



Determination of the Origin of Dissolved Carbon Dioxide Using Hydrogeochemistry and Carbon Isotopic Modeling: A Case Study of Gariz Aquifer, Southwest of Yazd Province

H. Parsasadr¹, H.R. Nasseri^{2*}, and F. Alijani³

Abstract

High concentrations of carbon dioxide are present in the Gariz aquifer groundwater and this phenomenon has led to many environmental hazards. In order to determine the origin of dissolved carbon dioxide in Gariz aquifer, the groundwater has been sampled from wells (35 samples) in July and October 2019. Laboratory analysis included the concentrations of major ions and stable carbon isotope ($\delta^{13}\text{C}_{\text{TDC}}$) in groundwater samples. Also some physicochemical properties of water have been measured directly in the field. On the basis of chemistry of the ions, the majority of the water samples have a chloride-sulphate alkaline-earth to bicarbonate-alkaline-earth composition and bicarbonate concentrations of groundwater samples have increased due to the presence of carbonate minerals in the aquifer as well as the significant interaction of the aquifer with carbon dioxide-rich fluids. Hydrogeochemical evolution of the aquifer groundwaters has also significantly affected by the infiltration of saline water and mixing with CO_2 -rich fluids. Hence, for investigating the origin of carbon dioxide dissolved in the aquifer the theoretical $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ values have been calculated in equilibrium with collected groundwater samples at respective sampling temperatures on the basis of the carbon isotopic balance and has been evaluated using the dissolved gases mixing model. The results highlighted two main CO_2 components: 1) an inorganic deep sourced CO_2 (^{13}C -enriched) and 2) an organic CO_2 (^{13}C -depleted). Calculated pristine isotopic composition of C (-2‰ V-PDB) that interacted with the aquifer indicated the significant contribution from a deep source of carbon dioxide inorganic in origin and decarbonation in calc-silicate rocks.

Keywords: Carbon Dioxide, Hydrogeochemistry, Isotope Compositions, $\delta^{13}\text{C}$, Gariz Aquifer.

Received: June 16, 2021

Accepted: August 31, 2021

تعیین منشأ دی اکسید کربن محلول در آب‌های زیرزمینی با استفاده از هیدروژئوشیمی و مدل‌سازی ایزوتوپی کربن (مطالعه موردی: آبخوان گاریز، جنوب غرب استان یزد)

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

چکیده

غلظت زیاد دی اکسید کربن، در آبخوان گاریز در جنوب غرب استان یزد باعث کاهش کیفیت آب‌های زیرزمینی و ایجاد مخاطرات محیط زیستی شده است. به منظور بررسی ماهیت گازهای موجود در آبخوان گاریز طی دو مرحله در تیرماه و مهرماه سال ۱۳۹۸ از چاه‌های گستره مطالعاتی ۳۵ نمونه آب زیرزمینی برداشت شده است. سنجش آزمایشگاهی شامل غلظت یون‌های اصلی و ایزوتوپ پایدار کربن ($\delta^{13}\text{C}_{\text{TDC}}$) آب‌های زیرزمینی است. برخی از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آب‌های زیرزمینی نیز در هنگام نمونه‌برداری اندازه‌گیری شده است. در این مطالعه مشخص شده است که اکثر نمونه‌ها دارای ترکیب قلیایی-خاکی-بیکربناته تا قلیایی-خاکی-کلروسولفات هستند و مقادیر غلظت بی‌کربنات نمونه‌های آب زیرزمینی به علت وجود کانی‌های کربناته در آبخوان و همچنین تعامل قابل توجه آبخوان با سیالات غنی از دی اکسید کربن افزایش یافته است. نفوذ آب شور و اختلاط آن با آب‌های غنی از CO_2 نیز روند تکامل هیدروژئوشیمیایی طبیعی آبخوان را تحت تأثیر قرار داده است. از این رو به منظور بررسی منشأ دی اکسید کربن در آبخوان مقادیر $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ به عنوان تابعی از دمای نمونه‌برداری و نسبت مولی کربن بر حسب تعادل ایزوتوپی محاسبه شده است، و با استفاده از مدل‌سازی اختلاط گازهای محلول مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج بیانگر این است که دی اکسید کربن موجود در آبخوان گاریز در اثر اختلاط گازهای غیر آلی غنی شده نسبت به کربن ۱۳ با منشأ عمیق همراه با انتشار دی اکسید کربن تهیه شده نسبت به کربن ۱۳ از منشأ آلی در تعامل با آبخوان است. با توجه به برآورد ترکیب ایزوتوپی اولیه کربن با منشأ عمیق (۲-‰ V-PDB)، عمده سیالات عمیق در تعامل با آب‌های زیرزمینی آبخوان گاریز از گوشته و کربن‌زدایی واحدهای کالک-سیلیکاته است.

کلمات کلیدی: دی اکسید کربن، ایزوتوپ کربن، هیدروژئوشیمی، آبخوان گاریز.

تاریخ دریافت مقاله: ۱۴۰۰/۳/۲۶

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۴۰۰/۶/۹

1- Ph.D. Student in Hydrogeology, Department of Minerals and Groundwater Resources, School of Earth Sciences, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran.
2- Professor, Department of Minerals and Groundwater Resources, School of Earth Sciences, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran. Email: h-nassery@sbu.ac.ir

3- Assistant Professor, Department of Minerals and Groundwater Resources, School of Earth Sciences, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran.

*- Corresponding Author

Dor: [20.1001.1.17352347.1400.17.2.15.8](https://doi.org/10.1001.1.17352347.1400.17.2.15.8)

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

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

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

*- نویسنده مسئول

بحث و مناظره (Discussion) در مورد این مقاله تا پایان پائیز ۱۴۰۰ امکانپذیر است.

کرد. با این حال مطالعات مشابه در خصوص منشأ گازها در آبخوان گاریز اندک است (Nassery and Raei, 2013). از این رو در این مقاله علاوه بر ارائه ویژگی‌های هیدروژئوشیمیایی و ایزوتوپی (δ¹³C_{TDIC}, δ¹³C_{CO₂}) منابع آب انتخابی آبخوان گاریز، سعی شده است بر اساس داده‌های هیدروژئوشیمیایی و ایزوتوپی منشأ گازهای موجود به ویژه دی‌اکسید کربن در آبخوان گاریز مورد ارزیابی قرار گیرد.

۲- روش تحقیق

۲-۱- زمین‌شناسی و هیدروژئولوژی

گستره مطالعاتی آبخوان گاریز با مساحت حدود ۹۶۶ کیلومتر مربع در جنوب غربی استان یزد در حفاصل طول‌های جغرافیایی ۵۳ درجه و ۲۵ دقیقه تا ۵۳ درجه و ۵۵ دقیقه شرقی و عرض‌های جغرافیایی ۳۱ درجه و ۱۰ دقیقه تا ۳۱ درجه و ۳۵ دقیقه شمالی واقع شده است. آبخوان گاریز عمدتاً از نهشته‌های کوهپایه‌ای جوان و تراس‌های رودخانه‌ای حاوی ماسه، شن و سنگ‌ریزه با سیمان‌شدگی ضعیف، همراه با ماتریسی از سیلت و رس تشکیل شده است. ضخامت آبخوان گاریز از کمتر از ۱۰ متر در امتداد کوهپایه‌های شمالی تا حدود ۳۰۰ متر در قسمت جنوبی منطقه مورد مطالعه متغیر است. عمق چاه‌های حفر شده در منطقه گاریز از حدود ۱۵ تا ۲۵۰ متر متغیر است، اما عمق اکثر چاه‌ها در حدود ۱۰۰-۱۸۰ متر است. مقادیر آبدی چاه‌ها نیز در آبخوان گاریز متغیر و از حدود ۰/۳ لیتر در ثانیه تا بیش از ۵۰ لیتر در ثانیه است. بخش‌های شرقی و غربی گستره مطالعاتی گاریز به ترتیب در محدوده کویر درانجیر و کویر ابرقو- سیرجان واقع شده است. این گستره از شمال توسط گرانتیت نفوذی شیرکوه، سنگ آهک‌های کرتاسه، و رسوبات پالئوزوئیک و سنوزوئیک و از جنوب توسط سنگ‌های آتشفشانی دوره ترشیری احاطه شده است (شکل ۱). گنبد‌های داسیتی دوره پالئوسن از مهم‌ترین مشخصه‌های مورفولوژیکی گستره مطالعاتی است. به طوری که گنبد داسیتی ارنان با ارتفاع ۲۸۹۲ متر از سطح دریا بلندترین ارتفاعات محدوده گاریز است. میانگین دمای سالانه حداقل ۶/۵ و میانگین دمای سالانه حداکثر ۲۱/۹ درجه سانتی‌گراد است. میانگین بارندگی سالانه در حدود ۹۸/۴ میلی‌متر است، و طبق طبقه‌بندی اقلیمی دومارتون، دارای آب‌وهوای خشک است. این گستره در کمربند مرکزی آتشفشانی- پلوتونیک ایران در یک منطقه فعال از نظر ساختاری به نام قوس ماگمایی ارومیه دختر قرار دارد و از لحاظ تکنیکی دارای گسل‌ها و چین‌های متعدد است. گسل دهشیر بافت با طول ۳۵۰ کیلومتر بیشترین تأثیر را بر ساختار تکنیکی منطقه داشته است. زیرشاخه‌های گسل دهشیر بافت پس از دوره ائوسن جناح‌های شرقی و غربی توده نفوذی ارنان را قطع کرده است و باعث ایجاد کانال‌هایی طبیعی و تسهیل ورود سیالات و

