

**Combining Chemical and Isotopic Analyses to Understand Groundwater Hydrogeochemical Processes and Residence Time in Hezarmasjed Area, Northeast of Iran**A. Saberinasr^{*1}, M. Dashti Barmaki², and M. Morsali³**Abstract**

Understanding the chemical characteristics and hydrogeochemical processes controlling karst groundwater quality represents a fundamental precondition for the protection and management of groundwater resources in karst systems. This research, combining hydrochemical and isotopic data, various geochemical plots, as well as multivariate statistical techniques, focuses on the application of a multi-technique approach to characterize the origin of groundwater and assess the main factors controlling groundwater salinization and hydrogeochemical processes in Hezarmasjed karst groundwater system in northeast of Iran. To this end, a total of 22 samples from springs, along with 2 samples from rivers and 2 samples from the dam reservoirs, were collected for hydrochemical and isotopic analysis ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$, and tritium). The results of multivariate statistical analyses, Hierarchical Cluster Analysis (HCA) and Principal Component Analysis (PCA), showed that four distinct clusters (factors) which include dissolution of carbonate minerals, dissolution of sulfate minerals, salt dissolution, and common ion effect, can be generated based on the quality of karst waters in the area. The main source of karst groundwater was meteoric water (modern precipitations). As well as the recharge by surface water and shallow groundwater sources. Based on isotopic analysis results, the residence time of water in the karst system is relatively short, and the groundwater is renewable. Water-rock interactions have the predominant impact on the hydrogeochemical evolution of karst groundwater and the role of cation exchange, evaporation, and anthropogenic activities can be ignored. Two groundwater types, $\text{Ca}^{2+} - \text{Mg}^{2+} - \text{HCO}_3^-$ and $\text{Ca}^{2+} - \text{Mg}^{2+} - \text{SO}_4^{2-}$, were the dominant chemical types for the Hezarmasjed karst groundwater system. The springs in the southeastern part of the surveyed area exhibited a dolomite dissolution domain with a above zero saturation index, whereas the springs in the northeastern part showcased a calcite dissolution domain with a negative saturation index.

Keywords: Multivariate Statistical Analysis, Water-Rock interaction, Renewable Water, Isotopic Analysis, Groundwater Residence Time.

Received: July 12, 2024

Accepted: November 16, 2024

تلفیق آنالیزهای شیمیایی و ایزوتوپی برای درک فرآیندهای هیدروژئوشیمیایی و زمان ماند آب زیرزمینی در منطقه کارستی هزارمسجد، شمال شرق ایرانامیر صابری نصر^{۱*}، مجید دشتی برمکی^۲ و مسعود مرسلی^۳**چکیده**

یکی از پیش‌شرط‌های اصلی حفاظت و مدیریت منابع آب در سیستم‌های کارستی، درک کاملی از ویژگی‌های شیمیایی و فرآیندهای اثرگذار بر کیفیت آن‌هاست. این تحقیق با استفاده از یک رویکرد چند تکنیکی ترکیبی از داده‌ها و نمودارهای هیدروژئوشیمیایی و ایزوتوپی متعدد، به همراه مطالعات آماری چندمتغیره به توصیف منشأ آب، شناسایی عوامل اصلی کنترل‌کننده شوری آب‌های زیرزمینی و فرآیندهای هیدروژئوشیمیایی در منطقه کارستی رشته‌کوه‌های هزارمسجد در شمال شرق ایران می‌پردازد. بدین منظور، ۲۲ نمونه از چشمه‌ها، ۲ نمونه از رودخانه‌ها و ۲ نمونه از مخازن سدها برای تجزیه و تحلیل‌های هیدروژئوشیمیایی و ایزوتوپی ($\delta^{18}\text{O}$ ، $\delta^2\text{H}$ و تریتم) جمع‌آوری شدند. نتایج تجزیه و تحلیل‌های آماری چند متغیره (خوشه‌بندی سلسله مراتبی (HCA) و تحلیل مؤلفه اصلی (PCA)) نشان می‌دهد که چهار گروه (عامل) شامل انحلال کانی‌های کربناته، انحلال کانی‌های سولفات، انحلال نمک و اثر یون مشترک را می‌توان بر کیفیت آب‌های کارستی منطقه مؤثر دانست. منبع اصلی آب‌های زیرزمینی کارست، آب‌های جوی بوده و همچنین توسط آب‌های سطحی و آب‌های زیرزمینی کم‌عمق تغذیه می‌شود. بر اساس نتایج آنالیز ایزوتوپی، زمان ماند آب در سیستم کارست زیاد نبوده و آب‌ها از نوع تجدیدشونده هستند. برهمکنش آب و سنگ نقش اصلی را در تکامل هیدروژئوشیمیایی آب‌های زیرزمینی کارست داشته و از نقش تبادل کاتیونی، تبخیر و فعالیت‌های انسانی می‌توان صرف‌نظر نمود. دو نوع آب با تیپ غالب $\text{Ca}^{2+} - \text{Mg}^{2+} - \text{HCO}_3^-$ و $\text{Ca}^{2+} - \text{Mg}^{2+} - \text{SO}_4^{2-}$ برای سیستم آب زیرزمینی کارست هزار مسجد مشخص شد. چشمه‌های نیمه جنوب شرقی منطقه مورد مطالعه در محدوده انحلال دولومیت با اندیس اشباع بزرگ‌تر از صفر و چشمه‌های نیمه شمال شرقی در محدوده انحلال کلسیت با اندیس اشباع کوچک‌تر از صفر قرار دارند.

کلمات کلیدی: تحلیل آماری چند متغیره، برهمکنش آب و سنگ، آب‌های تجدیدشونده، آنالیز ایزوتوپی، زمان ماند آب زیرزمینی.

تاریخ دریافت مقاله: ۱۴۰۳/۴/۲۲

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۴۰۳/۸/۲۶

1- Assistant Professor, Department of Geology, Faculty of Earth Sciences, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran. Email: a.saberinasr@scu.ac.ir

2- Ph.D., Department of Applied Geology, Faculty of Earth Sciences, Kharazmi University, Tehran; Expert of Fannavarane Tarh Jame Consulting Engineers, Tehran, Iran. Email: majiddashti24@gmail.com

3- Assistant Professor, Department of Geology, University of Isfahan, Isfahan, Iran. Email: m.morsali@sci.ui.ac.ir

* - Corresponding Author

Doi: [10.22034/IWRR.2024.467515.2770](https://doi.org/10.22034/IWRR.2024.467515.2770)

۱- استادیار، گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم زمین، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران.

۲- دکتری گروه زمین‌شناسی کاربردی، دانشکده علوم زمین، دانشگاه خوارزمی، تهران؛ کارشناس شرکت مهندسین مشاور فنواران طرح جامع، تهران، ایران.

۳- استادیار، گروه زمین‌شناسی، دانشگاه اصفهان، اصفهان، ایران.

* - نویسنده مسئول

بحث و مناظره (Discussion) در مورد این مقاله تا پایان زمستان ۱۴۰۳ امکان‌پذیر است.



مرکزی و جزایر خلیج فارس، متأسفانه تحقیقات بسیار اندکی در مورد شناسایی ناهمواری‌های کارستی و مدیریت بهره‌برداری منابع آب کارست، به‌ویژه در مناطق مرزی، انجام شده است. به‌منظور شناسایی این منابع آبی مهم، تعیین توسعه کارست، جهت جریان، سن آب‌ها و همچنین شرایط تجدیدشوندگی این منابع و درنهایت بهره‌برداری از آن‌ها، انجام بررسی‌ها و مطالعات کیفی دارای ضرورت خاصی است. فرآیندهای هیدروژئوشیمیایی اولیه غالب بر کیفیت آب‌های زیرزمینی کارستی عمدتاً شامل انحلال، ددولومیتی شدن، اختلاط و تبادل یونی است که همگی توسط برهمکنش‌های آب و سنگ به دلیل انحلال کانی‌های اصلی سنگ و ته‌نشینی فازهای ثانویه کنترل می‌شوند (Azari et al., 2024; Wang et al., 2024; Zhang et al., 2023; Lu et al., 2023; Wang et al., 2022). مطالعات زیادی در مورد هیدروژئولوژی سیستم‌های کارستی با استفاده از آنالیزهای شیمیایی و ایزوتوپی در جهان انجام شده است (Legrioui et al., 2020; Acikel and Ekmekci, 2021; Qin et al., 2021; Lorette et al., 2021; Guo et al., 2022; Poetra et al., 2023; Ren et al., 2021). در برخی مطالعات از روش‌های آماری و تحلیلی چندمتغیره نیز بدین منظور استفاده شده است (Zhang et al., 2020; Sun et al., 2022a; Eskandari et al., 2022). در این مطالعات، فرآیندهای هیدرووشیمیایی نظیر انحلال و رسوب‌گذاری کانی‌های کربناتی و سیلیکاتی و تبادل یونی و همچنین شناسایی سیستم‌های هیدروژئولوژی کارستی شامل تغذیه، جریان و تخلیه مورد بررسی قرار گرفته است. ایزوتوپ‌های ^{18}O و ^2H (اکسیژن هجده و دوتریم) پایستار هستند؛ یعنی تحت تأثیر فرآیندهای برهمکنش‌های آب و سنگ در دمای کمتر از 200°C درجه سانتی‌گراد (Marfia et al., 2004) قرار نمی‌گیرند. از این ایزوتوپ‌ها به همراه نسبت‌های مختلف یونی به‌صورت فراوان در شناسایی مناطق تغذیه و مسیرهای جریان آب زیرزمینی (Lucon et al., 2020; Lorenzi et al., 2024)، تعیین ناهمگنی خواص هیدرولیکی آبخوان (Marfia et al., 2004)، زمان ماند آب‌های زیرزمینی (Petermann et al., 2018) و مطالعه اختلاط آب‌های زیرزمینی از منابع مختلف (Ortega et al., 2017; Ren et al., 2023) استفاده شده است. از آنجایی که تنوع سازندهای کارستی در کشور بسیار زیاد بود و سازندهای مختلفی در سطح کشور قابلیت کارستی شدن را دارا هستند و این سازندها مربوط به دوره‌های مختلفی از پرکامبرین تا عهد حاضر هستند؛ در نتیجه، سازمان زمین‌شناسی کشور با استفاده از بیست لایه اطلاعاتی در پنج عامل کلی زمین‌ساخت، لیتولوژی، اقلیم، ژئومورفولوژی و هیدروژئولوژی، پهنه ۱۱ درصدی کارست ایران را از نظر توسعه، تقسیم‌بندی و اولویت‌بندی نمود (Morsali et al., 2024). پس از تعیین اولویت‌ها، در اولین

