

## تعیین سن منابع آب زیرزمینی دشت کاشان با استفاده از رادیوایزوتوپ‌های $^3\text{H}$ و $^{14}\text{C}$

محمد میرزاوند<sup>۱</sup>، هدی قاسمیه<sup>۲\*</sup>، سید جواد ساداتی‌نژاد<sup>۳</sup>، رحیم باقری<sup>۴</sup>

۱. دانش‌آموخته دکتری علوم و مهندسی آبخیزداری، دانشکده منابع طبیعی و علوم زمین دانشگاه کاشان

۲. دانشیار دانشکده منابع طبیعی و علوم زمین دانشگاه کاشان

۳. دانشیار دانشکده علوم و فنون نوین دانشگاه تهران

۴. استادیار دانشکده علوم زمین دانشگاه صنعتی شاهرود

(تاریخ دریافت ۱۳۹۸/۰۷/۰۱؛ تاریخ تصویب ۱۳۹۸/۰۹/۲۴)

### چکیده

رادیوایزوتوپ‌ها به عنوان یک دستاورد جدید در علوم محیطی، توسعه چشمگیری در زمینه مدیریت منابع آب به‌ویژه در سن‌سنجی، مدیریت تغذیه آبخوان و تفکیک نقش آلاینده‌ها در منابع آب پیدا کرده‌اند. با توجه به وضعیت بحرانی کمی و کیفی منابع آب زیرزمینی در دشت کاشان، داشتن داده‌های دقیق ایزوتوپی از منابع آب می‌تواند در مدیریت درست منابع آب تأثیرگذار باشد. در مقاله حاضر ضمن بررسی چگونگی نمونه‌برداری از منابع آب زیرزمینی و چگونگی آماده‌سازی و آنالیز نمونه‌ها برای اندازه‌گیری ایزوتوپ‌های رادیواکتیو  $^3\text{H}$  و  $^{14}\text{C}$ ، سن منابع آب زیرزمینی دشت کاشان بررسی شده است. برای این منظور، ۱۱ نمونه آب زیرزمینی برای آنالیز تریتیوم به روش غنی‌سازی و ۳ نمونه به منظور آنالیز کربن-۱۴ بررسی شد. نتایج نشان داد مقدار تریتیوم در منابع آب زیرزمینی دشت کاشان کمتر از ۰/۰۸ TU است که قدیمی بودن سن منابع آب بررسی شده را نشان می‌دهد. همچنین، نتایج سن‌سنجی با استفاده از کربن-۱۴ نشان می‌دهد سن منابع آب زیرزمینی در دشت کاشان بین ۱۰ تا ۲۱ هزار سال متغیر است. نتایج نشان داد با حرکت به شمال شرق آبخوان (خروجی آبخوان)، سن منابع آب کاهش می‌یابد که بیان‌کننده اختلاط آب‌های قدیمی در کف آبخوان با آب‌های شیرین بالایی با سن کمتر است. به طور کلی، با حرکت از جنوب غرب و غرب آبخوان به شمال شرق آبخوان، سن آب‌های زیرزمینی کاهش می‌یابد.

**کلیدواژگان:** آبخوان کاشان، ایزوتوپ رادیواکتیو، تریتیوم، کربن-۱۴، AMS.

## مقدمه

ایزوتوپ‌ها، اتم‌هایی هستند که تعداد پروتون و الکترون یکسان و نوترون متفاوت دارند، بنابراین دارای خواص شیمیایی یکسان و خواص هسته‌ای کاملاً متفاوت‌اند [۱]. ایزوتوپ‌های محیطی، شامل ایزوتوپ‌های پایدار و رادیواکتیو هستند که در محیط با غلظت‌های متفاوتی وجود دارند و محقق، هیچ کنترلی بر غلظت آن‌ها ندارد. ایزوتوپ‌ها را در حالت کلی به دو دسته ایزوتوپ‌های پایدار (قابل استفاده برای منشأیابی) و ایزوتوپ‌های رادیواکتیو (قابل استفاده برای سن‌سنجی) تقسیم می‌کنند [۲]. ایزوتوپ‌های پایدار، به آن دسته از ایزوتوپ‌هایی گفته می‌شود که با گذر زمان، تجزیه در آن‌ها صورت نمی‌گیرد و به اصطلاح، نیمه‌عمری نمی‌توان برای آنها متصور شد. از جمله مهم‌ترین ایزوتوپ‌های پایدار که در منابع آب بسیار کاربرد دارد، می‌توان به دوتریوم<sup>۱</sup> (هیدروژن سنگین)، اکسیژن-۱۸ و کربن-۱۳ اشاره کرد [۳]. ایزوتوپ‌های رادیواکتیو یا ناپایدار یا پرتوزا، به آن دسته از ایزوتوپ‌هایی گفته می‌شود که با گذر زمان، تجزیه می‌شوند و به اصطلاح، نیمه‌عمری می‌توان برای آن‌ها متصور شد. از جمله مهم‌ترین ایزوتوپ‌های رادیواکتیو که در منابع آب بسیار کاربرد دارد، می‌توان به تریتیوم<sup>۲</sup> (با نیمه‌عمر ۱۲/۳۴ سال) و کربن-۱۴ (با نیمه‌عمر ۵۷۳۰ سال) اشاره کرد [۱]. آب‌های زیرزمینی با توجه به خصوصیات آبخوان، اقلیم منطقه و شرایط جغرافیایی، می‌توانند چرخه تغذیه سریع (روزانه) و یا کندی (هزاران و یا میلیون‌ها سال) داشته باشند. بیشتر آبخوان‌ها، زمان تغذیه کوتاه‌مدتی دارند، ولی برخی از آب‌های زیرزمینی از جمله آب‌های ژرف و فسیل، دارای زمان ماندگاری زیاد هستند و ممکن است زمان تغذیه این آبخوان‌ها، مربوط به هزاران و یا میلیون‌ها سال پیش باشد [۳]. همچنین، در آبخوان‌هایی که در مناطق خشک و کویری واقع شده‌اند، به دلیل تغییر اقلیم از رژیم بارش متوسط تا زیاد به رژیم بارش خیلی کم و نیز تبخیر شدید در این مناطق، ممکن است بخش نفوذیافته به داخل زمین قبل از رسیدن به سطح ایستابی، تبخیر شود و نقشی در تراز آبخوان نداشته باشد، بنابراین عملاً این نوع آبخوان‌ها نیز، زمان ماندگاری زیاد و چرخه تغذیه