غلظت بالای گازهای محلول، به طور عمده دی‌اکسید کربن، در آب‌های زیرزمینی آبخوان گاریز از عوامل اصلی ایجاد مخاطرات زیست‌محیطی در منطقه است. هم‌اکنون عمده چاه‌های بهره‌برداری در منطقه گاریز بخصوص در اطراف توده نفوذی ارنان با آلودگی‌های ناشی از غلظت بالای گازهای محلول مواجه هستند. بسته شدن و جابجایی چاه‌ها، انفجار و تخریب چاه‌ها حین حفاری، ایجاد خسارت‌های مالی و تلفات انسانی و حیوانی، کاهش کیفیت آب و افزایش اسیدیته از جمله مهم‌ترین مخاطرات موجود برای صنعت و کشاورزی منطقه است. کربن ماده اصلی تشکیل‌دهنده زیست‌کره است و به سرعت در سیستم طبیعت بازیافت می‌شود و با توجه به اینکه نسبت ایزوتوپ‌های کربن به راحتی قابل اندازه‌گیری است، بنابراین از ایزوتوپ‌های پایدار کربن به طور گسترده‌ای برای ردیابی چرخه کربن در زمین استفاده می‌شود (Planavsky et al., 2014). دی‌اکسید کربن حاصل از فرایندهای مختلف زمین‌شناسی در آب‌های زیرزمینی دارای ویژگی‌های ژئوشیمیایی و ایزوتوپی مشخصی است. به عنوان مثال دی‌اکسید کربن متصاعد شده از گاززدایی ماگما و سیالات مشتق شده از گوشته معمولاً در بازه تغییرات ۵- تا ۸- پرمیل است (Chunsen et al., 1996; Sano and Marty, 1995)، اما تفریق ایزوتوپی کربن بین ماگما و گاز با درجات مختلف و اختلاط سنگ‌های پوسته با ترکیب شیمیایی متفاوت با ماگمای در حال صعود می‌تواند دامنه تغییرات ترکیب ایزوتوپی کربن را افزایش دهد (۹/۸- <δ¹³C_{CO₂}> <۱/۳- دهد (Zhang et al., 2017). دامنه تغییرات δ¹³C_{CO₂} تولید شده در فرایندهای مختلف دگرگونی از جمله دگرگونی ناحیه‌ای (صفر تا ۱۰-)، دگرگونی مجاورتی کربنات‌ها (۲- تا ۱۲-)، دگرگونی مجاورتی زغال‌سنگ‌ها (۱۰- تا ۲۰-)، با اینکه تا حدودی نسبت به هم دیگر همپوشانی دارند اما متفاوت هستند (Baker et al., 1995; Clayton et al., 1990; Schoell, 1983; Whitar, 1994; Wycherley et al., 1999). از این رو نسبت ایزوتوپی کربن (δ¹³C_{CO₂}) به دلیل تغییرات زیاد در مخازن مختلف، ردیابی عالی جهت بررسی منشأ CO₂ در آب‌های زیرزمینی است. تاکنون مطالعات متعددی درباره منشأ گازها از جمله دی‌اکسید کربن در آب‌های زیرزمینی انجام شده است (Fourré et al. 2011; Grassa et al., 2006; Inguaggiato et al., 2005; Caliro et al., 2005; Caracausi and Sulli, 2019). در این مطالعات با استفاده از نمونه‌برداری و آنالیزهای هیدروژئوشیمیایی و ایزوتوپی و مدل‌سازی اختلاط ایزوتوپ‌ها با منشأهای مختلف، ماهیت گازهای موجود در محیط‌های زمین‌شناسی مختلف مورد بررسی قرار گرفته است. از مهم‌ترین مطالعات انجام شده در ایران می‌توان به مطالعات (Aali et al., 2006; Delkhahi et al., 2020; Mohammadi et al., 2020; Nassery and Raei, 2013) اشاره

زیرزمینی برداشت شده است. موقعیت نقاط نمونه برداری در شکل ۱ ارائه شده است. درجه حرارت ($T^{\circ}C$)، هدایت الکتریکی (EC) و اسیدیته (pH) آب به طور مستقیم در محل نمونه برداری با استفاده از دستگاه‌های قابل حمل اندازه‌گیری شده است. نمونه‌های آب زیرزمینی در بطری‌های پلی اتیلن (HDPE) ۲۰ میلی‌لیتری به منظور آنالیز یون‌های اصلی آب زیرزمینی جمع‌آوری شده‌اند، و نیز نمونه برداری به منظور آنالیز نسبت ایزوتوپی کربن غیر آلی محلول ($\delta^{13}C_{TDIC}$) در بطری‌های شیشه‌ای کهربایی رنگ ۴۰ میلی‌لیتری انجام شده است.

گازهای عمیق به گستره مطالعاتی شده است. به طوری که در اثر این پدیده مقادیر pH در منابع آب این گستره کاهش یافته است (Nassery and Raei, 2013).

۲-۲- نمونه برداری و سنجش آزمایشگاهی

به منظور انجام این مطالعه از ۱۹ حلقه چاه در مرحله اول و ۱۶ حلقه چاه در مرحله دوم (در مجموع ۳۵ نمونه) به ترتیب در ماه‌های تیر و مهر سال ۱۳۹۸ به عنوان نماینده‌ای از فصل‌های خشک و تر نمونه آب

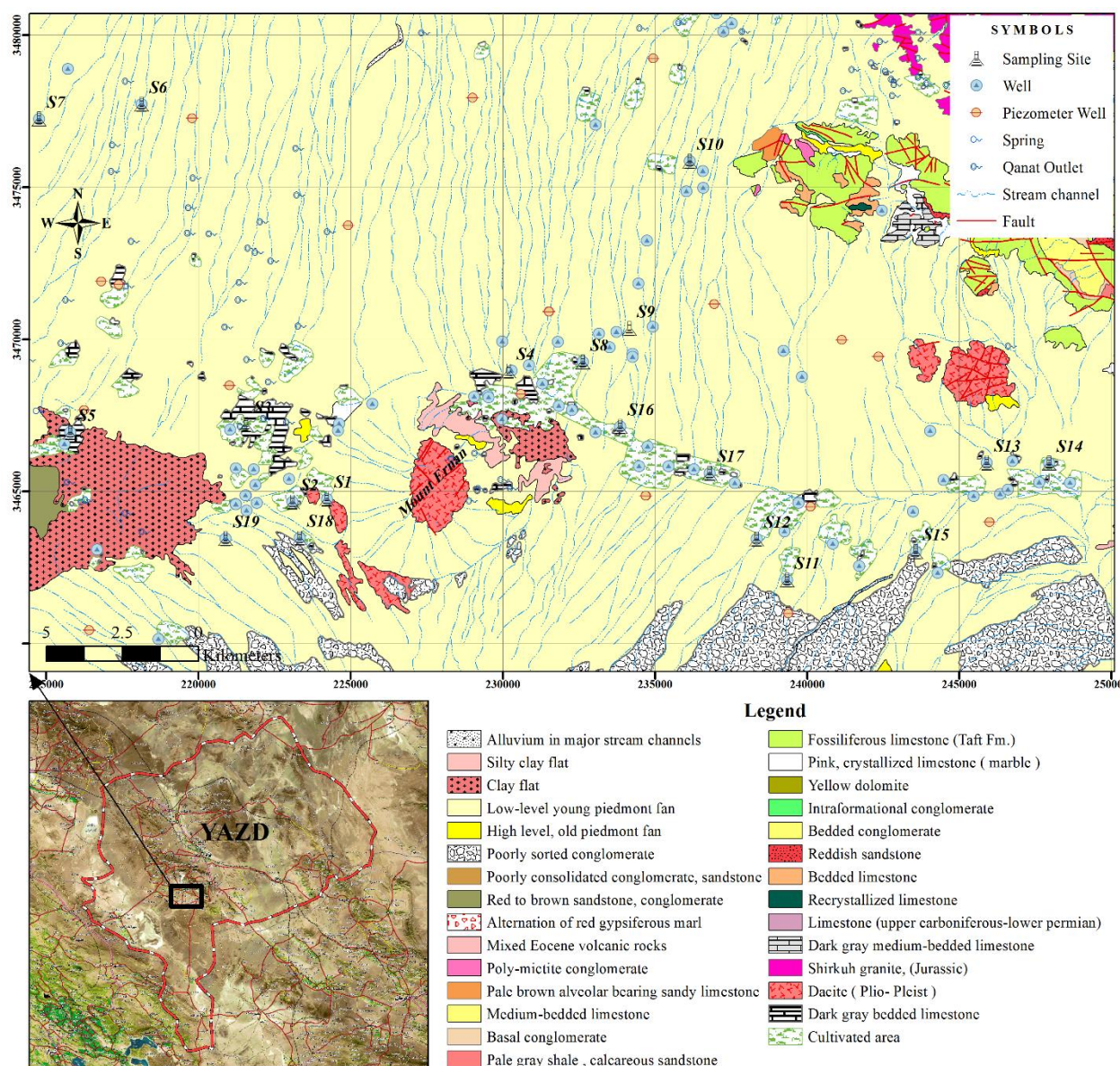


Fig. 1- Geological map and location of the sampling sites (adapted from the NIR and DEHSHIR geological maps)

شکل ۱- زمین شناسی و موقعیت نقاط نمونه برداری در گستره مورد مطالعه (اقتباس از نقشه‌های زمین شناسی، NIR و (DEHSHIR) (Chaichi and Haddadan, 2008; Ghomashi and Haddadan, 2008)