امروزه مدیریت منابع طبیعی، یکی از اصلی‌ترین پیش‌نیازهای توسعه پایدار در هر کشوری به شمار می‌رود و از این میان مدیریت منابع آب‌های زیرزمینی، که به دلیل تغییرات اقلیمی و فعالیت‌های انسانی با خطر کمبود مواجه است (Guo et al., 2022)، بسیار مهم است. در کشوری مثل ایران که سهم آن از نزولات جوی به حد چشمگیری از متوسط جهانی هم پایین‌تر است، مدیریت این منابع اهمیت بیشتری پیدا می‌کند. فلات ایران با قرار گرفتن روی کمربند خشک نیمکره شمالی دارای ذخایر آبی بسیار ضعیف، نزولات جوی کم و تخییر سالیانه بسیار شدید بوده و حدود ۸۰ درصد از ۱۶۴ میلیون هکتار مساحت کشور، دارای شرایط خشک و نیمه‌خشک است. به‌طوری که میانگین بارندگی در این مناطق، سالانه بین ۵۰ تا ۲۵۰ میلی‌متر برآورد شده، که مقداری اندک است.

حدود ۹۴ درصد از کل آب‌های کره زمین شامل آب‌های شور اقیانوس‌ها است، در حالی که ۶ درصد باقی‌مانده آب شیرین است. از این میزان، ۲ درصد به شکل یخ در نواحی قطبی و مناطق کوهستانی، کمتر از ۱ درصد آن به صورت آب‌های سطحی مانند رودخانه‌ها و دریاچه‌ها و تقریباً ۴ درصد به صورت آب‌های زیرزمینی وجود دارد. بنابراین بیش از ۹۵٪ آب شیرین جهان، به‌صورت آب‌های زیرزمینی می‌باشد (Freeze & Cherry, 1979). آب‌های کارستی بخش مهمی از منابع آب شیرین جهان، به‌ویژه در مناطق خشک و نیمه‌خشک را تشکیل می‌دهند (Xanke et al., 2020; Guo et al., 2022). با توجه به مطالعات صورت گرفته، در حدود ۷ تا ۱۳/۸ درصد از سطوح قاره‌ها را مناطق کربناتی تشکیل داده (Sun et al., 2021; Lorette et al., 2021) و تقریباً ۶۷۸ میلیون نفر معادل ۹/۲ درصد جمعیت جهان (Tran et al., 2023; Pinza et al., 2024; Lorenzi et al., 2024) از منابع آب کارست استفاده می‌نمایند. با این حال، جمعیتی که در نواحی کارستی زندگی می‌کنند حدود ۱/۳ میلیارد نفر، تقریباً ۲۵ درصد جمعیت جهان تخمین زده می‌شود (Peng et al., 2022). سفره‌های کارستی محیط‌های بسیار ناهمگنی هستند که از مسیرهای جریان متعدد با نفوذپذیری بالا تشکیل شده‌اند و سازندهای آهکی بخش عظیم و قابل‌ملاحظه‌ای از کارست را شامل می‌شوند (Jourde and Wang, 2023). فرآیندهایی که در این سازندها رخ می‌دهد و هیدروژئولوژی آن‌ها کاملاً متمایز از مناطق غیرکارستی است (Mahler et al., 2021). وسعت سازندهای آهکی در استان‌های خراسان شمالی، رضوی و جنوبی حدود ۲۰ هزار کیلومتر مربع است که عمدتاً از دوران مزوزوئیک هستند (Velayati, 2004). در کشور ما با وجود توده‌های کارستی در رشته‌کوه‌های زاگرس، البرز، کپه داغ، ایران

مرحله، ۱۰ سایت با مساحت تقریبی ۵۳۰۰ کیلومترمربع جهت بازدیدهای صحرایی اولیه و صحت‌سنجی مقدماتی مطالعات صورت گرفته، انتخاب شدند. در مطالعات صحرایی اولیه، بررسی‌های زمین‌شناسی، مطالعه شواهد کارستی، بررسی عوارض ساختاری و تکتونیکی، نمونه‌برداری سنگ از سازندهای با قابلیت کارستی شدن و نمونه‌برداری هیدروژئوشیمی از منابع آب پیرامون آن‌ها صورت پذیرفت. در نهایت، محدوده‌های حائز پتانسیل بالای منابع آب کارستی جهت ادامه مطالعات تکمیلی اولویت‌بندی شدند. بر این اساس، با توجه به کمبود آب و تنش آبی شدید در شمال شرق کشور و همچنین وجود کلان‌شهر مشهد، کاهش آورد رودخانه هریرود در سد دوستی که تأمین‌کننده آب شرب کلان‌شهر مشهد است به دلیل احداث سد سلما در افغانستان، احتمال خروج آب‌های کارستی در منطقه به سمت صحرای قره‌قوم ترکمنستان و نیز توجه کمتر به هیدروژئولوژی کارست در ارتفاعات هزارمسجد نسبت به زاگرس، سایت هزار مسجد به‌عنوان منطقه پایلوت نهایی انتخاب شد. در این مطالعه تلاش شده است تا با استفاده از تجزیه و تحلیل‌های هیدروشیمیایی و ایزوتوپی، ابتدا به بررسی ترکیبات شیمیایی آب زیرزمینی در سیستم آب زیرزمینی کارست منطقه پرداخته شود و سپس، فرآیندهای شیمیایی که بر فرآیند آب‌های زیرزمینی منطقه مؤثر بوده، عوامل مختلف حاکم بر فرآیند تکامل هیدروشیمیایی آب‌های زیرزمینی کارست، سن (زمان ماند) آب زیرزمینی با استفاده از آنالیزهای ایزوتوپی و همچنین منشأ عناصر و مکانیسم‌های تغذیه آب تعیین شود.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- موقعیت جغرافیایی و وضعیت زمین‌شناسی منطقه مورد مطالعه

محدوده مطالعاتی در استان‌های خراسان رضوی و خراسان شمالی (شهرستان‌های قوچان و شیروان) واقع شده است (شکل ۱). از نظر مختصات جغرافیایی، این محدوده در حدفاصل عرض‌های جغرافیایی $36^{\circ}40'$ تا $59^{\circ}37'$ و طول‌های جغرافیایی $54^{\circ}57'$ تا $35^{\circ}60'$ جای گرفته است.

بررسی‌های زمین‌شناسی در این منطقه از دو جنبه اهمیت فراوانی دارد؛ نخست، بررسی سازندهایی که قابلیت تشکیل سفره‌های کارستی را دارا هستند و دوم تأثیر سازندها بر وضعیت کیفی آب‌ها. از نظر زمین‌شناسی، منطقه مورد مطالعه جزئی از حوضه رسوبی کپه‌داغ است که با چین‌خوردگی‌های نامتقارن و روند کلی شمال‌غربی-جنوب‌شرقی، شباهت زیادی به حوضه زاگرس داشته و مانند آن از آخرین حرکات کوهزایی آلپ نتیجه شده است. سن طبقات رسوبی این ناحیه ژوراسیک تحتانی تا کواترنر بوده و ضخامت آن‌ها بالغ بر ۵۰۰۰ متر است.