طولانی‌مدت خواهند داشت [۴]. تعیین سن آب‌های زیرزمینی یا زمان متوسط توقف آب در آبخوان، به چند دلیل اهمیت فراوان دارد. نخست اینکه با تعیین سن آب‌های زیرزمینی، چرخه تغذیه آبخوان مشخص می‌شود و در نتیجه، مدیریت آب‌های زیرزمینی و برنامه‌های تغذیه‌ای آبخوان، بهتر و مؤثرتر صورت خواهد پذیرفت. زیرا اگر آبخوان فسیل و یا جوان باشد، با داشتن دانش مربوط به سن آبخوان، می‌توان برنامه‌های متفاوتی را به منظور مدیریت آبخوان به کار گرفت. دوم اینکه با تعیین سن آب‌های زیرزمینی، می‌توان نوع کارکرد آلاینده‌های مختلف را در آبخوان از همدیگر تفکیک کرد و مدیریت بهینه‌ای برای جلوگیری از انواع آلاینده‌ها به کار گرفت [۳]. محققان مختلفی از ایزوتوپ‌های تریتیوم و کربن-۱۴ در تعیین سن منابع آب زیرزمینی استفاده کرده‌اند [۵-۸] به گونه‌ای که می‌توان گفت پرکاربردترین ایزوتوپ‌ها در سن‌سنجی منابع آب زیرزمینی، این دو رادیوایزوتوپ هستند. بنابراین، با توجه به اهمیت داشتن دانش کافی از سن آب‌های زیرزمینی در مدیریت درست منابع آب، هدف از انجام پژوهش حاضر، بررسی سن آب‌های زیرزمینی دشت کاشان به عنوان منبع اصلی منابع آب مصرفی در منطقه کاشان و آران و بیدگل با استفاده از دو ایزوتوپ پرکاربرد تریتیوم و کربن-۱۴ است. از آنجا که در کشور به دلیل نبود تجهیزات مورد نیاز آنالیز ایزوتوپی کمتر به این روش‌های آنالیز منابع آب پرداخته شده است و می‌توان گفت که مقاله حاضر برای نخستین بار است که به تشریح روش‌های سن‌سنجی منابع آب زیرزمینی به‌ویژه با استفاده از رادیوایزوتوپ کربن-۱۴ درون کشور می‌پردازد، مقاله پیش رو می‌تواند علاوه بر اینکه اطلاعات ارزشمندی برای مدیریت منابع آب منطقه مطالعه شده ارائه دهد، می‌تواند نقشه‌راهی برای علاقه‌مندان به علم ایزوتوپ هیدرولوژی در کشور باشد.

## مواد و روش‌ها

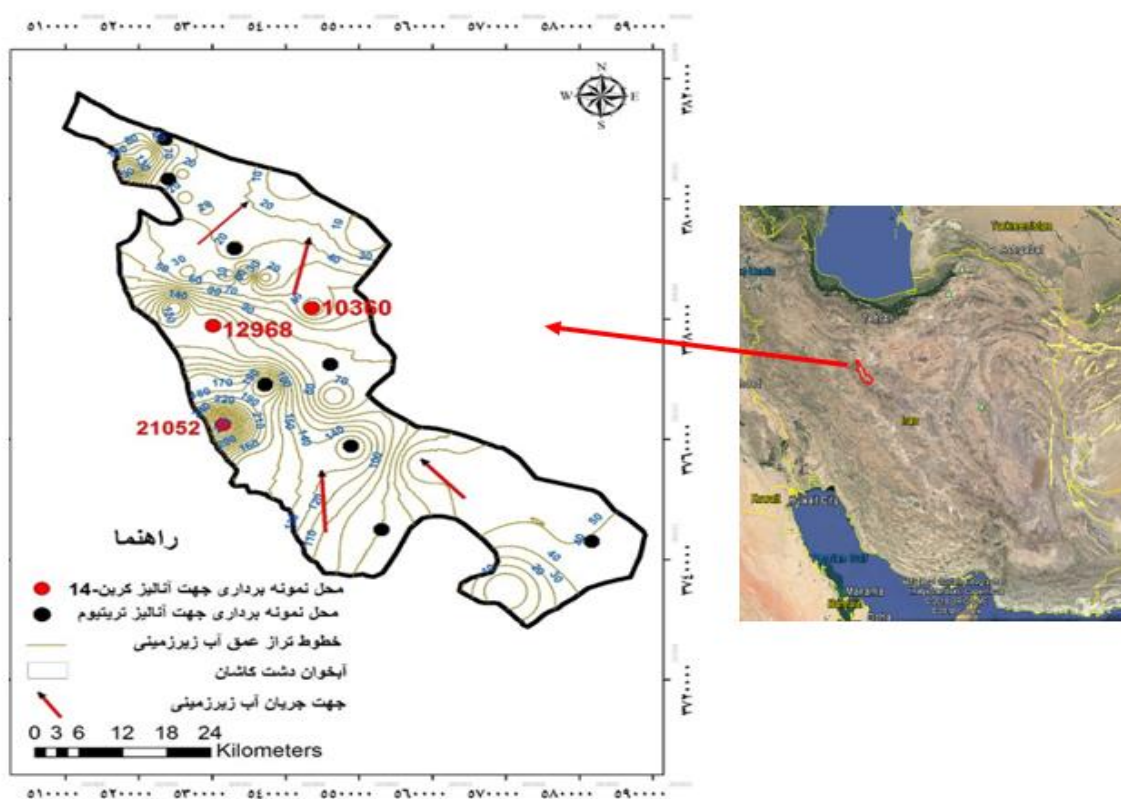
## منطقه مطالعه شده

دشت کاشان در دامنه کوه‌های کرکس و حاشیه کویر مرکزی ایران حدود ۲۴۰ کیلومتری جنوب تهران و بین طول‌های جغرافیایی ۵۱/۰۵ و ۵۱/۵۴ درجه شرقی و عرض‌های ۳۳/۴۵ و ۳۴/۲۳ درجه شمالی قرار دارد (شکل ۱). این دشت به

1. Deuterium  
2. Tritium

بهره‌برداری از منابع آب زیرزمینی، با افت متوسط سالانه حدود ۱ متر و با بیلان منفی ۴۰ میلیون مترمکعب، وضعیت بحرانی دارد و به دلیل وجود سنگ بستر مازنی و شور شدن آبخوان و نیز برگشت آب مصرفی مزارع و باغ‌ها و نبود سیستم فاضلاب شهری و روستایی، از نظر کیفی نیز با مشکل جدی مواجه است. آبخوان کاشان از نوع آزاد است که در برخی مناطق به‌ویژه در شرق آران و بیدگل، آبخوان‌هایی معلق نیز دارد [۴]. همان‌طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، جهت جریان آب زیرزمینی در دشت کاشان از جنوب غرب به شمال شرق است.