نمونه‌هایی که به منظور آنالیز یون‌های اصلی جمع‌آوری شده‌اند توسط فیلتر سر سرنگی ۰/۴۵ میکرون (PES 0.45 μm) در هنگام نمونه‌برداری فیلتر شده‌اند. نمونه‌های کاتیونی علاوه بر فیلتراسیون با استفاده از اسید نیتریک خالص به منظور جلوگیری از رسوب‌گذاری کربنات‌ها و اکسیدها تا pH کمتر از ۲ اسیدی شده‌اند. غلظت یون‌های اصلی آب زیرزمینی با استفاده از روش کروماتوگرافی یونی توسط دستگاه Dionex ICS-1100 اندازه‌گیری شده است. قلیائیت نمونه‌های آب زیرزمینی نیز با استفاده از روش تیتراسیون سنجش حجمی توسط دستگاه تیتراور (G20 Compact Titrator) با اسید هیدروکلریک (HCl 0.1N) اندازه‌گیری شده است. نسبت ایزوتوپی کربن غیر آلی محلول کل ($\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$) نمونه‌های آب زیرزمینی با استفاده از روش ارائه‌شده توسط Capasso et al. (2005) تعیین شده است. در این روش گونه‌های مختلف کربن در نمونه‌ها با استفاده از فرایند اسیدی شدن توسط اسید اورتو فسفریک (H_3PO_4) به دی‌اکسید کربن تبدیل می‌شود و پس از خالص‌سازی، نسبت ایزوتوپی $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$ با استفاده از دستگاه طیف‌سنجی جرمی (Thermo Delta V Plus IRMS) برحسب استاندارد (δ ‰ vs. V-PDB) تعیین می‌شود. مقادیر انحراف معیار اندازه‌گیری $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ در این روش برابر $\pm 0.2\%$ است. لازم به ذکر است آنالیزهای آزمایشگاهی در آزمایشگاه‌های موسسه ملی ژئوفیزیک و آتش‌فشان‌شناسی (INGV) واقع در شهر پارمو، کشور ایتالیا، انجام شده است.

به منظور تعیین شباهت ترکیبات شیمیایی منابع آب زیرزمینی در آبخوان گاریز، آنالیز خوشه‌ای نمونه‌های آب زیرزمینی با استفاده از داده‌های ایزوتوپی و هیدروژئوشیمیایی انجام شده است. هدف از آنالیز خوشه‌ای در این پژوهش دست یافتن به معیاری برای طبقه‌بندی هر چه مناسب‌تر نمونه‌ها بر اساس تشابه هر چه بیشتر درون گروهی و اختلاف بیشتر بین گروهی است. بدین منظور پس استانداردسازی داده‌های هیدروشیمیایی و ایزوتوپی، نمونه‌ها با استفاده از روش الگوریتم Ward و فاصله اقلیدسی خوشه‌بندی شدند. دندروگرام خوشه‌بندی نمونه‌های آب زیرزمینی در شکل ۲ ارائه شده است. بر اساس این نمودار نمونه‌های آب زیرزمینی آبخوان گاریز در پنج گروه آماری قرار می‌گیرند. با توجه به پیچیدگی فرایندهای هیدروشیمیایی در آبخوان گاریز و تأثیرپذیری غیر همگن نمونه‌ها از سیالات عمیق گازدار و کلروره در اثر وجود ساختارها و شکستگی‌های ناهمگن در این گستره گروه‌بندی مکانی نمونه‌ها بر اساس نتایج آماری دشوار است و به عبارتی همبستگی بین نتایج خوشه‌بندی آماری نمونه‌ها بر اساس پارامترهای هیدروشیمیایی و ایزوتوپی و موقعیت مکانی نمونه‌ها نسبتاً کم است.

یکی از قابل‌قبول‌ترین روش‌ها جهت طبقه‌بندی و بررسی اختلاط آب‌های زیرزمینی بر اساس ترکیب یونی، استفاده از نمودارهای ترکیبی است (Berhe et al., 2017). نمودارهای ترکیبی کل یون‌های محلول (TDS^2) در مقابل غلظت یون‌های اصلی آب زیرزمینی در تیرماه سال ۱۳۹۸ (شکل ۳)، مؤید انحلال کانی‌های کربناته در افزایش غلظت محلول است. در این نمودار (شکل ۳-۳، a، b و d)، هم‌زمان با افزایش بی‌کربنات غلظت کلسیم نیز با مقادیر بیشتری نسبت به منیزیم افزایش می‌یابد، این فرایند نشان‌دهنده انحلال بیشتر کلسیت و کلسیت‌های منیزیم‌دار نسبت به دولومیت است. انتظار بر این است با افزایش بی‌کربنات در بازه ۵ تا ۱۰ میلی‌اکی‌والان بر لیتر (mEq/l) تعادل

نمونه‌هایی که به منظور آنالیز یون‌های اصلی جمع‌آوری شده‌اند توسط فیلتر سر سرنگی ۰/۴۵ میکرون (PES 0.45 μm) در هنگام نمونه‌برداری فیلتر شده‌اند. نمونه‌های کاتیونی علاوه بر فیلتراسیون با استفاده از اسید نیتریک خالص به منظور جلوگیری از رسوب‌گذاری کربنات‌ها و اکسیدها تا pH کمتر از ۲ اسیدی شده‌اند. غلظت یون‌های اصلی آب زیرزمینی با استفاده از روش کروماتوگرافی یونی توسط دستگاه Dionex ICS-1100 اندازه‌گیری شده است. قلیائیت نمونه‌های آب زیرزمینی نیز با استفاده از روش تیتراسیون سنجش حجمی توسط دستگاه تیتراور (G20 Compact Titrator) با اسید هیدروکلریک (HCl 0.1N) اندازه‌گیری شده است. نسبت ایزوتوپی کربن غیر آلی محلول کل ($\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$) نمونه‌های آب زیرزمینی با استفاده از روش ارائه‌شده توسط Capasso et al. (2005) تعیین شده است. در این روش گونه‌های مختلف کربن در نمونه‌ها با استفاده از فرایند اسیدی شدن توسط اسید اورتو فسفریک (H_3PO_4) به دی‌اکسید کربن تبدیل می‌شود و پس از خالص‌سازی، نسبت ایزوتوپی $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$ با استفاده از دستگاه طیف‌سنجی جرمی (Thermo Delta V Plus IRMS) برحسب استاندارد (δ ‰ vs. V-PDB) تعیین می‌شود. مقادیر انحراف معیار اندازه‌گیری $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ در این روش برابر $\pm 0.2\%$ است. لازم به ذکر است آنالیزهای آزمایشگاهی در آزمایشگاه‌های موسسه ملی ژئوفیزیک و آتش‌فشان‌شناسی (INGV) واقع در شهر پارمو، کشور ایتالیا، انجام شده است.

۳- نتایج و تحلیل نتایج

۳-۱- ویژگی‌های هیدروژئوشیمیایی

نتایج آنالیزهای آزمایشگاهی از جمله غلظت آنیون‌ها و کاتیون‌های اصلی، ترکیب ایزوتوپی کربن و برخی از دیگر ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نمونه‌های آب زیرزمینی آبخوان گاریز در جدول ۱ ارائه شده است. بازه دمایی نمونه‌های آب زیرزمینی از ۱۸/۳ تا ۲۴/۹ درجه سانتی‌گراد متغیر است. این تغییرات دمایی در بازه تغییرات دمای هوای گستره مطالعاتی است و اختلاف معناداری با دمای متوسط سالانه ندارد. از این رو آب‌های زیرزمینی آبخوان گاریز از نظر دمایی در بازه نرمال واقع شده‌اند. مقادیر کل مواد جامد محلول (TDS) از ۳۸۴ میلی‌گرم بر لیتر (mg/l) در چاه فخرآباد در بخش شمال شرقی گستره مطالعاتی و نزدیک به منطقه تغذیه آبخوان تا ۶۰۰۱ mg/l در چاه اشک‌آباد (S1) در مجاور توده نفوذی ارنان با غلظت بالای گازهای محلول متغیر است. مقدار pH نیز از کمی اسیدی (۵/۵) تا نسبتاً خنثی (۷/۲۴) متغیر است. با استفاده از روش لانژلیه-لودویگ نمونه‌های آب زیرزمینی از نظر محتوی یونی طبقه‌بندی شده‌اند (Langelier and Ludwig, 1942). اکثر نمونه‌ها دارای ترکیب قلیایی‌خاکی-بی‌کربناته تا قلیایی‌خاکی-کلروسولفات‌هسته‌اند و تعداد کمی از نمونه‌ها از جمله