به‌طور کلی در این ناحیه پانزده سازند قابل تشخیص بوده که به ترتیب از قدیم به جدید به این شرح است (Aghanabati, 2004):

- سازندهای با سن ژوراسیک شامل کشف‌رود (J_k)، چمن‌بید (J_{ch}) و مزدآوند (مزدوران، J_{mz}) که از ماسه‌سنگ، شیل، سنگ‌آهک، دولومیت و مارن تشکیل شده‌اند و کامل‌ترین سازندهای ژوراسیک ایران با ضخامت کلی حدود ۳۰۰۰ متر هستند؛
- سازندهای کرتاسه شامل شوربجه (K_{sh})، تیرگان (K_t)، سرچشمه (K_{sr})، سنگانه (K_{sn})، اتامیر (K_a)، آبدراز (K_{ab})، آب تلخ (K_{at})، نیزار (K_{nz}) و کلات (K_k) که از سنگ‌های آهکی، مارن، کنگلومرا، ماسه‌سنگ، شیل و مقادیر ناچیزی ژئوپس تشکیل یافته‌اند؛
- رسوبات نتوژن (Ng) از کنگلومرا، ماسه‌سنگ و شیل‌های قرمز رنگ تشکیل شده است؛
- تراس‌های رودخانه‌ای دوران چهارم (Q) به‌طور دگرشیب در بالای رسوبات فوق رسوب کرده‌اند.

مطالعات نشان می‌دهد که دو سازند آهکی مزدوران و تیرگان قابلیت کارست‌شدگی بالایی را دارند و اکثر چشمه‌های مهم حوضه کپه‌داغ از این دو سازند سرچشمه می‌گیرند. سازند مزدوران از نظر لیتولوژی متشکل از آهک ضخیم لایه تا توده‌ای به رنگ روشن، آهک دولومیتی متخلخل و دولومیت (به‌ویژه با تخلخل قابل ملاحظه در شرق منطقه) است. سازند تیرگان نیز از آهک‌های ضخیم لایه تا توده‌ای الیتی^۱ و آلی تخریبی و لایه‌های جزئی آهک‌های مارنی، مارن و شیل آهکی ساخته شده و در تمام رشته‌کوه کپه‌داغ بیرون‌زدگی آن دیده می‌شود.

۲-۲- نمونه‌برداری

یکی از مهم‌ترین مراحل مطالعات هر منطقه نمونه‌برداری صحیح از منطقه است. نمونه‌برداری باید طبق استانداردهای موجود انجام گیرد. در این مطالعه از استانداردهای EPA استفاده شد (EPA, 2009). جهت آنالیز شیمیایی یون‌های اصلی (بی‌کربنات، منیزیم، کلسیم، سولفات، کلر، سدیم و پتاسیم) و نترات از منابع آبی منتخب نمونه‌برداری شد. از بطری‌های پت (PET) یا پلی‌اتیلن ترفتالات ۵۰۰ میلی‌لیتری استریلیزه شده به‌صورت جداگانه برای آنیون‌ها و کاتیون‌ها استفاده شد. برای نمونه‌برداری در ابتدا هر بطری ۳ بار توسط آب همان منبع شسته شد و بطری به‌طور کامل پر شد. بر روی هر نمونه تاریخ، مکان و زمان نمونه‌برداری با برچسب مشخص شد. به بطری کاتیون‌ها اسید اضافه شد (EPA, 2009). نمونه‌ها به آزمایشگاه سازمان زمین‌شناسی انتقال داده شد و غلظت یون‌های موردنظر در این آزمایشگاه اندازه‌گیری شد. نمونه‌برداری در خرداد و اوایل تیر ۱۳۹۶ (طی دو مرحله) انجام شد. پس از بررسی تعادل آنیون‌ها و کاتیون‌ها

شد. برای آنالیز ایزوتوپ‌های پایدار از روش طیف‌سنجی لیزری LGR^2 و برای تریتم، روش شمارش سوسوزن مایع³ استفاده شده است. ترکیبات ایزوتوپی ^{18}O و 2H نسبت به استاندارد میانگین آب اقیانوس‌ها-وین⁴ ($V-SMOW$)، با عدم قطعیت‌های به ترتیب ± 0.2 و ± 0.8 ارائه شده است. غلظت 3H نیز به صورت واحدهای تریتموم⁵ (TU) با دقت (عدم قطعیت) ± 0.8 T.U. اندازه‌گیری شده است. پس از آنالیز نمونه‌ها، با استفاده از نرم‌افزارهای مرسوم و متعدد هیدروشیمیایی نظیر PHREEQC، AqQa، و غیره به ترسیم نمودارها (پایپر، استیف، دومتغیره و غیره) و محاسبه اندیس‌های اشباع پرداخته شد.

در نمونه‌های آب برداشت شده از منطقه مورد مطالعه مشخص شد که اکثر نمونه‌ها دارای تعادل کمتر از ۱۰٪ بوده و آنالیز نمونه‌ها به‌درستی صورت گرفته است (Liu et al., 2020; Ventura-Houle et al., 2021; Pratama et al., 2021; Poetra et al., 2023). نقاط نمونه‌برداری و نام آن‌ها در شکل ۱ و مشخصات آن‌ها در جدول ۱ آورده شده است. پارامترهای اندازه‌گیری شده در محل شامل دما، EC و pH است. تمامی این پارامترها توسط دستگاه مولتی‌متر قابل حمل (HQ40d multimeter, HACH) اندازه‌گیری شد. از بطری‌های پت ۶۰ و ۵۰۰ میلی‌لیتری نیز به ترتیب برای نمونه‌برداری ایزوتوپ‌های پایدار (2H و ^{18}O) و رادیوایزوتوپ تریتم (3H) استفاده شد که پس از جمع‌آوری، با رعایت دستورالعمل‌های استاندارد، به آزمایشگاه ایزوتوپ‌های محیطی دانشگاه واترلو در کشور کانادا ارسال

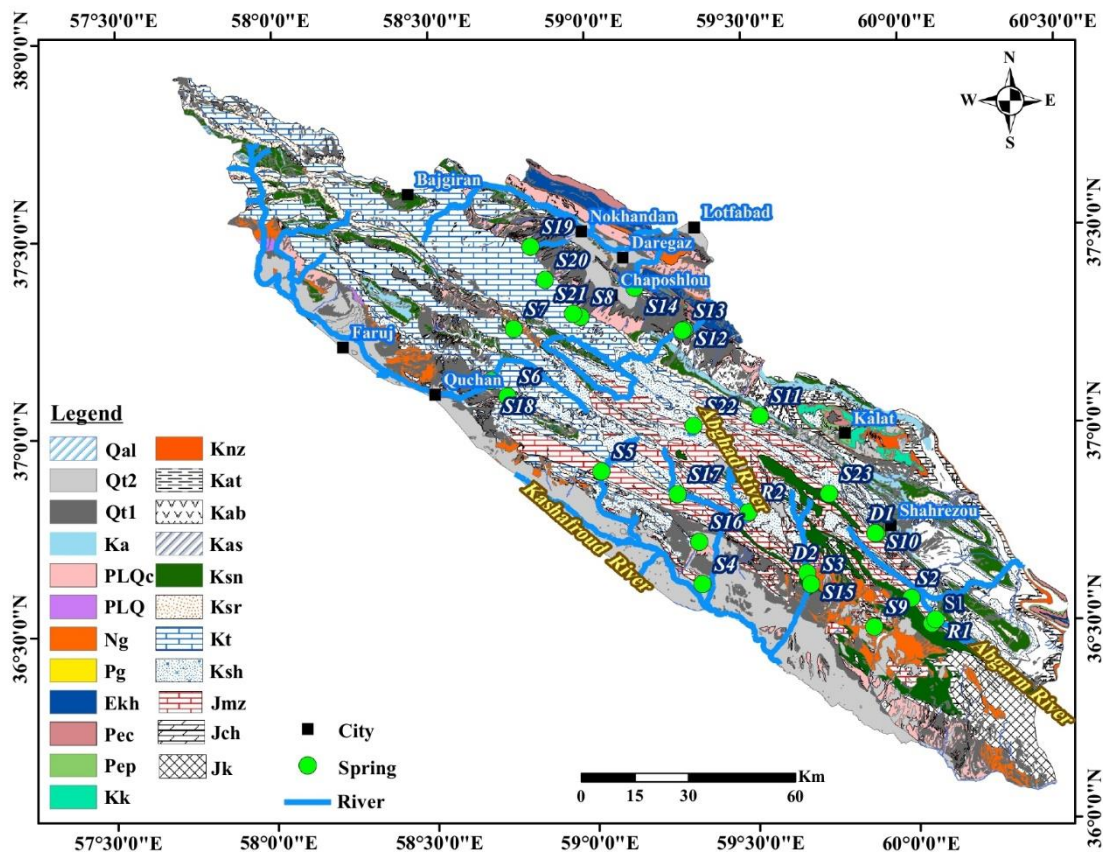


Fig. 1- Geological map of the study area and the sampling points
شکل ۱- نقشه زمین‌شناسی محدوده مورد مطالعه و موقعیت نقاط نمونه‌برداری

تحلیل‌های آماری در محیط IBM SPSS 24.0 استفاده شد. پارامترهای فیزیکی و شیمیایی چشمه پیغم بسیار بالاتر از نمونه‌های برداشت شده از سایر منابع آبی منطقه است، در نتیجه، با توجه به اینکه استفاده از آن‌ها تأثیر قابل‌ملاحظه‌ای بر مشخصه‌های آماری خواهد داشت، این اطلاعات از بررسی‌های آماری چند متغیره حذف شد.