وسعت ۲۲۰۰ کیلومترمربع، شهر کاشان و بخش مرکزی آن و شهر آران و بیدگل و همه بخش‌های آن و اراضی کشاورزی واقع در دشت را شامل می‌شود. تقریباً تمام بهره‌برداری از آبخوان آبرفتی دشت کاشان نیز در همین محدوده انجام می‌گیرد [۹]. دشت کاشان به صورت یک دره باریک، دارای امتداد شمال غربی- جنوب شرقی است. عرض این دره، حدود ۳۰ کیلومتر و طول آن، ۸۰ تا ۹۰ کیلومتر است که در شمال، به دشت قم و در جنوب، به ارتفاعات مجاور منطقه نطنز و از غرب، به کوهستان و از شرق، به محدوده دریاچه نمک محدود می‌شود. آبخوان دشت کاشان به دلیل افزایش



شکل ۱. موقعیت نمونه‌برداری تریتیوم و کربن-۱۴، تراز سطح ایستابی و جهت جریان آب زیرزمینی در آبخوان دشت کاشان

توجه به روش آنالیز متفاوت است. نکته مهم در زمینه نمونه‌برداری تریتیوم آن است که نیاز به فیلتراسیون صحرائی یا چگونگی ذخیره و نگهداری خاصی نیست. حتی آلوده شدن نمونه برداشت‌شده با بخار آب اتمسفر تأثیر درخور توجهی در مقدار تریتیوم نمونه بررسی شده (با توجه به مقدار غلظت بخار آب اتمسفر، یعنی ۲۵ گرم بخار در مترمکعب رطوب جو، یا ۰/۰۰۰۰۲۵ گرم بر سی سی در مقایسه با ۱ گرم بر سی سی آب) نخواهد داشت [۳].

### نمونه‌برداری و آنالیز نمونه‌ها

#### نمونه‌برداری برای آنالیز تریتیوم و کربن-۱۴

آنالیز تریتیوم اصولاً با سه روش قابل انجام است: ۱. آنالیز تریتیوم به روش غنی‌سازی و یا مستقیم با استفاده از شمارشگر سیسیلی مایع ( $^1\text{LSC}$ )؛ ۲. آنالیز تریتیوم با استفاده از تولید ایزوتوپ دختر هلیوم؛ ۳. آنالیز تریتیوم با استفاده از روش AMS. بنابراین، نمونه‌برداری به نوعی با

1. LSC: Liquid Scintillation Quanting

مقدار هدایت الکتریکی و پراکنش متفاوت در دشت کاشان نمونه برداری شد. به منظور آنالیز  $^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$  و آنالیز نمونه‌ها با روش  $^1\text{AMS}$ ، باید مقدار کربنات هر نمونه بیشتر از ۰/۵ میلی‌گرم در لیتر باشد. بنابراین، در محل نمونه‌برداری، با استفاده از روش تیتراسیون صحرایی، مقدار کربنات و بی‌کربنات نمونه آب بررسی شده محاسبه شده و با توجه به مقدار کربنات و بی‌کربنات نمونه، نمونه‌برداری انجام شد. اطلاعات مربوط به نمونه‌برداری در جدول ۲ ارائه شده است. شایان یادآوری است که باید در زمان نمونه‌برداری عمل فیلتراسیون با کاغذ صافی ۰/۴۵ میکرومتر و نگهداری در بطری‌های سپتوم و نگهداری در یخچال صورت پذیرد [۱، ۳ و ۴]. در جدول ۱، ویژگی‌های رادیوایزوتوپ‌های تریتیوم و کربن-۱۴ ارائه شده است.

حال حاضر، در آب‌های مدرن، مقدار تریتیوم در محدوده ۲ تا ۲۰ تریتیوم (یادآوری می‌شود که ۱TU معرف نسبت T/H برابر  $10^{-18}$  است) است. با توجه به مقدار کنونی تریتیوم، مقدار ۲۵۰ میلی‌لیتر نمونه آب برای آنالیز تریتیوم مورد نیاز است. بنابراین، در پژوهش حاضر، تعداد ۱۱ نمونه از منابع آب زیرزمینی در دشت کاشان با پراکنش مناسب (شکل ۱) در ظروف ۲۵۰ میلی‌متری نمونه‌برداری و برای انجام آزمایش به مرکز تحقیقات پیشرفته دانشگاه اتاوا کانادا ارسال شد.

با توجه به اینکه در بیشتر مواقع چند روش رادیوایزوتوپی برای تعیین سن منابع آب استفاده می‌شود تا از صحت روش قبلی اطمینان حاصل شود، به منظور تعیین سن منابع آب زیرزمینی دشت کاشان و بررسی بهتر نتایج سن‌سنجی با استفاده از تریتیوم، از ۳ منطقه دشت با

جدول ۱. خصوصیات رادیوایزوتوپ‌های استفاده‌شده در تعیین سن آب‌های زیرزمینی [۳].