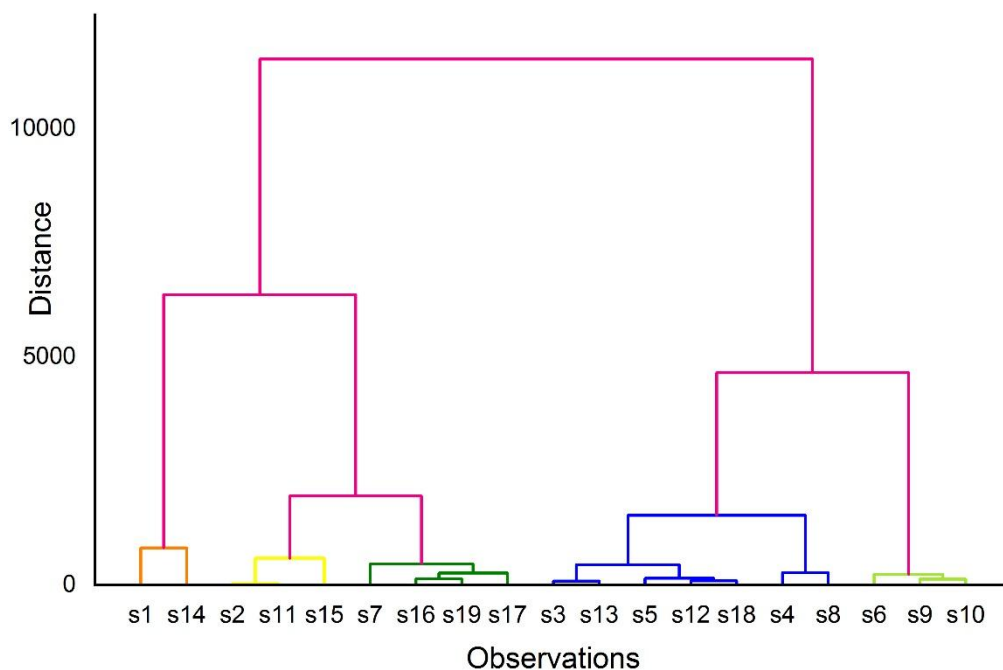


Fig. 2- Dendrogram based on cluster analysis of hydrochemical and isotopic parameters of Gariz aquifer (July 2019)

شکل ۲- دندروگرام بر اساس آنالیز خوشه‌ای پارامترهای هیدروشیمیایی و ایزوتوپی آبخوان گاریز (تیرماه ۱۳۹۸)

مختلف از جمله کلسیت، دولومیت، آراگونیت و ژپس با استفاده از بسته نرم‌افزاری PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 1999) محاسبه شده است. علی‌رغم اینکه اکثر نمونه‌ها نسبت به کانی‌های مذکور غیراشباع هستند، در برخی از خروجی‌ها چاه‌ها رسوبات کربناته مشاهده می‌شود (شکل ۴). گاززدایی و خروج دی‌اکسید کربن در اثر فشار منفی هنگام پمپاژ و تماس آب زیرزمینی با اتمسفر از جمله علل نهشته شدن سیمان کربناته در محل خروجی برخی از چاه‌ها است.

۳-۲- مدل‌سازی اختلاط ایزوتوپ کربن

دی‌اکسید کربن موجود در آب‌های زیرزمینی دارای منشأهای مختلفی از جمله گوشته‌ای، ماگمایی، کربناتی، فرایندهای دگرگونی یا زیستی است (Grassa et al., 2006). هرکدام از منشأهای ذکر شده دارای ویژگی‌های ژئوشیمیایی و ایزوتوپی مشخصی است، هرچند ممکن است تا حدی در بعضی از ویژگی‌های مشابه باشند (Emblanch et al., 2003; Inguaggiato et al., 2000; Italiano et al., 2009; Liotta et al., 2010; Rueedi et al., 2007). ایزوتوپی کربن ($\delta^{13}C_{CO_2}$) به‌عنوان یک ردیاب مناسب در بسیاری از مطالعات هیدروشیمیایی برای تعیین منشأ CO_2 و فرایندها و فعل‌وانفعالات موجود بین آب و سنگ استفاده شده است (Atekwana and Krishnamurthy, 1998). نسبت ایزوتوپی کربن غیر عالی محلول ($\delta^{13}C_{TDIC}$) بیانگر میانگین گونه‌های مختلف کربن در محلول است.

انحلال کربنات‌ها حاصل شود، اما چنین افزایش ناهنجاری در مقادیر بی‌کربنات در TDI‌های بیش از 50 mEq/l در اطراف توده نفوذی ارنان، تحت تأثیر نفوذ CO_2 با منشأ عمیق بر روی تعداد زیادی از نمونه‌ها است. باین‌حال، در نمونه‌های S7، S13 و S17 علی‌رغم افزایش مقادیر TDI، غلظت بی‌کربنات کمتر از 10 mEq/l است، که بیانگر عدم نفوذ CO_2 در این نمونه‌هاست. غلظت کمتر سولفات نسبت به بی‌کربنات و کلراید (شکل ۳-۱) نیز بیانگر اثر کم انحلال ژپس بر تکامل هیدروژئوشیمیایی آبخوان است. در نمودار تغییرات کلراید در مقابل TDI (شکل ۳-۲)، می‌توان نمونه‌ها را به سه گروه مجزا تفکیک نمود، گروه اول مقادیر TDI کمتر از 100 mEq/l است و غلظت کلراید در امتداد خط روند تکامل هیدروژئوشیمیایی طبیعی آبخوان تا حدود 20 mEq/l افزایش می‌یابد. در گروه دوم مقادیر TDI بین $100-120 \text{ mEq/l}$ است و سه نمونه S7، S11 و S15 با غلظت‌های بالای کلراید نشان‌دهنده نفوذ آب شور از طریق گسل‌ها و ناپیوستگی‌ها است. نمونه‌های S1 و S14 در گروه سوم با بیشترین شوری آب‌هایی هستند که سهم بیشتری از آب‌های شور گسلی دارند با این تفاوت که در نمونه S1 به‌واسطه نفوذ گاز CO_2 نسبت به نمونه S14 غلظت کربنات‌ها افزایش یافته است. در یک گروه‌بندی و تفسیر مشابه، نفوذ آب شور از طریق گسل‌ها و ناپیوستگی‌ها نیز از نمودار TDI در مقابل سدیم قابل استنباط است (شکل ۳-۳).

مقدار شاخص اشباع نمونه‌های آب زیرزمینی نسبت به کانی‌های

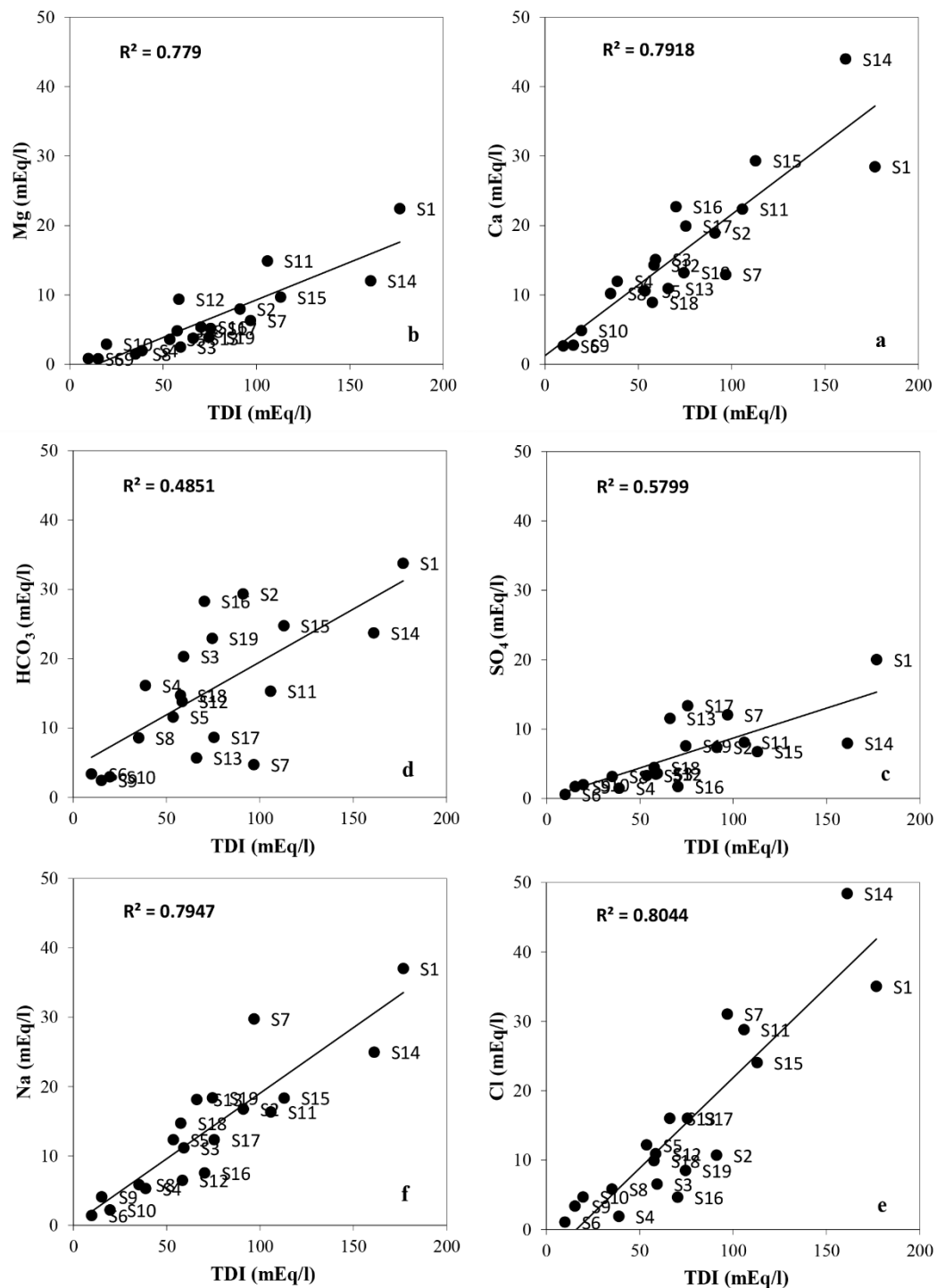


Fig. 3- Composition diagrams showing the concentration of a) Ca; b) Mg; c) SO_4 ; d) HCO_3 ; e) Cl; f) Na, in July 2019