۳-۲- تحلیل آماری چند متغیره (HCA^7 و PCA^6)
در این مطالعه، ۱۲ متغیر شامل آنیون‌ها و کاتیون‌های اصلی اندازه‌گیری شده ($Ca, Mg, Na, K, HCO_3, SO_4, Cl$), pH, EC و اندیس‌های اشباع کانی‌های کلسیت (SI_c), دولومیت (SI_d) و ژپس (SI_g) و ۲۲ نمونه آب زیرزمینی برای تقسیم‌بندی گروه‌ها و انجام

اقلیدسی به عنوان مبنایی از تشابه و روش وارد جهت تعیین ساختار درختی استفاده شد (Ventura-Houle et al., 2021; Eskandari et al., 2022).

از روش تحلیل مؤلفه اصلی نیز برای شناخت عوامل و میزان تأثیرگذاری آن‌ها بر روی ترکیب آب زیرزمینی استفاده شده است (Li et al., 2021). به منظور بررسی دقیق متغیرها، برای انتخاب عوامل مؤثر بر سیستم، مقادیر ویژه، درصد واریانس و واریانس تجمعی محاسبه شد. تعداد مؤلفه‌ها بر اساس معیار کایزر و با استفاده از کمترین مقدار ویژه برابر ۱ تعیین شد. چرخش واریمکس کایزر برای چرخش این عامل‌های اولیه به عوامل نهایی استفاده شد. این روش، متغیرهای دارای بار عاملی بزرگ‌تر را به کمترین تعداد تقلیل می‌دهد (Li et al., 2021). در این مطالعه، تمامی مؤلفه‌هایی که دارای واریانس بزرگ‌تر از متغیرهای استاندارد شده اصلی هستند، در تحلیل‌ها باقی ماندند.

پژوهش حاضر، روابط بین متغیرها با استفاده از ضریب همبستگی پیرسون به عنوان یک مقدار ناپارامتری با دو سطح معناداری تعیین شد. مقادیر متغیرهای مختلف قبل از انجام تحلیل‌ها استانداردسازی شدند. در مرحله استانداردسازی، تأثیر اختلاف بین واریانس متغیرها کاسته شده و تأثیر واحدهای اندازه‌گیری مختلف از بین رفته و داده‌ها بدون بعد می‌شوند. در این مطالعه، دو روش چند متغیره مورد استفاده قرار گرفت که شامل تحلیل مؤلفه‌های اصلی^۶ (PCA) و تحلیل خوشه‌بندی سلسله مراتبی^۷ (HCA) است.

تحلیل خوشه‌بندی سلسله مراتبی را می‌توان برای محاسبه یک ماتریس از فواصل (شبه‌های) بین همه جفت نمونه‌ها یا بین همه جفت متغیرها اجرا نمود که اولی به عنوان Q-mode و دومی به عنوان R-mode شناخته می‌شود. در مطالعه حاضر، خوشه‌بندی سلسله مراتبی نوع R بر داده‌های نرمال شده با استفاده از مربع فواصل

Table 1- Characteristics of sampling points
جدول ۱- مشخصات نقاط نمونه‌برداری

Sign	Name	XUTM	UTMY	Sign	Name	XUTM	UTMY
R1	The river of Abgarm spring	774555	4044760	S11	Ghara-nehi	725214	4101961
R2	The river of Abghad spring	722076	4074835	S12	Ghazan-beyk	704014	4126201
D1	Zavin Dam	757996	4068803	S13	Gorgo	703468	4125943
D2	Kardeh Dam	738524	4057811	S14	Peygham	690055	4137970
S1	Abgarm	236198	4043375	S15	Oliya 2	739654	4054658
S2	Sagha	767799	4050795	S16	Sarcheshmeh shirin	708255	4066487
S3	Oliya 1	739654	4054658	S17	Hanaei	702151	4079873
S4	Gillas	709162	4054646	S18	Garmabe	649577	4111790
S5	Halghe chendar	680761	4086233	S19	Charlagh	660696	4149461
S6	Dagh darman	654243	4107481	S20	chelmir	664820	4140143
S7	Ashgerd	656010	4126371	S21	Emam ghanbar	672771	4130689
S8	Abgarm chab	674931	4129754	S22	Ghara so	706670	4099199
S9	Ab-Bozorg	757347	4042659	S23	Ortokand (sarcheshmeh)	744644	4080032
S10	Zavin	757637	4068957				

پیشنهاد شد. نمودار دیگری نیز برای تعیین تیپ آب وجود دارد که مشابه نمودار پایپر است و نمودار باربیری (Barbieri et al., 2005) نام دارد. در این نمودار، نمونه‌های آب منطقه به وسیله آنیون‌ها و کاتیون‌های اصلی و با تعیین مقادیر واکنشی‌شان (درصد نسبی) طبقه‌بندی شده‌اند. با استفاده از نمودار استیف نیز می‌توان آب‌های با خصوصیات مشابه را مشخص نمود. در این نمودار سطح چندضلعی به دست آمده برای هر نمونه آب مشخص‌کننده مقدار نسبی شوری و شکل آن بیانگر چگونگی ترکیب شیمیایی و تیپ آب است. نتایج ایزوتوپی نیز بر روی نمودارهای دومتغیره رسم شده و به منظور تحلیل ارتباط با خط آب جوی جهانی و خطوط منطقه‌ای و محلی مقایسه شدند.

۲-۴- نمودارهای هیدروشیمیایی

در مطالعه حاضر همانند بسیاری از مطالعات هیدروژئوشیمیایی به منظور تشخیص نوع فرآیندهای شیمیایی و تعیین منشأ و اختلاط آب‌ها از نمودارهای مختلفی نظیر پایپر، استیف، دو یا چندمتغیره استفاده شده است. برای تعیین تیپ و رخساره نمونه‌های آب چشمه‌ها و سایر منابع آبی منطقه از نمودار پایپر استفاده شده است. تیپ آب بر اساس اولویت غلظت یکی از آنیون‌ها، و رخساره‌ها بر اساس اولویت غلظت یکی از کاتیون‌ها تعیین می‌شود. به طور کلی آب‌ها از نظر ترکیب شیمیایی به سه تیپ اصلی بی‌کربناته، سولفات، کلروره تقسیم شده که هر کدام دارای سه رخساره کلسیک، منیزیک و سدیک (سدیم و پتاسیم) می‌باشند (Zhang et al., 2023; Wani et al., 2024). دیاگرام پایپر حالت توسعه یافته دیاگرام‌های مثلثی است که اولین بار توسط هیل

۵-۲- شاخص اشباع

در خوشه سوم یون‌های Na، K و Cl قرار می‌گیرند که بیانگر انحلال کانی‌های تبخیری به‌ویژه هالیت و تأثیر آن‌ها بر شیمی آب است. کانی هالیت در سازندهای مزدوران، شورابه، رسوبات نئوژن به مقدار کمی وجود دارد. البته مارن‌ها و شیل‌های منطقه نیز می‌توانند در آزادسازی این عناصر نقشی عمده داشته باشند. در خوشه چهارم نیز اندیس‌های اشباع کانی‌های کلسیت، دولومیت و ژنپس قرار می‌گیرند که نشان‌دهنده تأثیر آن‌ها بر یکدیگر و ترکیب آب چشمه‌ها است. وجود کانی‌های تبخیری نظیر ژنپس و انیدریت و حل شدن آن‌ها در طول مسیر جریان، می‌تواند به دلیل اثر یون مشترک باعث رسوب کلسیت، کاهش pH و افزایش PCO_2 آب و در نتیجه تحت اشباع شدن آب نسبت به دولومیت شود (Chen et al., 2023).