ردیاب	نیمه‌عمر	نیمه عمر تروپوسفری	حالت فروپاشی	اکتیویته (Bq)	نسبت جوی	منشأ	غلظت جوی
آب‌های زیرزمینی جوان (Modern Groundwater)							
$^3\text{H}$ (T)	۱۲/۳۲ سال	تقریباً یک سال	$-\beta$	0.12Bq/L	T/H = $10^{-17}$	آزمایش بمب هسته‌ای حرارتی	۵۸۰۰ توریم در بارندگی ۱۹۶۳
آب‌های زیرزمینی قدیمی / شورابه‌ها (Old Groundwater/Brains)							
$^{14}\text{C}$	۵۷۳۰ سال	تقریباً ۴ سال	$-\beta$	0.226Bq/gC	$^{14}\text{C}/\text{C}$ =1.18	کیهانی ( $^{15}\text{N}$ )	100 Pmc, 0.226Bq/g C

جدول ۲. اطلاعات نمونه‌های بررسی شده برای آنالیز تریتیوم و کربن-۱۴

کد نمونه	UTM-X	UTM-Y	EC ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	pH	$\text{HCO}_3(\text{mg}/\text{l})$
W3	۵۳۰۱۱۳	۳۷۷۸۷۹۹	۲۱۰۰	۷/۰۴	۱۵
W7	۵۴۸۹۱۰	۳۷۵۸۸۰۳	۳۶۳۰	۷/۷۲	۸/۷۸
W8	۵۵۳۰۵۵	۳۷۴۴۸۸۰	۲۲۱۰	۷/۸۷	۷۲۰
W9	۵۸۱۷۲۱	۳۷۴۲۹۲۱	۱۴۶۲	۷/۸۵	۶۶۰
W17	۵۲۳۵۳۸	۳۸۰۹۸۰۷	۷۵۰۰	۷/۲۵	۳/۱۷
W18	۵۳۱۴۹۴	۳۷۶۲۳۵۲	۲۳۰۰	۷/۵۸	۹۰۰
W19	۵۳۷۱۹۵	۳۷۶۹۰۳۱	۱۸۷۲	۸	۸۴۰
W20	۵۴۳۶۱۸	۳۷۸۱۷۹۵	۱۳۵۱۰	۷/۴۱	۱۳
W23	۵۴۶۰۹۵	۳۷۷۲۳۴۹	۱۴۲۵۰	۷/۵۷	۱۴
W31	۵۲۴۰۵۲	۳۸۰۳۲۲۱	۱۰۴۲۰	۷/۱۹	۱۰
W40	۵۳۳۰۵۲	۳۷۹۱۶۵۹	۲۸۸۰۰	۴/۱۷	۰

شد. در نمونه‌هایی که هدایت الکتریکی بیشتر از  $100 \mu\text{S}/\text{cm}$  تا  $5000 \mu\text{S}/\text{cm}$  داشتند، با اضافه کردن رزین (معمولاً Eichrom MB—B500-I-HOH) به میزان ۱ گرم در ۳۰۰ میلی‌لیتر نمونه، هدایت الکتریکی نمونه‌ها به حد قابل قبول کاهش داده شد ( $\text{EC} < 10 \mu\text{S}/\text{cm}$ ).

#### آماده‌سازی نمونه‌ها برای آنالیز تریتیوم

همان‌طور که بیان شد، تریتیوم ایزوتوپ رادیواکتیو هیدروژن است که برای تعیین سن آب‌های زیرزمینی استفاده می‌شود. در پژوهش حاضر، برای اندازه‌گیری تریتیوم، از روش شمارشگر سیسیلی مایع استفاده شد. بنابراین، ابتدا مقدار هدایت الکتریکی نمونه‌ها اندازه‌گیری



شکل ۲. نمایی از مراحل غنی‌سازی و آنالیز تریتیوم

نهایت، نمونه باقی‌مانده در هر سلول با استفاده از دستگاه Extraction Line، سدیم پراکساید از نمونه‌ها استخراج شد. سپس، با استفاده از ترازوی دقیق، مقدار ۱۰ میلی‌لیتر نمونه در ویال ۲۰ میلی‌لیتری جدید و تمیز ریخته شد و

نمونه‌هایی که مقدار هدایت الکتریکی بیشتر از ۵ هزار میکروزیمنس بر سانتی‌متر داشتند، با استفاده از دستگاه تقطیر، فیلتر و سپس مقدار هدایت الکتریکی آنها اندازه‌گیری شد. بعد از عمل تقطیر، اگر مقدار هدایت الکتریکی نمونه‌ها برای اندازه‌گیری تریتیوم قابل قبول بود، مقدار ۱ گرم سدیم پراکساید به هر یک از نمونه‌ها اضافه شد و هر نمونه درون سلول خاص خود در دستگاه غنی‌سازی تریتیوم قرار داده شد و به مدت ۶ روز منهای دو ساعت، عمل غنی‌سازی<sup>۱</sup> صورت گرفت (شکل ۲).

نمونه آب، ایزوتوپ‌های مختلفی از جمله ایزوتوپ‌های مولکول آب وجود دارد؛ ولی وقتی هدف، اندازه‌گیری ایزوتوپ تریتیوم است و مقدار غلظت این ایزوتوپ در نمونه آب بررسی شده خیلی کم است، برای آنکه مقدار غلظت در واحد حجم افزایش یابد و توسط دستگاه اندازه‌گیری شود، نمونه آب طی فرایندی به جریان الکتریکی وصل می‌شود. این جریان الکتریکی سبب می‌شود ایزوتوپ‌های سبک‌تر آب، تبخیر شوند و فقط ایزوتوپ‌های تریتیوم در نمونه باقی بمانند. بنابراین به این فرایند، غنی‌سازی ایزوتوپی گفته می‌شود.

۱. منظور از غنی‌سازی ایزوتوپی، خالص‌سازی نسبت به یک ایزوتوپ مشخص است [۳]. برای مثال، همان‌طور که درباره غنی‌سازی تریتیوم در مراحل آماده‌سازی تریتیوم بحث شده است، در یک

دارند. برای آنالیز نمونه‌ها با استفاده از روش AMS، باید نمونه به هیدرید تریتیوم ( $T_2H_2$ ) تبدیل شده و به صورت یک تارگت جامد به منظور قرار گرفتن در چرخه منبع یون سزیم تبدیل شود [۳]. در روش آنالیز تریتیوم با استفاده از روش شمارشگر سیسیلی مایع (LSC)، پس از آماده‌سازی نمونه به روش مستقیم و یا غنی‌شده، نمونه به دستگاه LSC معرفی شد و پس از ۷ روز آنالیز، مقدار تریتیوم نمونه‌ها به دست آمد.