شکل ۳- نمودارهای ترکیبی نمونه‌های آب زیرزمینی آبخوان گاریز نشان‌دهنده غلظت‌های (a) کلسیم، (b) منیزیم، (c) سولفات، (d) بی‌کربنات، (e) کلراید و (f) سدیم، در تیرماه سال ۱۳۹۸

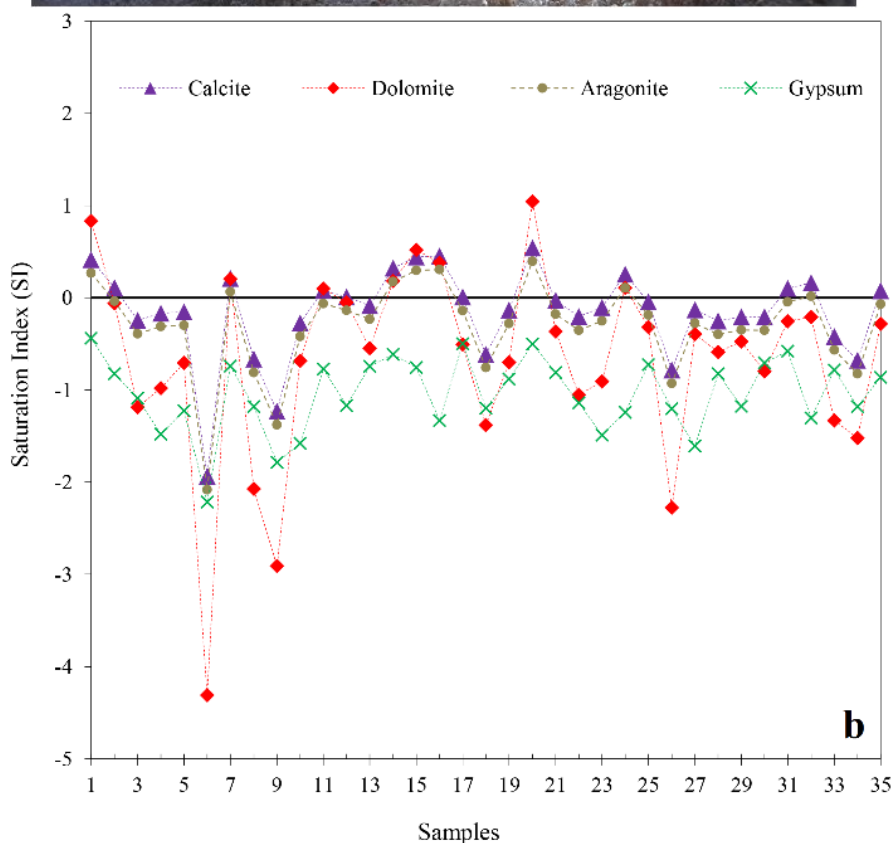


Fig. 4- a) Deposition of carbonate cements at the wells' outlets due to the degassing of CO₂ from the groundwater, b) Saturation Index (SI) of groundwater samples with respect to calcite, dolomite, aragonite, and gypsum

شکل ۴- ا) رسوب سیمان کربناته در اثر خروج CO₂ از آب‌های زیرزمینی و ب) شاخص اشباع نمونه‌های آب زیرزمینی نسبت به کانی‌های کلسیت، دولومیت، آراگونیت وژیپس

Table 1- Chemical and isotopic composition of groundwater samples in Gariz aquifer.

جدول ۱- نتایج سنجش شیمیایی و ایزوتوپی نمونه‌های آب زیرزمینی آبخوان گاریز

Sample	Date	$\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$	TDIC	Na	K	Ca	Mg	Cl	SO ₄	Alk	TDS mg/l	pH	EC mS/cm	T °C
S1	Jul-2019	2.3	56.68	37.0	0.25	28.5	22.4	35.0	20.0	33.8	6001.1	6.3	9.12	22.5
S2	Jul-2019	1.7	54.19	16.8	0.25	18.9	8.0	10.7	7.4	29.4	3403.1	6.1	4.87	22.0
S3	Jul-2019	0.7	46.80	11.2	0.13	15.1	2.5	6.5	3.6	20.3	2253.3	5.9	3.22	21.0
S4	Jul-2019	-0.9	32.87	5.3	0.05	12.0	2.0	1.9	1.5	16.1	1519.9	6.1	2.15	24.9
S5	Jul-2019	0.5	21.72	12.4	0.05	10.6	3.6	12.2	3.3	11.6	1876.2	6.4	2.83	20.1
S6	Jul-2019	-0.5	27.12	1.4	0.04	2.7	0.8	1.0	0.6	3.4	383.8	5.5	0.54	20.4
S7	Jul-2019	1.9	5.41	29.7	0.08	12.9	6.3	31.0	12.1	4.7	3039.7	7.1	4.89	22.2
S8	Jul-2019	0.1	24.66	5.9	0.05	10.2	1.5	5.8	3.2	8.6	1250.8	6.0	1.87	22.6
S9	Jul-2019	-5.6	3.83	4.1	0.06	2.8	0.8	3.3	1.7	2.5	525.5	6.4	0.80	22.1
S10	Jul-2019	-9.2	3.28	2.2	0.03	4.9	2.9	4.7	2.0	3.0	650.2	7.1	1.01	21.5
S11	Jul-2019	1.6	32.54	16.3	0.13	22.4	14.9	28.8	8.1	15.3	3387.0	6.3	5.35	22.8
S12	Jul-2019	n.m.	28.46	6.5	0.09	14.3	9.4	10.9	3.5	13.8	1966.3	6.3	3.05	23.3
S13	Jul-2019	-0.5	7.99	18.1	0.03	10.9	3.8	16.0	11.6	5.7	2168.8	6.8	3.40	21.4
S14	Jul-2019	2.6	45.18	25.0	0.06	44.0	12.0	48.4	8.0	23.7	5180.4	6.1	8.14	21.4
S15	Jul-2019	1.4	56.86	18.4	0.08	29.3	9.7	24.0	6.7	24.8	3837.0	6.3	5.89	23.0
S16	Jul-2019	0.0	16.08	7.5	0.06	22.7	5.4	4.6	1.7	28.3	2677.7	6.3	3.87	22.0
S17	Jul-2019	-0.9	44.79	12.4	0.06	19.9	5.2	16.0	13.4	8.7	2514.7	6.5	3.87	19.4
S18	Jul-2019	-0.8	49.59	14.7	0.15	8.9	4.8	9.9	4.5	14.7	2057.5	5.9	3.07	23.1
S19	Jul-2019	-0.2	57.62	18.4	0.07	13.2	3.9	8.5	7.6	22.9	2811.1	6.1	4.02	22.2
S1	Sep-2019	2.3	50.48	33.7	0.23	27.2	20.1	31.3	16.7	33.7	5555.2	6.4	8.42	21.1
S2	Sep-2019	0.8	48.83	16.8	0.25	19.0	8.4	10.8	7.2	24.9	3122.6	6.1	4.67	18.3
S3	Sep-2019	0.7	32.76	11.1	0.11	15.0	3.0	5.9	3.2	20.4	2206.1	6.0	3.19	19.3
S4	Sep-2019	-1.1	16.10	5.1	0.06	11.7	1.8	1.9	1.5	16.2	1498.4	6.2	2.10	22.5
S5	Sep-2019	1.5	4.89	12.2	0.05	10.5	3.5	11.8	3.2	11.7	1848.2	6.8	2.78	20.5
S7	Sep-2019	2.2	26.60	29.9	0.06	13.0	6.2	32.1	12.4	4.2	3065.0	7.0	4.88	21.6
S8	Sep-2019	-0.4	3.36	5.6	0.04	9.9	1.5	5.8	3.1	8.6	1224.5	5.8	1.81	22.7
S10	Sep-2019	-9.7	42.36	2.0	0.05	4.6	2.8	4.5	1.9	2.9	628.8	7.2	0.96	21.2
S11	Sep-2019	-0.5	28.21	15.2	0.12	21.6	13.7	27.8	7.3	18.4	3447.2	5.9	5.21	22.7
S12	Sep-2019	-1.3	8.03	6.7	0.09	14.4	9.5	10.4	3.4	13.9	1958.2	6.1	3.06	23.9
S13	Sep-2019	-1.0	46.53	20.2	0.03	12.3	4.3	16.5	11.7	5.8	2281.1	6.7	3.65	20.5
S14	Sep-2019	1.8	59.47	25.7	0.07	43.2	12.1	51.1	8.8	24.0	5351.0	5.9	8.23	21.1
S16	Sep-2019	-0.1	14.80	7.4	0.07	22.5	5.2	4.6	1.8	29.6	2748.9	6.0	3.89	21.9
S17	Sep-2019	-0.6	43.64	9.3	0.05	13.3	3.7	9.6	7.8	6.6	1663.0	6.3	2.64	20.1
S18	Sep-2019	-0.2	36.87	14.4	0.15	8.7	4.9	10.7	4.8	14.9	2085.7	5.9	3.02	21.1
S19	Sep-2019	1.2	56.68	18.0	0.09	15.1	4.4	8.7	7.1	23.0	2828.0	6.2	4.10	21.7

All ions concentrations are expressed in mEq/L.

Total Alkalinity (Alk) is reported as HCO₃.

Carbon isotopic compositions are expressed in delta per mille vs. V-PDB.

Total dissolved inorganic carbon is expressed in mmol/L.

