
- Li, T. Y., Li, H. C., Xiang, X. J, KUO, Tz-Sh., LI, J. Y., ZHOU, F.L., CHEN, H. L., & PENG, L.L., 2012. Transportation characteristics of $\delta^{13}\text{C}$ in the plants-soil-bedrock-cave system in Chongqing karst area. *Journal of Earth Sciences*, 55: 685–694..
- Marques, J. M., Garçah. H., Eggenkamp, H.G. M., Neves, O., Carreira, P. M., Matias, M. J., Mayer, B., Nunes, D., & Trancoso, V. N., 2013. Isotopic and hydrochemical data as indicators of recharge areas, flow paths and water rock interaction in the thermomineral carbonate rock aquifer (Portugal). *Jouranal of Hydrology*. 476: 302-313.
- Mohammadzadeh, H., & Aravena, R., 2015. Investigating the Origin and Interaction between Karstic and Alluvial Aquifers in NW of Zagros Mountain Range, Iran, Using Isotopic and Geochemical Tools. *In Procedia Earth and Planetary Science*, 13:256–60. <https://doi.org/10.1016/j.proeps.2015.07.060>.
- Mohammadzadeh H., 2010. The meteoric relationship for ^{18}O and ^2H in precipitations and isotopic compositions of water resources in Mashhad Area (NE Iran). *1st Int. Appl. Geol. Congr. Mashhad: Islamic Azad University – Mashhad Branch.*, 555–559 pp.
- Mohammadzadeh, H., & Clark, I., 2011. Bioattenuation in groundwater impacted by landfill leachate traced with $\delta^{13}\text{C}$. *Journal of Ground Water*. doi: 10.1111/j.1745-6584.2010.00790.x.
- Mohammadzadeh, H., & Clark, I., 2008. Degradation pathways of dissolved carbon in landfill leachate traced with compound-specific ^{13}C analysis of DOC. *Journal of Isotopes in Environmental and Health Studies*. 44: 267–294.
- Mohammadzadeh, H., & Kazemi, M., 2017. Geofluids assesment of the Ayub and Shafa hot springs in kopet-dagh zone (NE Iran): An isotopic geochemistry approach. *Journal of Hindawi Geofluids*, <https://doi.org/10.1155/2017/6358680>.
- Mohammadzadeh, H., Clark, I., Marschnera, M., & St-Jeana, G., 2005. Compound specific isotopic analysis (CSIA) of landfill leachate DOC components. *Journal of Chemical Geology*, 218: 3 – 13.
- Mohammadzadeh, H., & Heydarizad., M., 2020. A conceptual model for water resources circulation patterns in Andarokh-Kardeh region (NE, Iran). *Journal of Geochemistry*.<https://doi.org/10.1016/j.chemer.2019.125593>.
- Mook, W.G., 2007. Introduction to isotope hydrology-stable and radioactive isotopes of hydrogen, oxygen and carbon, *Taylor & Francis/Balkema*.
- Mora, G., & Blaser, L., 2019. Effect of catchment lithology on dissolved inorganic carbon budgets in suburban streams of Baltimore, Maryland, during rainfall minima. *Journal of Geosciences*, <https://doi.org/10.1007/s12303-019-0006-y>.
- Parsasadr, H., Nassery, H.R., Capasso, G., Alijani, F., Caracausi, A., 2021. Hydrochemical, isotopic, and dissolved gas characterization of groundwater in Gariz aquifer, Southwest of Yazd Province, central Iran. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, In press.
- Shamsi, Abdollah, and Gholam A Kazemi., 2014. A Review of Research Dealing with Isotope Hydrology in Iran and the First Iranian Meteoric Water Line. *Journal of Geope*, 4 (1): 73–86.
- Sharp, Z., 2007. *Principles Of Stable Isotope Geochemistry*, (H. Rahim Pourbonab, H. Mirnejad & R. Sonei, Trans.). *Tehran, Farhikhtegan Alavi Press* (In Persian), 606 p.
- Shin, W. J., Chung, G. S., Lee, D., & Lee, K. S., 2011. Dissolved inorganic carbon export from carbonate and silicate catchments estimated from carbonate chemistry and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$. *Journal of Hydrology and Earth System Sciences*. 15: 2551–2560.
- St-Jean, G., 2003. Automated quantitative and isotope (^{13}C) analysis of dissolved inorganic carbon and dissolved organic carbon in continuous-flow using a total organic carbon analyser. *Journal of Rapid Commun Mass Spectrom*. 17: 419-428.