از مدل‌های هیدروژئوشیمیایی برای پیدا کردن ساختار هیدروژئوشیمیایی آب‌های زیرزمینی که ارتباط متقابل سنگ‌های دربرگیرنده و ترکیب شیمیایی این آب‌ها را شرح می‌دهد، استفاده می‌شود (Mokadem et al., 2021). محاسبه شاخص اشباع یکی از این مدل‌ها است که برای ارزیابی درجه تعادل بین کانی‌ها استفاده می‌شود؛ که در این پژوهش از طریق رابطه زیر و توسط نرم‌افزار PHREEQC Interactive 2.17. 4799 برای کانی‌های کلسیت (SI_c)، دولومیت (SI_d) و ژنپس (SI_g) محاسبه شده است:

$$SI = \log \frac{IAP}{K_{sat}} \quad (1)$$

که در این معادله، SI شاخص اشباع، K_{sat} ثابت تعادل برای انحلال یک جامد که معمولاً ضریب انحلال‌پذیری نامیده می‌شود و IAP (ضریب فعالیت یونی) ضریب فعالیت یون‌ها در محلول است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تحلیل خوشه‌بندی سلسله مراتبی (HCA)

بر اساس خوشه‌بندی نوع R که بر داده‌های استاندارد شده کیفیت آب اعمال شد، چهار گروه مجزا (خوشه) از پارامترهای کیفی در نمونه‌ها تعیین شد (شکل ۲). وجود این چهار خوشه نشان می‌دهد که به‌طور کلی می‌توان چهار دسته کلی از تغییراتی که کیفیت آب در این دشت را تحت تأثیر قرار می‌دهد؛ تعیین کرد. این تغییرات می‌تواند شامل ترکیبی از عوامل طبیعی، آلودگی و دیگر فعالیت‌های انسانی باشد. در خوشه اول پارامترهای pH و HCO_3 قرار دارند که نشان‌دهنده تأثیر مستقیم این دو پارامتر بر یکدیگر و همچنین بیانگر محیط کارستی منطقه و تأثیر pH بر انحلال کانی‌های کربناته (کلسیت و دولومیت) و بر کیفیت نمونه‌های آب چشمه‌ها است. گونه‌های کربنات از مهم‌ترین واکنشگرها در واکنش‌هایی هستند که pH آب‌های طبیعی را کنترل می‌کنند.

در خوشه دوم پارامترهای EC، Ca، Mg و SO_4 قرار می‌گیرند که احتمالاً حاکی از تأثیر سازندهای حاوی ژنپس در منطقه بر ترکیب شیمیایی آب‌های منطقه هستند. وجود EC در این خوشه نیز نشان می‌دهد که سه یون Ca، Mg و SO_4 بیشترین تأثیر را بر هدایت الکتریکی و به عبارت دیگر بر کیفیت آب‌های چشمه‌ها دارا هستند. با توجه به نقشه زمین‌شناسی منطقه (شکل ۱) مهم‌ترین سازندهای حاوی ژنپس در منطقه، سازند شورابه و تا حدودی رسوبات نئوژن است. علاوه بر این، مقداری ژنپس نیز در سازند مزدوران گزارش شده است (Darvishzadeh, 2003).

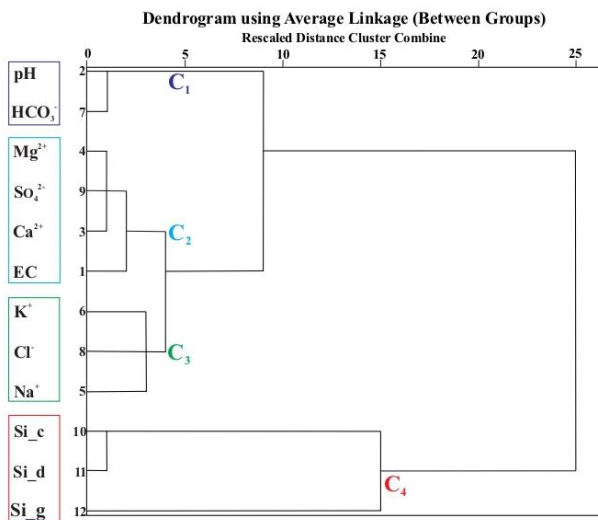


Fig. 2- Clustering of parameters based on HCA (R-mode) in spring water samples

شکل ۲- خوشه‌بندی پارامترها بر اساس HCA (R-mode) در نمونه‌های آب چشمه‌ها

۳-۲- تحلیل عاملی

در جدول ۲ واریانس تبیین شده برحسب درصدی از کل واریانس و درصد تجمعی است. درصد واریانس هر یک از عوامل نشان از اهمیت آن عامل در هیدروشیمی منطقه دارد. نتایج حاصل از تحلیل عاملی در جدول ۲، نشان‌دهنده وجود چهار عامل معنی‌دار در کیفیت آب چشمه‌های منطقه مورد مطالعه است؛ که این عوامل حدود ۸۷/۱۷٪ از مجموع کل واریانس را دربر دارد.

عامل اول (RC_1) که بیشترین تأثیر را بر کیفیت آب چشمه‌ها با درصد واریانس ۳۶/۱۸ بر عهده دارد، شامل پارامترهای EC، SI_g ، Ca، Mg، SO_4 (دارای ارتباط مستقیم قوی) و pH (دارای ارتباط معکوس) هستند. این مسئله انحلال کانی‌های تبخیری ژنپس ($CaSO_4$) و

سازندهای مزدوران و تیرگان را با کاهش pH نشان می‌دهد. ارتباط مستقیم سدیم، بی‌کربنات و تا حدودی منیزیم در عامل سوم (RC₃) در شیمی آب چشمه‌های منطقه با واریانس حدود ۱۵٪ داده‌ها، به احتمال زیاد نشان‌دهنده انحلال کانی‌های کربناته (دولومیت) و کانی‌های سیلیکاتی حاوی یون منیزیم و سدیم (به‌ویژه تبدیل مونت‌موریلونیت به کائولینیت) در رسوبات نئوژن نسبت داد. در عامل چهارم (RC₄) نیز ارتباط مستقیم بین یون‌های K، Cl و HCO₃ وجود دارد که حدود ۱۳٪ از واریانس داده‌ها را تبیین می‌نماید. چنین عناصری به‌صورت عمده در تبخیری‌ها و مارن‌ها و شیل‌های منطقه یافت می‌شوند.

اپسومیت (MgSO₄.7H₂O) موجود در رسوبات نئوژن (Ng) (Mirzakhani, 2010) و سازند شوربجه را نشان می‌دهد. وجود کانی‌های تبخیری نظیر ژپس و انیدریت و حل شدن آن‌ها، اسیدیته آب را کاهش داده و فشار گاز CO₂ در آب را افزایش می‌دهد (Cardenal et al., 1994). عامل دوم (RC₂) در کیفیت آب چشمه‌های برداشت شده که حدود ۲۲٪ از واریانس داده‌ها را تحت پوشش قرار می‌دهد، بیانگر ارتباط مستقیم pH و اندیس‌های اشباع کانی‌های کلسیت و دولومیت است. رابطه معکوس pH و اندیس اشباع کانی ژپس در عامل اول و رابطه مستقیم بین pH و نمایه‌های اشباع کانی‌های کلسیت و دولومیت در این عامل ناشی از واکنش انحلال ناسازگار است (Zang et al., 2014; Chen et al., 2023) و فرآیند اشباع‌شدگی کانی‌های کربناته ناشی از انحلال واحدهای مختلف سازندهای کربناته در منطقه به‌ویژه،

Table 2- Matrix of rotated factors
جدول ۲- ماتریس عوامل چرخش یافته

Parameters	Component			
	RC ₁	RC ₂	RC ₃	RC ₄
EC	0.839	-0.346	0.280	0.178
pH	-0.522	0.801	0.033	-0.235
Ca	0.884	-0.211	-0.324	0.189
Mg	0.833	-0.161	0.406	-0.095
Na	0.191	-0.091	0.900	-0.038
K	0.120	-0.005	-0.127	0.786
HCO ₃	-0.018	0.002	0.678	0.546
Cl	0.009	-0.039	0.187	0.740
SO ₄	0.927	-0.213	0.225	-0.134
Si_c	-0.139	0.925	-0.268	0.130
Si_d	-0.358	0.914	0.100	-0.052
Si_g	0.912	-0.273	-0.057	0.161
Eigenvalues	4.341	2.652	1.807	1.661
% Variance explained	36.176	22.097	15.054	13.841
% Cumulative Variance	36.176	58.273	73.327	87.168

محدوده سختی کربناته (سختی موقت)، نمونه‌های آب چشمه‌های گرمابه، چلمیر، گرگو، قازان بیک، داغ درمان، سرچشمه شیرین و چشمه حنایی در محدوده سختی غیرکربناته (سختی دائم)، چشمه پیغم در محدوده قلیائیت غیرکربناتی و سایر نمونه‌ها در محدوده اختلاط متعادل یون‌ها قرار می‌گیرند. علاوه بر این، نمودار پایپر نشان می‌دهد که چشمه‌های گرمابه، چلمیر، گرگو، قازان بیک، داغ درمان، سرچشمه شیرین و چشمه حنایی که همه آن‌ها احتمالاً از سازند تیرگان سرچشمه می‌گیرند، عمدتاً تحت تأثیر ژپس‌های سازند شوربجه و رسوبات نئوژن قرار گرفته‌اند.