دگرگون شده در محدوده زاگرس تا حدی مثبت است (۱- تا ۳+ %) (Muñoz-Montecinos et al., 2021) درحالی که نسبت ایزوتوپی ^{13}C گوشته عمدتاً منفی تر است (۵- تا ۸+ %) (Clark and Fritz, 1997). هرچند در زون فرورانش مانند محدوده تراست اصلی زاگرس این دو جزء می‌توانند همراه هم در مایعاتی که از طریق گسل‌ها به لایه‌های کم‌عمق پوسته مهاجرت می‌کنند وجود داشته باشند (Scheffer et al., 2017). مقادیر $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ نسبتی منفی‌تر عمدتاً حاصل از تنفس گیاهی و تخریب مواد آلی است. منشأ دی‌اکسید کربن محلول در آبخوان گاریز را می‌توان با فرآیند اختلاط از این دو منبع ارزیابی کرد. بدین منظور، در این مطالعه با استفاده از مدل‌سازی اختلاط گازهای محلول، ارائه شده توسط Chiodini et al. (2000) به بررسی منشأهای دی‌اکسید کربن در آبخوان پرداخته شده است. در مدل اختلاط فرض بر این است که بین همه گونه‌های کربن محلول تعادل ایزوتوپی وجود دارد و همه خروجی‌ها در تعادل ایزوتوپی با محلول اصلی هستند، بنابراین:

$$R_i = R \alpha_{i-s} \quad (4)$$

به طوری که R برابر نسبت ایزوتوپی $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ است و α_{i-s} فاکتور جدایش ایزوتوپی^۵ بین آمین گونه‌های خروجی و محلول است. مقدار α_{i-s} وابسته به دما و ترکیب محلول است. همچنین در مدل‌سازی فرض شده است در طی اضافه شدن کربن به محلول هیچ جدایش ایزوتوپی بین کربن ورودی و محلول وجود ندارد. با توجه به فرضیات مطرح شده تعادل جرمی کربن توسط معادله دیفرانسیل ذیل جهت پیش‌بینی تکامل ترکیب ایزوتوپی ارائه شده است:

$$d(\text{TDIC}) = \sum_{i=1}^N dI_i + \sum_{i=1}^M dO_i \quad (5)$$

به طوری که I_i و O_i ، به ترتیب آمین ورودی و آمین خروجی کربن به محلول است و با مولالیتی (mol/kg) بیان می‌شود. رابطه ۵ را می‌توان با استفاده از روش‌های تفاضل محدود حل کرد. حل تفاضل محدود رابطه ۵ در ذیل ارائه شده است:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}} + \Delta(\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}) = \frac{((\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}+1000) \times (\text{TDIC} - \sum_{i=1}^M \alpha_{i-s} \Delta O_i) + \sum_{i=1}^N (\delta^{13}\text{C}_i + 1000) \times \Delta I_i)}{\text{TDIC} + \Delta(\text{TDIC})} \quad (6)$$

به طوری که $\delta^{13}\text{C}_i$ ترکیب ایزوتوپی آمین گونه ورودی است. با توجه به رابطه ۶ فرآیند اختلاط با فرض ورود پیوسته کربن با منشأ عمیق شبیه‌سازی شده است. در این شبیه‌سازی مقادیر عضو نهایی^۶ کربن متساعد شده از منشأ عمیق در بازه ۲- تا ۴- پرمیل فرض شده و همچنین مقادیر عضو نهایی کربن آلی در حدود ۲۷- پرمیل فرض شده است (O'Leary, 1988). با توجه به شکل ۵ اکثر نمونه‌ها انطباق نسبتاً زیادی با منحنی‌های اختلاط شبیه‌سازی شده دارند. بنابراین می‌توان چنین استنباط کرد که مقدار ایزوتوپ کربن در دی‌اکسید کربن موجود در آبخوان گاریز، در اثر اختلاط گازها با منشأ عمیق همراه با

عمده گونه‌های کربن محلول در آب‌های زیرزمینی شامل دی‌اکسید کربن ($\text{CO}_{2\text{aq}}$)، بی‌کربنات (HCO_3^-) و کربنات (CO_3^{2-}) است و سهم نسبی هر کدام به شدت وابسته به مقدار pH است. بنابراین بر اساس تعادل ایزوتوپی بین گونه‌های مختلف کربن محلول، ترکیب ایزوتوپی کربن غیر عالی محلول ($\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$) در تعامل با آب‌های زیرزمینی را می‌توان به صورت ذیل ارائه نمود:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}} = (\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2(\text{aq})} M_{\text{CO}_2(\text{aq})} + \delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3} M_{\text{HCO}_3} + \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_3} M_{\text{CO}_3}) / M_{\text{Tot}} \quad (1)$$

به طوری که M کسر مولی هر یک از گونه‌های کربن غیر آلی است. برای محلول‌های نسبتاً خنثی، مانند آب‌های زیرزمینی آبخوان گاریز مقدار CO_3^{2-} قابل صرف‌نظر است. از این رو رابطه ۱ را می‌توان به صورت ذیل خلاصه نمود:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}} = (\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2(\text{aq})} M_{\text{CO}_2(\text{aq})} + \delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3} M_{\text{HCO}_3}) / M_{\text{Tot}} \quad (2)$$

مقادیر $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2(\text{aq})}$ و $\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3}$ را می‌توان با استفاده از مقادیر فاکتور غنی‌شدگی بین دی‌اکسید کربن و بی‌کربنات ($\epsilon_a = \frac{9552}{T_K} - 24.1$) (Mook et al., 1974) و دی‌اکسید کربن گازی و محلول ($\epsilon_b = \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2(\text{aq})} - \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2(\text{g})}$) (Deines et al., 1974) $(-0.91 + [0.0063 \times (\frac{10^6}{T_K}]$) محاسبه کرد. با توجه به اینکه مقدار $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$ نمونه‌های آب زیرزمینی در آزمایشگاه به طور مستقیم اندازه‌گیری شده است، بنابراین مقدار $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ نظری به عنوان تابعی از دمای نمونه‌برداری و نسبت مولی کربن به صورت ذیل قابل ارائه است:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2(\text{g})} = \delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}} - (\epsilon_b \times M_{\text{CO}_2(\text{aq})} + \epsilon_a \times M_{\text{HCO}_3}) / M_{\text{Tot}} \quad (3)$$

بازه تغییرات $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2(\text{g})}$ محاسبه شده بر اساس استاندارد V-PDB از ۲/۰۸- تا ۱۶/۸۶- است. این بازه تغییرات وسیع بیانگر وجود منشأهای مختلف کربن است. به عبارتی کربن موجود در آب‌های زیرزمینی می‌تواند توسط کربن غنی‌شده (^{13}C -enriched) با منشأ عمیق مانند منشأ ماگمایی، گازهای متساعد شده از گوشته و فرایندهای کربن‌زدایی^۳ باشد، و یا کربن تهی شده (^{13}C -depleted) مانند کربن حاصل از فعالیت‌های ارگانیک تأمین شود. بازه تغییرات ۲- تا ۴- برای $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ عمدتاً نشان‌دهنده دی‌اکسید کربن متساعد شده از گوشته به‌ویژه در محدوده کمرندهای لرزه‌ای فعال و مناطق آتش‌فشانی است (Barnes et al., 1978; Clark and Fritz, 1997; D'Alessandro et al., 1997; Marty and Jambon, 1987; Pineau et al., 2004) و همچنین متناسب با ترکیب CO_2 ناشی از کربن‌زدایی سنگ‌های کالک-سیلیکاته در ارتباط با افزایش شار حرارتی ناشی از لایه‌لایه شدن گوشته^۴ است (Scheffer et al., 2017). تفکیک منابع مذکور با استفاده از داده‌های به‌دست‌آمده دشوار است، زیرا نسبت ایزوتوپی ^{13}C موجود در کربنات‌ها و رسوبات

منحنی‌ها، مقادیر ترکیب نظری ایزوتوپ کربن در تعادل با آب‌های زیرزمینی در دماهای مختلف از ۵۰ تا ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد با در نظر گرفتن مقادیر دی‌اکسید کربن در فاز گازی بر اساس تعادل ایزوتوپی محاسبه شده است. برای جزییات محاسبات به رابطه‌های ۱ تا ۳ مراجعه شود. بر اساس انطباق منحنی‌ها با مقادیر ایزوتوپ کربن نمونه‌ها مقادیر ترکیب ایزوتوپی کربن اولیه دی‌اکسید کربن منشأ در حدود ۲-۳٪ برحسب استاندارد V-PDB است. تفاوت ترکیب ایزوتوپی کربن در نقاط مختلف آبخوان گاریز می‌تواند در اثر وجود اختلاف در مقادیر واکنش‌های متقابل بین دی‌اکسید کربن عمیق و آبخوان باشد. به‌طور کلی گسل‌های اصلی و درز و شکاف‌ها نقش مهمی در مهاجرت سیالات عمیق غنی از گاز به طرف بالا و نشت گازها به آبخوان‌های سطحی دارند. شایان‌ذکر است، از مهم‌ترین ویژگی‌های گستره مورد مطالعه الف) تکتونیک فعال پوسته-گوشته است (Kaviani et al., 2021)، به‌طوری‌که جریان گوشته با ناپیوستگی‌های زمین‌ساختی اصلی گستره مطابقت دارد، ب) وجود گسل‌های ریشه‌دار عمیق است که باعث مهاجرت سیالات عمیق به پوسته سطحی می‌شوند (Alaminia et al., 2021).