Telmer, K., & Veizer, J., 1999. Carbon fluxes, P_{CO_2} and substrate weathering in a large northern river basin, Canada: carbon isotope perspectives. *Journal of Chemical Geology*. 159: 61–86.

The effect of carbonate units dissolution on the concentration of dissolved inorganic carbon (DIC) and carbon isotope ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$), Case study: Sarpol-e-Zahab, west of Iran

Hossein Mohammadzadeh^{1,2*}, Faezeh Jangjoo²

¹Full professor, Groundwater and Geothermal Research Center (GRC), Water and Environment Research Institute, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran.

²M.Sc. Student, Department of Geology, Faculty of Science, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran.

E-mail: mohammadzadeh@um.ac.ir

Key words: Dissolved inorganic and organic carbon (DIC and DOC), Stable ^{13}C Isotope ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$), Origin of carbon, Sarpol-e-zahab.

Introduction

Karst water sources in many areas can be used as a main source of fresh water to supply water to residents and the chemical and stable isotopes technique can be used for understanding of karstic aquifers. Sarpol-e-zahab area is located in Kermanshah province, west of Iran. Alluvial deposit and Asmary formation cover the most outcrops in this area (Mohammadzadeh et al., 2016) and has an important karst water resources (Mohammadzadeh and amiri, 2019). The concentrations of inorganic and organic carbon (DIC and DOC) and variations of $\delta^{13}\text{C}$ values can be investigated to determine carbon sources in water resources. In this research, the seasonal and spatial variations of dissolved carbon concentration and values of carbon isotope in water resources of Sarpol-e-zahab region have been evaluated.

Materials and Methods

In order to evaluate the origin of dissolved carbon (DIC and DOC), samples were collected in two wet (January 2014) and dry (September 2015) seasons from surface and groundwater resources and field parameters were measured at the time of sampling. For measuring DIC and DOC concentration and variation of $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, all water samples were collected in colored glasses 40 cc and were sent to the G.G Hatch Stable isotope laboratory at the university of Ottawa and Environmental isotope laboratory at Waterloo university, Canada, for DIC, DOC and ^{13}C isotope analysis.

Discussion

The mean DIC concentrations in wet and dry seasons were 71/9 and 80/9 mg/l ppmC, respectively. By increasing the DOC concentration (with average of 0/3 mg/l), the $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ values were depleted. The average values of isotopic composition of carbon ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$) in water samples was about -11/7‰ and -11/3‰ in wet and dry season, respectively. Among the water samples, Gandab spring has high DIC concentration and due to presence of organic matter of hydrocarbon origin has depleted carbon isotope than other samples. Glodare sample has high amounts of DOC due to entry of organic detergent from upstream bath. Some samples have depleted isotopic composition due to agricultural activities and the use of pesticides. High P_{CO_2} values (with average $10^{-1/8}$ and $10^{-1/6}$ atm in wet and dry seasons, respectively), which is more than atmosphere CO_2 pressure ($10^{-3/5}$ atm), indicate weathering and dissolution of carbonates occur by soil CO_2 in study area. By increasing P_{CO_2} , the DIC concentrations were increased, however, the $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ values were depleted that can be caused by the decomposition of organic matter and root respiration of plants.

Conclusion

The results indicated that the main origin of dissolved carbon in the water samples of the Sarpol-e-zahab area is due to dissolution of carbonate rocks (lithology) and partially of it comes from organic matter and soil CO₂.

References

- Mohammadzadeh, H. & Amiri, H., 2019. Investigation of Alluvial and Karstic Groundwater Residence Time in Pol-E-Zahab Study Area Using Spatiotemporal Variation of Isotopic Composition ($\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$). *Iran Water Resources Research*. 15: 327-340.
- Mohammadzadeh, H., Amiri, H., & Mohsenipour, F., 2016. Isotopic Composition ($\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$) of Karst Water Resources: Sarpol-e-Zahab Study Area. *The 2nd national conference on application of stable isotopes, Mashhad*. 81-86.