۳-۳- تیپ و ماهیت نمونه‌های آب

نمودار پایپر نمونه‌های آب منطقه و اطلاعات نوع آب در شکل ۳ نشان می‌دهد که تیپ آب در ۵۲٪ از نمونه‌ها (۱۴ نمونه) از نوع سولفات، در ۴۴٪ نمونه‌ها (۱۲ نمونه) از نوع بی‌کربناته و تنها در یک مورد (چشمه پیغم) از نوع کلروره است. رخساره آب نیز در ۵۵٪ نمونه‌ها از نوع کلسیک (۱۵ نمونه)، در ۳۰٪ نمونه‌ها (۸ نمونه) از نوع منیزیک و در ۱۵٪ نمونه‌ها (۵ نمونه) از نوع سدیک است. فراوان‌ترین تیپ و رخساره آب در نمونه‌ها، Ca²⁺-SO₄²⁻ در ۹ نمونه و پس از آن به ترتیب Ca²⁺-HCO₃²⁻ در ۶ نمونه، Mg²⁺-SO₄²⁻ در ۴ نمونه و Mg²⁺-HCO₃²⁻ در ۴ نمونه است. با توجه به شکل ۳ و موقعیت قرارگیری نمونه‌ها مشخص می‌شود که نمونه‌های آب چشمه‌های قره‌سو، بالادست سد زاوین، سد کارده، چشمه علیاء ۱ و ۲، سرچشمه، اشگرد و آبگرم در

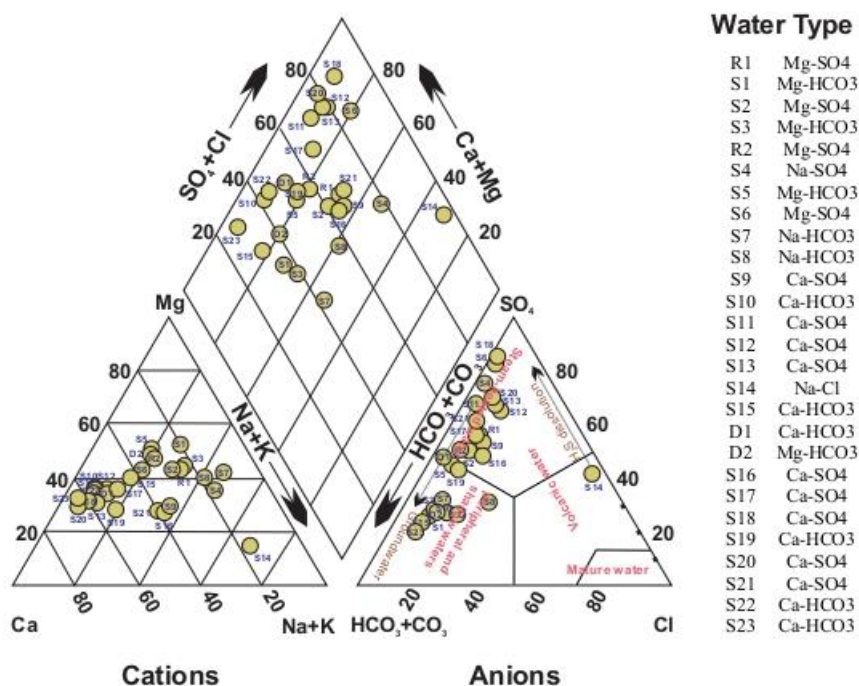


Fig. 3- Piper diagram of water samples
 شکل ۳- نمودار پایپر نمونه‌های آب

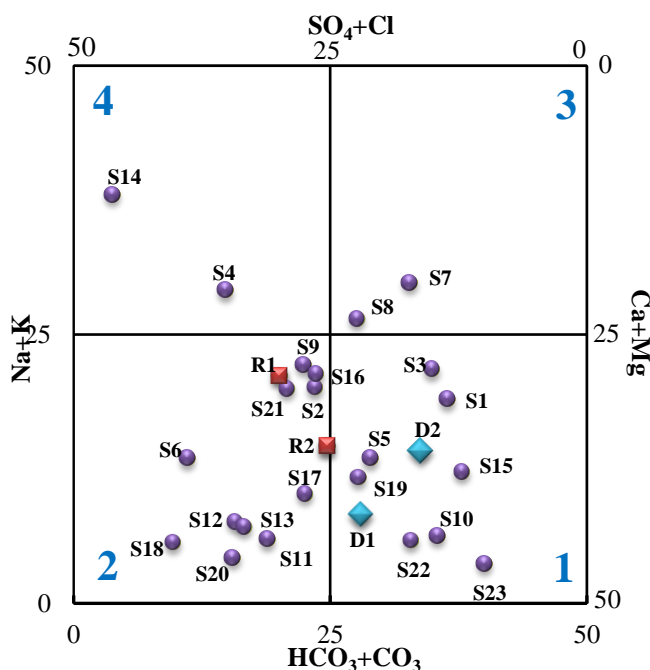


Fig. 4- Reaction values of main anions and cations
 شکل ۴- مقادیر واکنشی آنیون‌ها و کاتیون‌های اصلی

بر اساس نمودار (Barbieri et al. (2005)، اکثر نمونه‌های منطقه مورد مطالعه در دو محدوده $Ca^{2+} - Mg^{2+} - HCO_3^-$ و $Ca^{2+} - Mg^{2+} - SO_4^{2-}$ (محدوده‌های ۱ و ۲) قرار گرفته‌اند. این تیپ‌ها با لیتولوژی منطقه مورد مطالعه و وجود سازندهای آهکی و ژیبسی و همچنین اطلاعات تیپ آب در شکل ۳ کاملاً منطبق است.

در ادامه با استفاده از نمودارهای استیف، شرایط هیدروژئوشیمیایی آب‌های زیرزمینی مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۵). با توجه به شکل ۵، به نظر می‌رسد که ترکیب شیمیایی نمونه‌های آب در محدوده شمالی گستره طرح عمدتاً تحت تأثیر سازندهای مخرب کیفیت آب قرار دارند اما در نیمه جنوبی کیفیت آب‌ها بهتر و ترکیب آن‌ها به آهک و دولومیت نزدیک‌تر است. علاوه بر این، کیفیت آب در نوار مرکزی محدوده مناسب و به سمت حاشیه ارتفاعات و تحت تأثیر سازندهای تبخیری و مارنی و همچنین رسوبات نئوژن از کیفیت آن‌ها کاسته می‌شود.

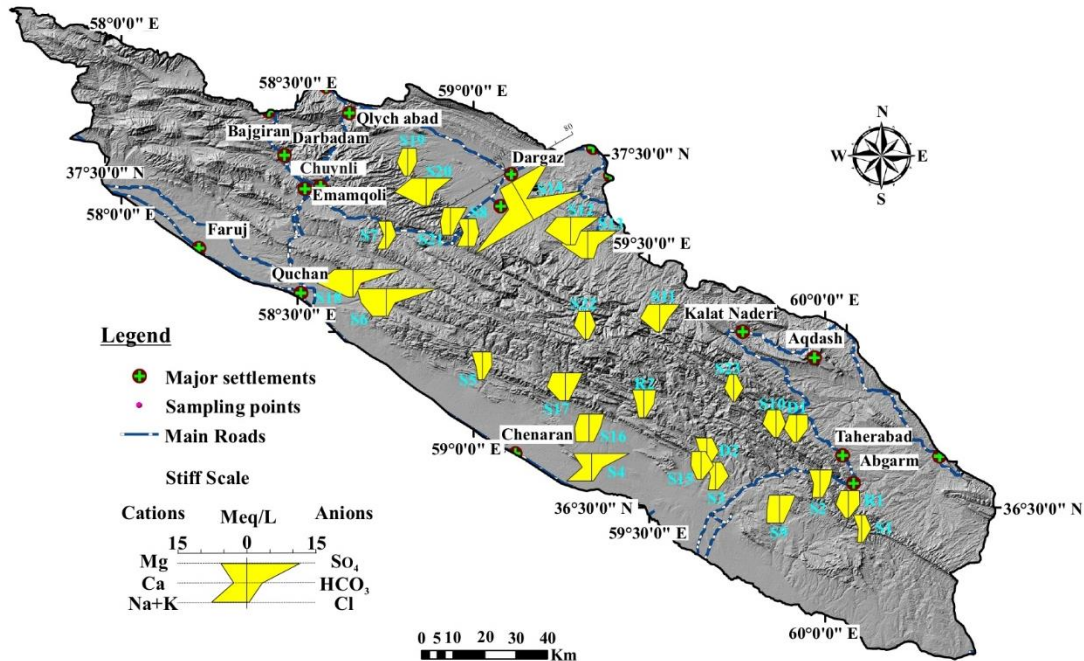


Fig. 5- Stiff diagram of water samples from springs

شکل ۵- نمودار استیف نمونه‌های آب چشمه‌ها

و ترکیبی دومتغیره $Mg/(Mg+Ca)$ در مقابل $SO_4/(SO_4+HCO_3)$ (شکل ۶ ب) استفاده شد.