#### آماده‌سازی نمونه‌ها به منظور آنالیز $^{14}C_{DIC}$ با استفاده از دستگاه AMS

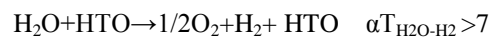
روش‌های سنتی سن‌سنجی رادیومتریک آب‌های زیرزمینی، به جدا کردن DIC از حدود ۵۰ لیتر آب زیرزمینی با استفاده از NaOH و رسوب آن به صورت DIC  $BaCO_3$  یا  $SrCO_3$  به وسیله افزودن باریوم یا کلراید استرانسیوم نیاز دارند. این در حالی است که رسوبات با درجهٔ قلیائیت زیاد، واکنش‌پذیری زیادی با  $^{14}CO_2$  اتمسفری دارند، بنابراین آلودگی نمونه به طور درخور توجهی اجتناب‌ناپذیر است. در حال حاضر، روش‌های شمارشگر رخدادهای تجزیه با روش‌های شمارنده اتم‌ها به وسیلهٔ طیف‌سنج جرمی جایگزین شده‌اند. با این وجود، فراوانی طبیعی پایین رادیوکربن حدود  $10^{12}$  یا کمتر از این حد، نیازمند طیف‌سنج جرمی شتاب‌دهنده (AMS) با انرژی زیاد است تا بتوان پرتوهای یونی کربن-۱۴ را از کربن-۱۲ جدا کرد. در روش AMS، DIC آب زیرزمینی تحت شرایط خلأ به وسیلهٔ اسیدی کردن محلول استخراج می‌شود [۱، ۳ و ۴].

به منظور آماده‌سازی نمونهٔ آب برای آنالیز کربن-۱۴، ابتدا استاندارد  $NaHCO_3$  (۰/۵، ۱ و ۱/۵ میلی‌گرم کربن) تهیه شد. سپس، ویال‌های ۵۰۰ میلی‌لیتری با تزریق ۲ میلی‌لیتر HCl، اسیدی شدند. بعد از این اقدام، ویال‌های خالی اسیدی شده و ویال حاوی استاندارد  $NaHCO_3$  با استفاده از Extraction Line وکیوم شدند. آن‌گاه نمونه‌های آب مد نظر با استفاده از فیلتر ۰/۴۵ میکرومتر، فیلتر و هر نمونه به ویال مخصوص خود با توجه به مقدار کربنات موجود در هر نمونه تزریق شدند. شایان یادآوری است که تزریق مقدار کربنات هر نمونه، باید بیشتر از ۰/۵ میلی‌گرم در لیتر باشد که با توجه به آن، هر نمونه مقدار حجم متفاوتی نیاز دارد. پس از این اقدام، ویال استاندارد به

۱۰ میلی‌لیتر کاکتیل<sup>۱</sup> به آن اضافه شد. سپس، نمونه‌ها برای اندازه‌گیری تریتیوم به دستگاه شمارشگر سیسیلی مایع منتقل شدند.

#### آنالیز تریتیوم ( $^3H(T)$ )

اندازه‌گیری مستقیم (بدون انجام فرایند غنی‌سازی) تریتیوم حد تشخیص حدود  $8 \pm 8$  TU دارد. اندازه‌گیری مستقیم نوعی روش معقول است که فقط برای اندازه‌گیری‌های با پس‌زمینه بالا مانند نزدیک نیروگاه‌های هسته‌ای به کار می‌رود. شکست ایزوتوپی بالای تریتیوم طی غنی‌سازی الکترولیتیک تریتیوم (اندازه‌گیری به روش غنی‌سازی) سبب تقسیم‌بندی تریتیوم در آب باقی‌مانده می‌شود [۴ و ۱۰]:



این روش سبب اندازه‌گیری ۱۰۰ درصد تریتیوم موجود در آب باقی‌مانده می‌شود. همچنین، موجب می‌شود که با هیدرولیز ۱۰۰ میلی‌لیتر آب به ۱۰ میلی‌لیتر، غلظت ۱۰ برابر افزایش یابد. این روش سبب کاهش دقت اندازه‌گیری تا حدود  $0.8 \pm 0.8$  TU یا حتی مقدار بهتری نیز می‌شود. برای اندازه‌گیری تریتیوم در مواد ارگانیک، باید در مواد مد نظر احتراق صورت گیرد (تبدیل به دی‌اکسید کربن و آب)، سپس تریتیوم نمونه آنالیز شود. روش دیگر آنالیز تریتیوم، اندازه‌گیری تولید ایزوتوپ دختر هلیوم-۳ ( $^3He$ ) است. طیف‌سنج جرمی گازهای نجیب می‌تواند مقادیر بسیار جزئی حتی تا ۱۰ هزار اتم هلیوم-۳ را آنالیز کند که دقت اندازه‌گیری تریتیوم را تا مقادیر خیلی جزئی نیز پوشش می‌دهد. با مقدار نمونه بیشتر و زمان طولانی‌تر، دقت اندازه‌گیری تا حدود ۰/۱ TU نیز به‌سادگی قابل دسترسی است. روش اندازه‌گیری تریتیوم از طریق اندازه‌گیری هلیوم-۳ در نمونه‌های ارگانیک که نیاز به احتراق ندارند نیز قابل استفاده است [۳]. آنالیز تریتیوم به روش AMS این مزیت را دارد که می‌توان نمونه‌های با مقدار بسیار جزئی حتی کمتر از ۱ میلی‌گرم آب یا مواد آلی را می‌توان آنالیز کرد. با این وجود، دقت اندازه‌گیری تریتیوم با روش AMS حدود  $10^{15}$  است. بنابراین، فقط نمونه‌هایی که در نزدیکی محل‌های آلوده به فعالیت‌های هسته‌ای برداشت می‌شوند، قابلیت بررسی با این روش را

1. Cocktail

عنصری نیز، دی‌اکسید کربن جمع‌آوری شده در ویال‌های شیشه‌ای در جای مخصوص در دستگاه Grafitizer قرار داده شد (شکل ۳). با برش درب ویال توسط دستگاه، دی‌اکسید کربن به داخل دستگاه مکیده شده و با هیدروژن واکنش داد و در نتیجه آن و در حضور کاتالیست پودر آهن، اکسیژن با هیدروژن واکنش داده و آب تولید شد ( $\text{CO}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$ ). از طرفی، کربن با کمک کاتالیست پودر آهن و در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد، کربن عنصری تولید کرد. آب تشکیل شده در قسمت مخصوص دستگاه، منجمد و کربن عنصری جدا شده برای تهیه تارگت، از دستگاه جدا شد [۴].