انتشار دی‌اکسید کربن از منشأ گیاهی و اتمسفریک در تعامل با آبخوان سطحی است.

با توجه به شکل ۵ عمده مقادیر $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ نمونه‌ها نسبت به ^{13}C غنی شده‌اند، و با توجه به مدل‌سازی انجام‌شده اکثر نمونه‌ها در محدود عضو نهایی کربن غنی‌شده غیر آلی قرار دارند. به عبارتی ترکیب ایزوتوپی $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ بیشتر نمونه‌ها متأثر از سیالات عمیق از جمله سیالات متصاعد شده از گوشته و فرایندهای کربن‌زدایی هستند. بنابراین نمونه‌هایی که در محدوده عضو نهایی کربن غنی‌شده غیر آلی قرار دارند سهم ناچیزی از کربن منشأ گیاهی و اتمسفریک دارند. از این رو می‌توان فرض کرد اختلاط کربن، در نمونه‌هایی که نسبت به ^{13}C غنی‌شده‌اند یا به عبارتی در محدوده عضو نهایی کربن غنی‌شده غیر آلی قرار گرفته‌اند، ناچیز است. با صرف نظر از مقادیر کربن آلی در نمونه‌های مذکور می‌توان با استفاده از یک روش گرافیکی ترکیب ایزوتوپی اولیه^۷ کربن موجود در دی‌اکسید کربن دارای منشأ عمیق در تعامل با آبخوان را بر اساس تعادل ایزوتوپی کربن برآورد کرد. بدین منظور مقادیر ایزوتوپی کربن محلول غیر آلی کل $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$ در مقابل نسبت مولی $\text{HCO}_3^-/\text{TDIC}$ رسم شده است (شکل ۶). به‌منظور رسم

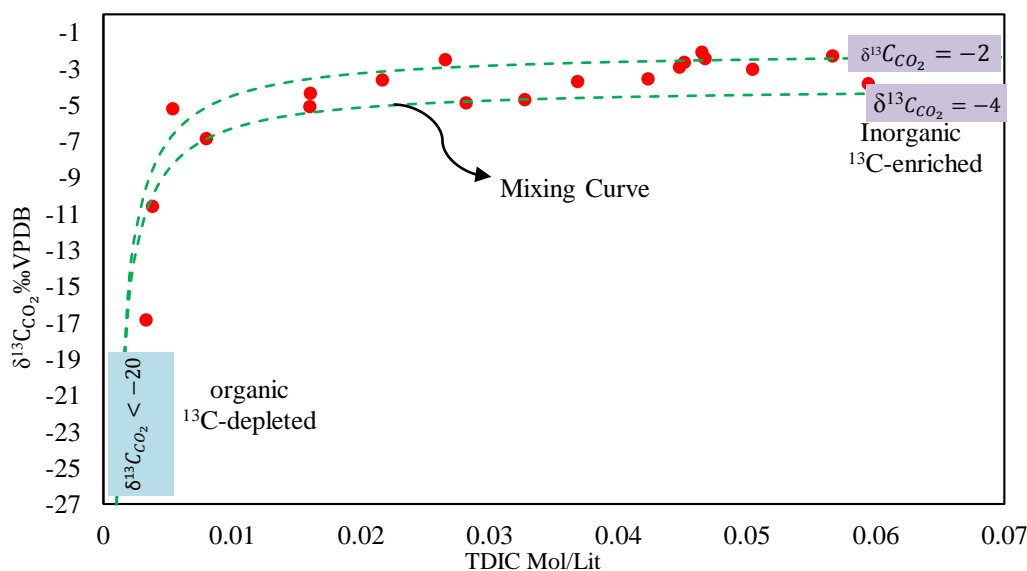


Fig. 5- Measured TDIC (Total Dissolved Inorganic Carbon) contents in groundwater of Gariz aquifer, plotted vs., the corresponding calculated $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$, assuming the achievement of full equilibrium condition between aquifer and gas phase at the sampling temperatures. Dashed curves represent the process of the theoretical mixture of deep inorganic CO_2 with $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} = -2$ and -4% vs. V-PDB and organic ^{13}C -depleted ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} < -20$)

شکل ۵- نمودار TDIC (کربن غیر آلی محلول کل) اندازه‌گیری شده در مقابل $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2(\text{g})}$ محاسبه‌شده با فرض تعادل ایزوتوپی بین آب زیرزمینی و فاز گازی در دمای نمونه‌برداری. منحنی‌های خط‌چین نشان‌دهنده فرایند اختلاط کربن غنی‌شده غیر آلی (۲- و ۴-٪) و کربن تهی شده آلی ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} < -20$) است

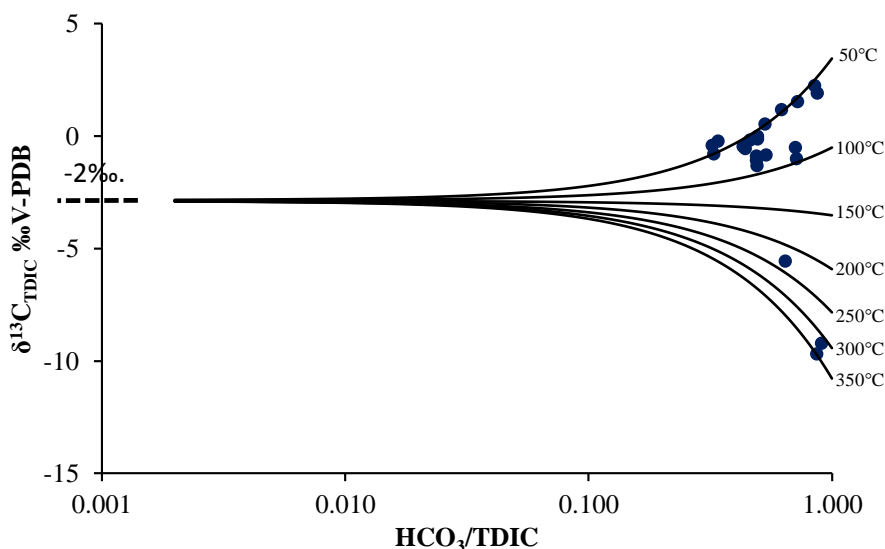


Fig. 6- Isotopic composition of $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$ vs. $\text{HCO}_3^-/\text{TDIC}$ ratios with pristine $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2(\text{g})}$ value equal to -2‰

شکل ۶- ترکیب ایزوتوپی $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$ در مقابل نسبت $\text{HCO}_3^-/\text{TDIC}$ با مقدار اولیه $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2(\text{g})}$ برابر با -2‰

است. بنابراین سیالات گوشته‌ای به همراه کربن‌زدایی سنگ‌های کالک-سیلیکاته در اثر شار حرارتی، منشأ اصلی سیالات عمیق به گستره آبخوان است.

بنابراین علی‌رغم نبود اطلاعات ژئوفیزیکی کافی درباره وجود سیالات عمیق در امتداد ناپیوستگی‌های اصلی از جمله گسل دهشیر بافت و زیرشاخه‌های آن چنین استنباط می‌شود که سیالات مشتق شده از گوشته می‌توانند به‌طور مستقیم از گوشته به گستره گاریز مهاجرت کنند.

پی‌نوشت‌ها

- 1- Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia, Sezione di Palermo
- 2- Total Dissolved Ion
- 3- Decarbonation
- 4- Mantle Delamination
- 5- Fractionation Factor
- 6- End Member
- 7- Pristine Isotopic Composition

۵- مراجع

- Aali J, Rahimpour-Bonab H, & Kamali M R (2006) Geochemistry and origin of the world's largest gas field from Persian Gulf, Iran. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 50(3-4):161-175
- Alamina Z, Tadayon M, Griffith E M, Solé J, & Corfu F (2021) Tectonic-controlled sediment-hosted fluorite-barite deposits of the central Alpine-Himalayan segment, Komsheche, NE Isfahan, Central Iran. *Chemical Geology* 566:120084
- Atekwana E A, & Krishnamurthy R (1998) Seasonal variations of dissolved inorganic carbon and $\delta^{13}\text{C}$ of surface waters: Application of a modified gas evolution technique. *Journal of hydrology* 205(3-4):265-278

۴- خلاصه و جمع‌بندی

نتایج به‌دست‌آمده از مطالعات هیدروژئوشیمیایی نشان می‌دهد که اکثر نمونه‌های آب دارای ترکیب قلیایی‌خاکی-بیکربناته تا قلیایی‌خاکی-کلروسولفات‌ه هستند و غلظت بی‌کربنات نمونه‌های آب زیرزمینی به علت وجود کانی‌های کربناته در آبخوان و همچنین تعامل قابل‌توجه آبخوان با سیالات غنی از دی‌اکسید کربن افزایش یافته است. نفوذ آب‌های شور به آبخوان و اختلاط آن با آب‌های غنی از CO_2 باعث انحلال بی‌کربنات مضاعف و تغییر روند تکامل هیدروشیمیایی طبیعی آبخوان شده است. از این رو منشأ دی‌اکسید کربن محلول در آبخوان، با استفاده از برآورد $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ نظری برحسب تعادل ایزوتوپی، و مدل‌سازی اختلاط گازهای محلول مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان می‌دهد که مقدار ایزوتوپ کربن در دی‌اکسید کربن موجود در آبخوان گاریز در اثر اختلاط گازهای غنی‌شده با منشأ عمیق غیر آلی همراه با انتشار دی‌اکسید کربن از منشأ آلی در تعامل با آبخوان است. مقدار ترکیب ایزوتوپی کربن اولیه دی‌اکسید کربن دارای منشأ عمیق در تعامل با آبخوان بر اساس تعادل ایزوتوپی کربن نیز برآورد شده است. به‌طوری‌که نسبت ایزوتوپی اولیه کربن موجود در دی‌اکسید کربن با منشأ عمیق در حدود -2‰ برحسب استاندارد V-PDB