۴-۳- نمودارهای ترکیبی

به منظور تعیین قلمروهای انحلالی نمونه‌های آب برداشتی از منابع آبی منطقه، از نمودارهای ترکیبی دومتغیره نسبت Mg/Ca در برابر HCO_3 (شکل ۶ الف) (barbieri et al., 2005; Li et al., 2022a)

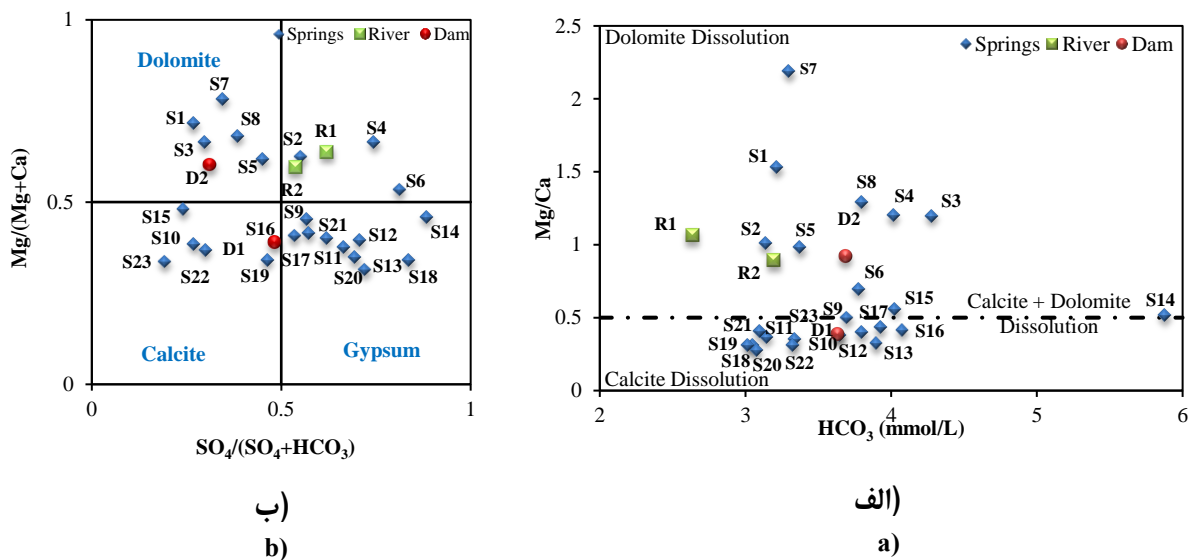


Fig. 6- Scatter plots of a) Mg/Ca ratio vs. HCO_3 and b) $Mg/(Mg+Ca)$ vs. $SO_4/(SO_4+HCO_3)$
 شکل ۶- نمودارهای ترکیبی دومتغیره الف) نسبت Mg/Ca در برابر HCO_3 (سمت چپ) و ب) $Mg/(Mg+Ca)$ در برابر $SO_4/(SO_4+HCO_3)$ (سمت راست)

استفاده می‌شود (Liu et al., 2020; Mokadem et al., 2021) (شکل ۷ الف و ب). نمودار دومتغیره $Ca^{2+}+Mg^{2+}$ در مقابل $SO_4^{2-}+HCO_3^{-}$ (شکل ۷ الف) نشان‌دهنده غالب بودن انحلال ژپیس، کلسیت و دولومیت است (Chen et al., 2023; Sun et al., 2021). اگر غلظت SO_4^{2-} در نمونه‌هایی که روی خط راست قرار می‌گیرند کمتر از ۱۰ میلی اکی‌والان بر لیتر باشد، بیانگر غالب بودن انحلال کلسیت و دولومیت، و در صورتی که این غلظت بیشتر از ۱۰ میلی اکی‌والان بر لیتر باشد نشانگر غالب بودن انحلال ژپیس است. در نمونه‌هایی که در پایین و بالای خط قرار می‌گیرند، به ترتیب فرآیند تبادل یونی و تبادل یونی معکوس غالب است (Luo et al., 2022). با توجه به نمودار مذکور غلظت نمونه‌هایی که بر روی خط راست قرار گرفته‌اند کمتر از ۱۰ میلی اکی‌والان بر لیتر است. این نمونه‌ها مربوط به نواحی تغذیه هستند و انحلال کلسیت صورت گرفته است. نمونه‌های S4، S6، S12، S14 و S18 دارای سولفات بیشتر از ۱۰ میلی‌اکی‌والان بر لیتر هستند؛ بنابراین، منابع مذکور تحت انحلال ژپیس قرار دارند. در نمودار $(Ca^{2+}+Mg^{2+})-(SO_4^{2-}+HCO_3^{-})$ در مقابل $(Na^{+}+K^{+})-Cl^{-}$ (شکل ۷ ب)، اگر انحلال کلسیت، دولومیت یا ژپیس رخ دهد مقدار باید به صفر نزدیک شود. فرآیند تبادل یونی و تبادل یونی معکوس در نمونه‌های واقع بر خط با شیب منفی ۱ صورت می‌گیرد (Mokadem et al., 2021). با توجه به شکل ۷، اکثر نمونه‌های آب زیرزمینی به صفر نزدیک هستند. این نمودار نشان می‌دهد که فرآیند تبادل یونی در منطقه به مقدار کمی وجود دارد (به‌ویژه برای چشمه‌های S4 و S6). با این حال تبادل یونی در نمونه‌های اغلب چشمه‌ها بسیار ناچیز است و حاکی از این است که ترکیب شیمیایی نمونه‌های آب ناشی از انحلال کانی‌های کربناته و ژپیس است.

نسبت میلی‌اکی‌والان Mg/Ca در آب‌های زیرزمینی می‌تواند منعکس‌کننده ویژگی‌های سنگ‌شناسی و برهمکنش آب و سنگ در فرآیند جریان آب زیرزمینی باشد. به‌طور کلی، در سفره‌های آهکی خالص، نسبت میلی‌اکی‌والان Mg/Ca بین ۰/۱ تا ۰/۲۶ است، در حالی که در آب‌های زیرزمینی که از میان دولومیت خالص عبور می‌کنند، این نسبت بیشتر از ۰/۸۵ است (Zhou et al., 2024). با توجه به نمودار ترکیبی دومتغیره Mg/Ca در برابر HCO_3^{-} (شکل ۶ الف)، عمده چشمه‌ها و منابع آبی موجود در بخش جنوب شرقی منطقه مطالعاتی دارای نسبت Mg/Ca بالاتری نسبت به چشمه‌های شمال‌غربی محدوده هستند. به‌عبارت‌دیگر، اکثر منابع آبی نیمه جنوب غربی در محدوده انحلال کلسیت-دولومیت تا دولومیت خالص و بیشتر چشمه‌های نیمه شمال شرقی در محدوده انحلال کلسیت خالص تا کلسیت-دولومیت قرار می‌گیرند؛ اما با توجه به نمودار ترکیبی دومتغیره $Mg/(Mg+Ca)$ در مقابل $SO_4/(SO_4+HCO_3)$ (شکل ۶ ب)، نمونه‌های S10، S19، S22، S23 و D1 در محدوده قلمرو انحلالی کلسیت قرار دارند و S15 نیز در مرز انتقالی بین قلمرو انحلالی کلسیت و دولومیت غالب قرار می‌گیرد. از طرف دیگر؛ نمونه‌های آب S9، S11، S12، S13، S14، S16، S17، S18، S20، S21 در مرز قلمرو انحلالی ژپیس غالب و همچنین مرز انتقالی بین قلمرو انحلالی ژپیس غالب و کلسیت غالب قرار گرفته است. این مسئله می‌تواند به دلیل اختلاط آب‌های تغذیه‌ای شیرین با آب‌های نسبتاً شور نشئت گرفته از لایه‌های ژپیزی اشاره شده در قبل باشد.