شکل ۳. ماشین تهیه کربن عنصری از دی‌اکسید کربن

میلیون ولت استفاده می‌شود. بنابراین، در این تانک الکترون‌های یون کربن تبدیل به ذرات با انرژی زیاد (پروتون) تبدیل می‌شوند و به قسمت دیگر دستگاه منتقل می‌شوند و وارد قسمت 1 Analyzer Magnet (وزن این قسمت ۱۸ تن است) می‌شود و سپس وارد قسمت Vacuum Box for Farady Cups می‌شود و  $^{12}\text{C}$  و  $^{13}\text{C}$  آنالیز می‌شوند. سپس،  $^{14}\text{C}$  از این قسمت عبور می‌کند و وارد قسمت High Energy Analyzing Magnet 2 می‌شود که با عبور از آن وارد قسمت Particle Detector (by Gas Ionization) می‌شود که با ایزوبوتین ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ) پر شده است. بنابراین، با ورود  $^{14}\text{C}$  به این قسمت، تصادم با سرعت زیاد صورت می‌گیرد و انرژی ناشی از آن با آشکارساز ثبت و در نتیجه، مقدار  $^{14}\text{C}$  اندازه‌گیری می‌شود [۱، ۳، ۴، ۱۰ و ۱۱].

### نتایج و بحث

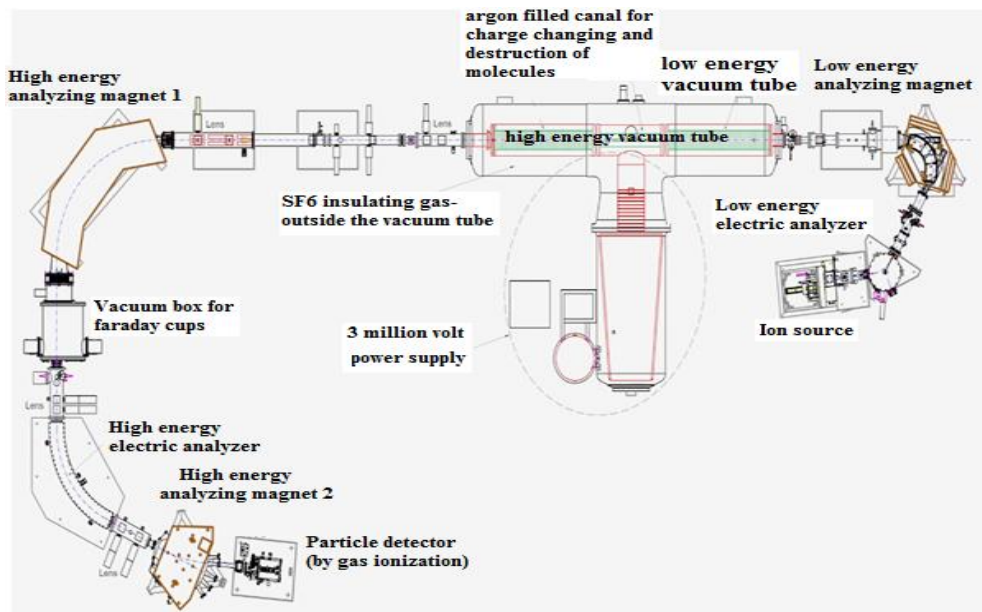
نتایج مربوط به اندازه‌گیری سن آب‌های زیرزمینی دشت کاشان با استفاده از ایزوتوپ‌های تریتیوم و کربن-۱۴ (جدول ۳) و مقدار تریتیوم در بارش شهر تهران در جدول ۴ ارائه شده است.

همراه نمونه‌ها به مدت دو ساعت به‌منظور احیای کربنات‌های موجود در نمونه به دی‌اکسید کربن گرم شدند. آن‌گاه استخراج دی‌اکسید کربن موجود در نمونه‌ها و استاندارد با استفاده از دستگاه Extraction line صورت گرفت [۴]. برای این منظور، ابتدا دستگاه Extraction line تحت خلأ درآورده شد. سپس، با استفاده از یک جریان هلیوم، دی‌اکسید کربن داخل نمونه به داخل دستگاه یادشده تزریق شد. پس از آن، با استفاده از جابه‌جایی ظروف حاوی نیتروژن مایع و اتانول، دی‌اکسید کربن از نمونه آب جدا شده و در ویال شیشه‌ای جمع‌آوری شده و با دستگاه برش، درب ویال بسته شد. برای تهیه کربن

در این مرحله، کربن عنصری برای تهیه تارگت مورد نیاز دستگاه AMS، به داخل کپسول‌های آلومینیومی منتقل شد و با قرار گرفتن در قطعات مخصوص پرس، با دستگاه پرس، تارگت تهیه شده و آماده آنالیز با دستگاه AMS شد.

### آنالیز کربن-۱۴

برای آنالیز کربن-۱۴ با استفاده از AMS (شکل ۴)، پس از آنکه کربن تبدیل به گرافیت شد، نمونه گرافیت در یک کاترید در قسمت منبع یونی دستگاه قرار می‌گیرد (حداکثر ۲۰۰ نمونه). سپس، اتم‌های کربن موجود در گرافیت تبدیل به یون می‌شوند و کربن-۱۴ الکترون اضافی دریافت می‌کند تا بتواند به جلو حرکت کند. سپس، این یون‌ها تحت تأثیر میدان مغناطیسی قرار می‌گیرند و رو به جلو حرکت می‌کنند. بنابراین، پرتوهای کربن با استفاده از تجهیزات مگنتیک و الکترواستاتیکی که در دستگاه تعبیه شده است، به جلو حرکت می‌کنند و در نهایت، وارد یک تانک بزرگ (قسمت T شکل در تصویر ۴) می‌شود که در آن از گاز  $\text{SF}_6$  به‌منظور ایجاد شرایط خلأ بسیار زیاد و ولتاژ بسیار قوی حدود ۳



شکل ۴. نمایی از دستگاه AMS در مرکز تحقیقات پیشرفته دانشگاه اتاواي کانادا

جدول ۳. نتایج آنالیز تریتیوم و کربن ۱۴ در منابع آب زیرزمینی دشت کاشان

کد نمونه	$^{14}\text{C}$ yr BP	$^3\text{H}$ (TU)
W3	۱۲۹۶۸	<۰/۸
W7	---	<۰/۸
W8	---	<۰/۸
W9	---	<۰/۸
W17	---	<۰/۸
W18	۲۱۰۵۲	<۰/۸
W19	---	<۰/۸
W20	۱۰۳۶۰	<۰/۸
W23	---	<۰/۸
W31	---	<۰/۸
W40	---	<۰/۸