- Journal of Volcanology and Geothermal Research 78(1-2):65-76
- Deines P, Langmuir D, & Harmon R S (1974) Stable carbon isotope ratios and the existence of a gas phase in the evolution of carbonate ground waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 38(7):1147-1164
- Delkhahi B, Nassery H R, Vilarrasa V, Alijani F, & Ayora C (2020) Impacts of natural CO₂ leakage on groundwater chemistry of aquifers from the Hamadan Province, Iran. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 96:103001
- Emblanch C, Zuppi G, Mudry J, Blavoux B, & Batiot C (2003) Carbon 13 of TDIC to quantify the role of the unsaturated zone: The example of the Vaucluse karst systems (Southeastern France). *Journal of Hydrology* 279(1-4):262-274
- Fourré E, Di Napoli R, Aiuppa A, Parello F, Gaubi E, Jean-Baptiste P, . . . Mamou A B (2011) Regional variations in the chemical and helium-carbon isotope composition of geothermal fluids across Tunisia. *Chemical Geology* 288(1-2):67-85
- Gaglioti S, Infusino E, Caloiero T, Callegari G, & Guagliardi I (2019) Geochemical characterization of spring waters in the Crati river basin, Calabria (Southern Italy). *Geofluids* 3850148, 2019:1-16
- Ghomashi A, & Haddadan M (2008) Geological Map of DEHSHIR, Scale: 1/100,000. Geological Survey and Mineral Exploration of Iran
- Grassa F, Capasso G, Favara R, & Inguaggiato S (2006) Chemical and isotopic composition of waters and dissolved gases in some thermal springs of Sicily and adjacent volcanic islands, Italy. *Pure and Applied Geophysics* 163(4):781-807
- Inguaggiato S, Martin-Del Pozzo A, Aguayo A, Capasso G, & Favara R (2005) Isotopic, chemical and dissolved gas constraints on spring water from Popocatepetl volcano (Mexico): Evidence of gas-water interaction between magmatic component and shallow fluids. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 141(1-2):91-108
- Inguaggiato S, Pecoraino G, & D'amore F (2000) Chemical and isotopic characterisation of fluid manifestations of Ischia Island (Italy). *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 99(1-4):151-178
- Italiano F, Bonfanti P, Ditta M, Petrini R, & Slejko F (2009) Helium and carbon isotopes in the dissolved gases of Friuli region (NE Italy): Geochemical evidence of CO₂ production and degassing over a seismically active area. *Chemical Geology* 266(1-2):76-85
- Kaviani A, Mahmoodabadi M, Rumpker G, Pilia S, Tatar M, Nilfouroushan F, . . . Ali M Y (2021) Mantle-flow Baker J C, Bai G P, Hamilton P J, Golding S D, & Keene J B (1995) Continental-scale magmatic carbon dioxide seepage recorded by dawsonite in the Bowen-Gunnedah-Sydney Basin system, eastern Australia. *Journal of Sedimentary Research* 65(3a):522-530
- Barnes I, Irwin W P, & White D E (1978) Global distribution of carbon dioxide discharges, and major zones of seismicity. US Geological Survey, Water Resources, Division Water-Resources Investigations Report 78-39
- Berhe B A, Dokuz U E, & Çelik M (2017) Assessment of hydrogeochemistry and environmental isotopes of surface and groundwaters in the Kütahya Plain, Turkey. *Journal of African Earth Sciences* 134:230-240
- Chaichi Z, & Haddadan M (2008) Geological Map of NIR, Scale: 1/100,000. Geological Survey and Mineral Exploration of Iran
- Caliro S, Chiodini G, Avino R, Cardellini C, & Frondini F (2005) Volcanic degassing at Somma-Vesuvio (Italy) inferred by chemical and isotopic signatures of groundwater. *Applied Geochemistry* 20(6):1060-1076
- Capasso G, Favara R, Grassa F, Inguaggiato S, & Longo M (2005) On-line technique for preparing and measuring stable carbon isotope of total dissolved inorganic carbon in water samples ($\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$). *Annals of Geophysics* 48:159-166
- Caracausi A, & Sulli A (2019) Outgassing of mantle volatiles in compressional tectonic regime away from volcanism: the role of continental delamination. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 20(4):2007-2020
- Chiodini G, Frondini F, Cardellini C, Parello F, & Peruzzi L (2000) Rate of diffuse carbon dioxide Earth degassing estimated from carbon balance of regional aquifers: the case of central Apennine, Italy. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 105(B4):8423-8434
- Chunsen D A I, Yan S O N G, & Jin-xing D A I (1996) Multi-stage degassing of the earth in extensional basis of eastern China. *Petroleum Exploration and Development* 23(2):1-5
- Clark I D, & Fritz P (1997) Environmental isotopes in hydrogeology. CRC press
- Clayton J L, Spencer C W, Koncz I, & Szalay A (1990) Origin and migration of hydrocarbon gases and carbon dioxide, Bekes Basin, southeastern Hungary. *Organic Geochemistry* 15(3):233-247
- D'Alessandro W, De Gregorio S, Dongarrà G, Gurrieri S, Parello F, & Parisi B (1997) Chemical and isotopic characterization of the gases of Mount Etna (Italy).

- Parkhurst D L, & Appelo C (1999) User's guide to PHREEQC (Version 2): A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. Water-Resources Investigations Report 99(4259):312
- Pineau F, Shilobreeva S, Hekinian R, Bideau D, & Javoy M (2004) Deep-sea explosive activity on the Mid-Atlantic Ridge near 34 50' N: A stable isotope (C, H, O) study. *Chemical Geology* 211(1-2):159-175
- Planavsky N, Partin C, & Bekker A (2014) Carbon isotopes as a geochemical tracer. *Encyclopedia of Astrobiology*: Berlin, Springer-Verlag, 1-6
- Rueedi J, Cronin A, Taylor R, & Morris B (2007) Tracing sources of carbon in urban groundwater using $\delta^{13}\text{C}$ TDIC ratios. *Environmental Geology* 52(3):541-557
- Sano Y, & Marty B (1995) Origin of carbon in fumarolic gas from island arcs. *Chemical Geology* 119(1-4):265-274
- Scheffer C, Tarantola A, Vanderhaeghe O, Rigaudier T, & Photiades A (2017) CO₂ flow during orogenic gravitational collapse: Syntectonic decarbonation and fluid mixing at the ductile-brittle transition (Lavrion, Greece). *Chemical Geology* 450:248-263
- Schoell M (1983) Genetic characterization of natural gases. *AAPG bulletin* 67(12):2225-2238
- Whiticar M J (1994) Correlation of natural gases with their sources: Chapter 16: Part IV. Identification and Characterization. *AAPG Memoir* 60:261-283
- Wycherley H, Fleet A, & Shaw H (1999) Some observations on the origins of large volumes of carbon dioxide accumulations in sedimentary basins. *Marine and Petroleum Geology* 16(6):489-494
- Zhang L, Guo Z, Sano Y, Zhang M, Sun Y, Cheng Z, & Yang T F (2017) Flux and genesis of CO₂ degassing from volcanic-geothermal fields of Gulu-Yadong rift in the Lhasa terrane, South Tibet: Constraints on characteristics of deep carbon cycle in the India-Asia continent subduction zone. *Journal of Asian Earth Sciences* 149:110-123
- diversion beneath the Iranian plateau induced by Zagros' lithospheric keel. *Scientific Reports* 11(1):2848
- Langelier W F, & Ludwig H F (1942) Graphical methods for indicating the mineral character of natural waters. *Journal-American Water Works Association* 34(3):335-352
- Liotta M, Paonita A, Caracausi A, Martelli M, Rizzo A, & Favara R (2010) Hydrothermal processes governing the geochemistry of the crater fumaroles at Mount Etna volcano (Italy). *Chemical Geology* 278(1-2):92-104
- Marty B, & Jambon A (1987) C³He in volatile fluxes from the solid Earth: Implications for carbon geodynamics. *Earth and Planetary Science Letters* 83(1-4):16-26
- Mohammadi Z, Vaselli O, Muchez P, Hannes C, Capezzuoli E, & Swennen R (2020) Hydrogeochemistry, stable isotope geochemistry and geothermometry of CO₂-bearing hydrothermal springs from Western Iran: Evidence for their origin, evolution and spatio-temporal variations. *Sedimentary Geology* 404:105676
- Mook W, Bommerson J, & Staverman W (1974) Carbon isotope fractionation between dissolved bicarbonate and gaseous carbon dioxide. *Earth and Planetary Science Letters* 22(2):169-176
- Muñoz-Montecinos J, Angiboust S, Garcia-Casco A, Glodny J, & Bebout G (2021) Episodic hydrofracturing and large-scale flushing along deep subduction interfaces: Implications for fluid transfer and carbon recycling (Zagros Orogen, southeastern Iran). *Chemical Geology* 571:120173
- Nassery H R, & Raei M (2013) Nature and source of gas specious in gariz aquifer (Yazd, Iran). Paper presented at the 2nd International Conference on Hydrology and Groundwater Expo, DoubleTree by Hilton, Raleigh, NC, USA.
- O'Leary M H (1988) Carbon isotopes in photosynthesis. *Bioscience* 38(5):328-336