جدول ۴. نتایج آنالیز تریتیوم در نمونه‌های بارش شهر تهران (منبع داده‌ها: پایگاه داده GNIP سازمان بین‌المللی انرژی اتمی)

زمان	تریتیوم (TU)	
	۱۹۸۷-۱۹۶۲	۲۰۰۴-۲۰۰۰
Jan	۳۰۳/۲۴	---
Feb	۲۶۵/۶۸	---
Mar	۳۶۸/۴۵	---
Apr	۶۶۸/۹۶	۱۲/۰۲
May	۵۶۱/۷	۱۰/۳۱
Jun	۸۵۲/۷۹	---
Jul	۱۹۷/۳۴	---
Aug	۱۷۵۲/۸۳	---
Sep	۱۶۸۷/۷۵	---
Oct	۳۷۳/۳۷	۷/۵۷
Nov	۱۱۴/۲۷	۱۱/۱۹
Dec	۲۳۰/۰۱	۴/۹۹



با توجه به اینکه روش آنالیز به صورت غنی‌سازی صورت گرفت، دقت نتایج حاصل زیاد است. نتایج آنالیز تریتیوم نشان داد مقدار تریتیوم آب‌های دشت کاشان، کمتر از TU ۰/۰۸ است (جدول ۳). به منظور بررسی سن آب‌های زیرزمینی دشت کاشان، از داده‌های تریتیوم بارش شهر تهران نیز استفاده شده است که محاسبات صورت گرفته، سن منابع آب زیرزمینی را قدیمی نشان می‌دهد (جدول‌های ۳ و ۴). از آنجا که منشأ بخش زیادی از تریتیوم موجود در چرخه هیدرولوژی، بمب‌های هیدروژنی هستند که به وسیله انسان در روی کره زمین آزمایش و استفاده شده است، بنابراین بخش زیادی از تریتیوم حاصل به بخش‌های بالایی تروپوسفر انتقال می‌یابد و بنابراین با هر واقعه بارشی، مقداری از این تریتیوم همراه با بارش نزول پیدا می‌کند [۱ و ۱۲]. بنابراین، در صورت تغذیه آب‌های زیرزمینی با استفاده از بارش محتوی تریتیوم، آنالیز تریتیوم در آب‌های زیرزمینی نیز باید مقدار تریتیوم را نشان دهد. البته، مقدار تریتیوم موجود در آب‌های زیرزمینی، به طور قطع تحت تأثیر زمان تغذیه نیز قرار خواهد گرفت [۱]. بنابراین، از آنجا که مقداری تریتیوم در بارش تهران وجود دارد و با توجه به اینکه فاصله چندانی بین کاشان و تهران وجود ندارد و هر دو منطقه، جزء حوضه آبخیز بزرگ دریاچه نمک هستند، در صورت تغذیه آبخوان کاشان با بارش‌های هر ساله، نمونه‌های آب زیرزمینی نیز باید مقداری تریتیوم داشته باشند. ولی همان‌طور که مشاهده شد (جدول ۳)، مقدار تریتیوم در منابع آب دشت کاشان کمتر از ۰/۸ TU است. بنابراین، می‌توان گفت که آب‌های زیرزمینی دشت کاشان، آب‌های قدیمی بوده و تغذیه آبخوان به قبل از دهه ۱۹۵۰ میلادی برمی‌گردد که نشان می‌دهد کمترین مقدار ممکن از بارش کنونی در منطقه آبخوان نفوذ می‌کند. از طرف دیگر، کربن ۱۴ از دیگر ایزوتوپ‌های رادیواکتیو است که تأثیر زیادی بر سن‌سنجی در گستره‌ای از زمینه‌های مختلف از جمله سن‌سنجی منابع آب دارد [۶، ۱۳ و ۱۴] و با توجه به نیمه عمر زیادی که دارد (۵۷۳۰ سال)، می‌تواند سن آب‌های خیلی قدیمی را نیز بررسی کند. به همین منظور، ۳ نمونه آب زیرزمینی با هدایت الکتریکی و موقعیت متفاوت در دشت کاشان انتخاب شده و با استفاده از روش AMS آنالیز شد (جدول ۳). نتایج بررسی کربن-۱۴ نشان داد سن آب‌های زیرزمینی دشت کاشان از ۱۰۳۶۰ تا

۲۱۰۵۲ سال متغیر است. بنابراین، می‌توان بیان کرد که آب‌های منطقه، جزء آب‌های قدیمی هستند [۱ و ۱۳-۱۶]. همان‌طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، با حرکت از جنوب غرب به شمال شرق آبخوان، سن آب‌های زیرزمینی کمتر می‌شود که دلیل آن می‌تواند کاهش سطح ایستابی و اختلاط آب‌های شیرین کم‌سن با آب‌های شور قدیمی باشد. بنابراین، با توجه به نتایج آنالیزهای تریتیوم و کربن-۱۴ و نیز نتایج به‌دست‌آمده توسط میرزاوند (۱۳۹۷) [۴] که منشأ شوری منابع آب زیرزمینی دشت کاشان را شورابه‌های قدیمی بخش تحتانی آبخوان می‌دانند، می‌توان بیان کرد که آب‌های شور زیرزمینی عمیق در کف آبخوان کاشان، آب‌های قدیمی بوده که با نفوذ آب‌های پالئومتئوریک به قسمت‌های عمقی آبخوان و ارتباط با رسوبات تبخیری، شور شده و به دلیل افزایش عمق برداشت چاه‌های بهره‌برداری، توسط فرایند آب‌کنینگ، شورابه‌های کف آبخوان بالا آمده و با آب‌های شیرین بالایی ترکیب شده و سبب شور شدن آبخوان شده است.

### جمع‌بندی

مطالعه حاضر در درجه نخست به عنوان دستورالعملی شفاف برای کاربرد رادیوایزوتوپ‌های تریتیوم و کربن-۱۴ در سن‌سنجی منابع آب زیرزمینی به‌ویژه منابع آب زیرزمینی با غلظت کم تریتیوم و سن زیاد در کشور می‌تواند برای محققان و علاقه‌مندان به علم ایزوتوپ هیدرولوژی و همچنین مدیران آب کشور مفید و راهگشا باشد. با توجه به مطالب بیان‌شده، براساس خصوصیات ژئوهیدرولوژیکی هر آبخوان، محقق باید رادیوایزوتوپ مناسبی برای سن‌سنجی انتخاب کند. با توجه به اینکه آبخوان کاشان از نوع آبخوان آزاد است، در درجه نخست به منظور یافتن اطلاعات اولیه از سن منابع آب زیرزمینی، انتخاب تریتیوم مناسب بوده است. از طرفی، در پژوهش حاضر اندازه‌گیری تریتیوم با روش غنی‌سازی صورت گرفته است که با توجه به دقتی که این روش دارد، مقادیر کم تریتیوم در آبخوان دشت کاشان با استفاده از روش LSC اندازه‌گیری شد. با توجه به نتایج اندازه‌گیری سن منابع آب زیرزمینی دشت کاشان با استفاده از تریتیوم غنی‌شده، تمامی بخش‌های آبخوان، آب‌های قدیمی محسوب می‌شوند. می‌توان بیان کرد که بارش‌های کنونی تأثیر چندانی بر تغذیه آبخوان ندارند و مخزن آب زیرزمینی تشکیل شده مربوط به

- [7]. IAEA. Isotope methods for dating old groundwater. 2013. International Atomic Energy Agency. 2013.
- [8]. Stewart MK. A 40-year record of carbon-14 and tritium in the Christchurch groundwater system, New Zealand: Dating of young samples with carbon-14. *Journal of Hydrology*. 2012; 430-431; 50-68.
- [9]. Mirzavand M, Ghazavi R. A Stochastic Modelling Technique for Groundwater Level Forecasting in an Arid Environment Using Time Series Methods. *Water Resources Management*. 2015; 29 (4): 1315-1328.
- [10]. Marchetti A, Gu F, Robl R, Straume T. Determination of total iodine and sample preparation for AMS measurement of  $^{129}\text{I}$  in environmental matrices. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*. 1997; 123: 352-355.
- [11]. James AL, Roulet NT. Investigating the applicability of end-member mixing analysis (EMMA) across scale: A study of eight small, nested catchments in a temperate forested watershed. *Water Resources Research*. 2006; 42 (8): 1-17.
- [12]. Liu TK. Estimating flow and recharge rates of groundwater in western Taiwan using radiocarbon and tritium. *Radiocarbon*. 1995; 37 (2): 531-542.
- [13]. Bouchaou L, Michelot JL, Vengosh A, Hsissou Y, Qurtobi M, Gaye CB, Bullen TD, Zuppi GM. Application of multiple isotopic and geochemical tracers for investigation of recharge, salinization, and residence time of water in the Souss-Massa aquifer, southwest of Morocco," *Journal of Hydrology*. 2008; 352 (3-4): 267-287.
- [14]. Vengosh A, Gill J, Davisson M. L, Hudson GB. A multi-isotope (B, Sr, O, H, and C) and age dating ( $^3\text{H} - ^3\text{He}$  and C) study of groundwater from Salinas Valley, California: Hydrochemistry, dynamics, and contamination processes. *Water Resources Research*. 2002; 38 (1). 1-17.
- [15]. Bhandary H, Al-Senafy M, Marzouk F. Usage of Carbon Isotopes in Characterizing Groundwater Age, Flow Direction, Flow Velocity and Recharge Area. *Procedia Environ. Sci*. 2015; 25: 28-35.
- [16]. Lai Y, Song S, Lo C, Lin T, Chu M, Chung S. Age, geochemical and isotopic variations in volcanic rocks from the Coastal Range of Taiwan: Implications for magma generation in the Northern Luzon Arc. *Lithos*. 2017; (272-273): 92-115.

بارش‌های صورت‌گرفته در گذشته است. همچنین، نتایج بررسی سن آبخوان کاشان با استفاده از کربن-۱۴، منابع آب زیرزمینی منطقه را قدیمی نشان می‌دهد که تأییدی بر نتایج تریتیوم است. با توجه به اینکه این آبخوان، منبع اصلی آب مصرفی در منطقه کاشان و آران و بیدگل است و علاوه بر اینکه با افت شدید کمی و هجوم آب شور نیز مواجه است و از طرفی، تغذیه از بارش‌های کنونی در این آبخوان حداقل است، باید با برنامه‌ریزی درست نسبت به برداشت آب از آبخوان تجدید نظر جدی صورت پذیرد و تا حد امکان سیاست‌های کنترلی بر برداشت آب‌های زیرزمینی این دشت اعمال شود.

### سپاسگزاری

با توجه به اینکه پژوهش حاضر با کد WRE1-80449 مورد حمایت مؤسسه تحقیقات آب بوده است، نویسندگان مقاله حاضر از همکاری صمیمانه این مؤسسه کمال تشکر و قدردانی را دارند. از طرفی، با توجه به اینکه آنالیزهای مورد نیاز پژوهش حاضر در دانشگاه اتاوی کانادا انجام گرفته است، لازم می‌دانیم کمال تشکر خود را از پروفسور Ian Douglas Clark به خاطر فراهم کردن هزینه و شرایط مورد نیاز انجام این آنالیزها، ابراز کنیم.

### منابع

- [1]. Clark ID, Fritz P. *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. 1<sup>st</sup> ed. CRC Press, 1997.
- [2]. Clark ID, Fritz P. *Age Dating Young Groundwater Tritium*. 2006.
- [3]. Clark ID. *Groundwater Geochemistry and Isotopes*. 1<sup>st</sup> ed. Taylor & Francis Group, 2015.
- [4]. Mirzavand M. Determine the Origin and Mechanism of Groundwater Salination in Kashan Plain using Isotopic and Hydro-geochemical Methods, Ph.D. Thesis. University of Kashan, 2018. [Persian]
- [5]. El Samad O, Baydoun R, Aoun M, Slim K. "Investigation of seawater intrusion using stable and radioisotopes at coastal area south of Beirut, the Capital of Lebanon," *Environ. Earth Sci*. 2017; 76 (4): 1-6.
- [6]. Bouchaou L, Michelot JL, Qurtobi M, Zine N, Gaye CB, Aggarwal PK, Marah H, Zerouali A, Taleb H, Vengosh A. "Origin and residence time of groundwater in the Tadla basin (Morocco) using multiple isotopic and geochemical tools," *Journal of hydrology*. 2009; 379 (3-4): 323-338.