جهت تعیین فرآیندهای غالب در ایجاد ترکیب شیمیایی نمونه‌های آب زیرزمینی از نمودارهای دومتغیره $Ca^{2+}+Mg^{2+}$ در مقابل $SO_4^{2-}+HCO_3^{-}$ و $(Ca^{2+}+Mg^{2+})-(SO_4^{2-}+HCO_3^{-})$ در مقابل $Na^{+}-Cl^{-}$

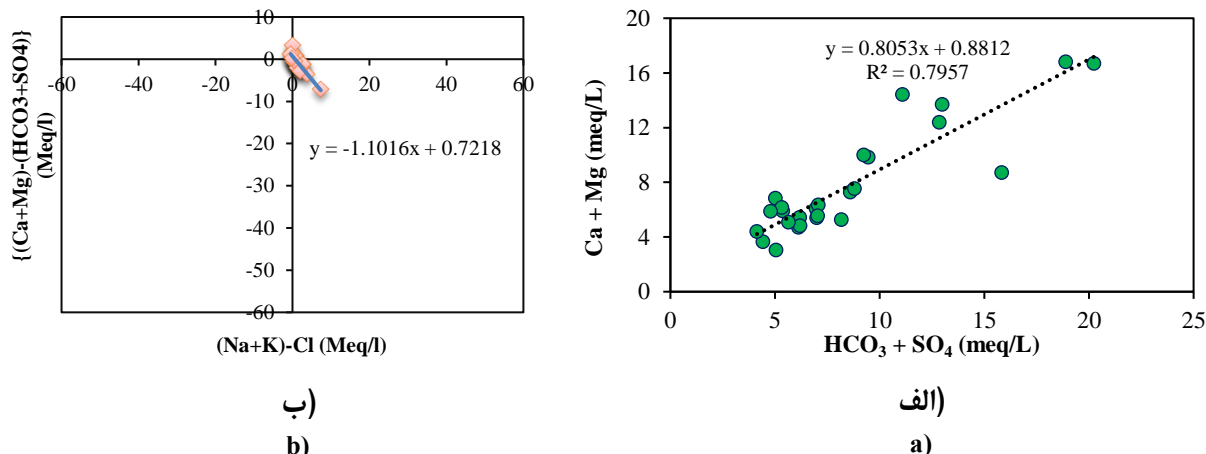


Fig. 7- Scatter plots of a) $Ca^{2+}+Mg^{2+}$ vs. $SO_4^{2-}+HCO_3^{-}$ and b) $(Na^{+}+K^{+})-Cl^{-}$ vs. $(Ca^{2+}+Mg^{2+}) - (HCO_3^{-}+SO_4^{2-})$ to determine cation exchange in water samples

شکل ۷- نمودارهای دومتغیره الف) $Ca^{2+}+Mg^{2+}$ در مقابل $SO_4^{2-}+HCO_3^{-}$ (سمت چپ) و ب) $(Na^{+}+K^{+})-Cl^{-}$ در برابر $(Ca^{2+}+Mg^{2+}) - (HCO_3^{-}+SO_4^{2-})$ برای تعیین تبادل کاتیونی در نمونه‌های آب (سمت راست)

(et al., 2022). با توجه به گسترش رسوبات نئوژن در گستره مورد مطالعه، غلظت بالای یون سدیم در منابع آبی را می‌توان به انحلال رس‌های حاوی کانی‌های سیلیکاتی سدیم‌دار از جمله مونت‌موریلونیت و تبدیل آن به کائولینیت مربوط دانست.

نمودار ترکیبی یون سدیم در مقابل یون کلر (شکل ۸ الف) نشان می‌دهد که در اکثر نمونه‌ها، نسبت میلی‌اکی‌والانی Na/Cl بالاتر از نسبت واحد است و بیان می‌کند که یون سدیم از منابع دیگری به غیر از کانی‌های وارد منابع آب شده است (Lü et al., 2020; Peng)

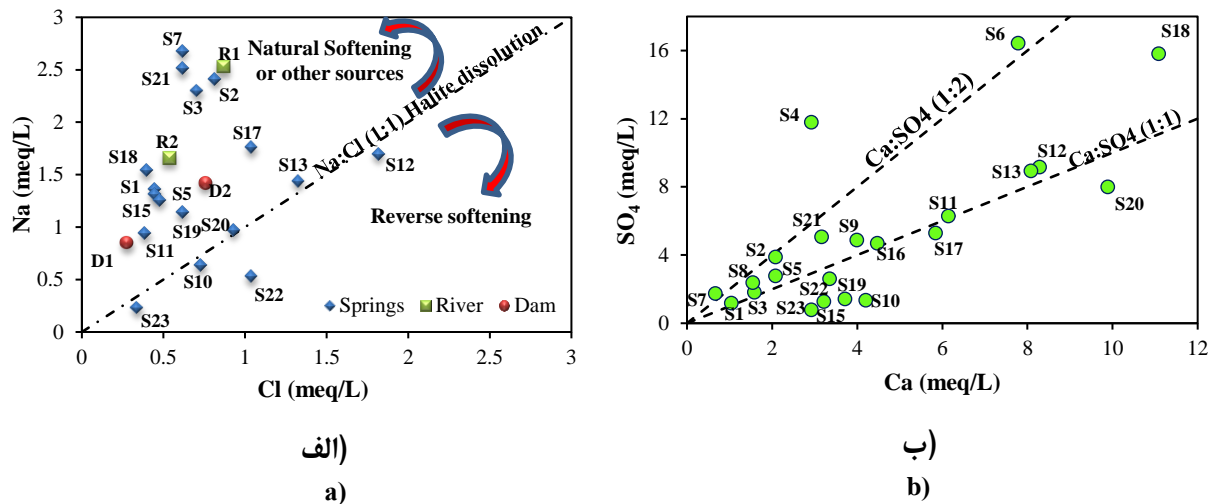


Fig. 8- Scatter plots of a) Na vs. Cl and b) SO_4 vs. Ca (meq/l)

شکل ۸- نمودارهای ترکیبی الف) یون Na در مقابل یون Cl (سمت چپ) و ب) یون SO_4 در مقابل یون Ca (برحسب meq/l) (سمت راست)

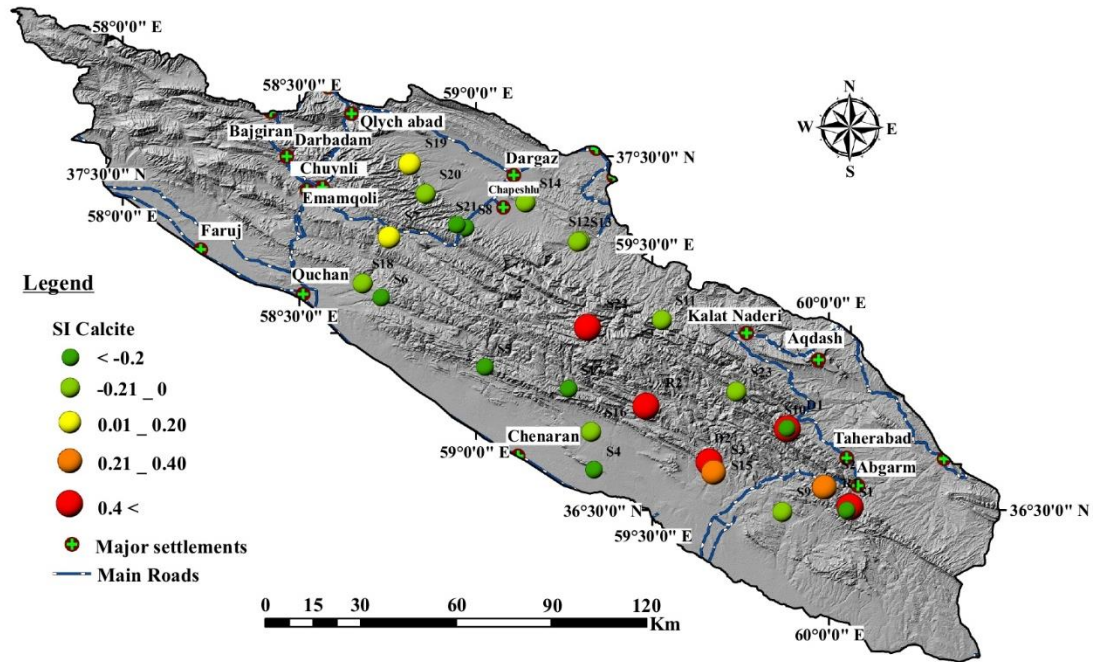
کانی‌های کربناته (آراگونیت، کلسیت و دولومیت) بوده و بیانگر فرآیند رسوب‌گذاری در محیط آبی است. این مسئله نشان می‌دهد که آب‌های فرو رو به داخل زمین، سنگ‌های کربناته را حل نموده و در خروجی چشمه‌ها به حد اشباع و گاهی فوق اشباع خود نزدیک می‌شوند. به‌منظور به دست آوردن دید بهتر، شکل ۹ اندیس اشباع چشمه‌های انتخابی را نسبت به کلسیت و دولومیت بر روی نقشه محدوده مطالعاتی نشان می‌دهد. همان‌گونه که در این شکل مشخص است، به‌طور کلی چشمه‌های نیمه جنوبی (اطراف سازند مزدوران) دارای اندیس اشباع بالاتری نسبت به کلسیت و دولومیت در مقایسه با چشمه‌های نیمه شمالی (اطراف سازند تیرگان) هستند و این مهم با توجه به اسیدیته پایین‌تر چشمه‌های نیمه شمالی (شکل ۱۰) می‌تواند نشان‌دهنده قابلیت بیشتر این محدوده با هدف توسعه کارست باشد.

بر اساس نمودار ترکیبی یون سولفات در مقابل کلسیم (شکل ۸ ب) مشخص می‌شود که یون سولفات (SO_4^{2-}) موجود در چشمه‌های منطقه دارای دو منشأ متفاوت است (Lu et al., 2023). منشأ این یون در عمده نمونه‌ها به احتمال زیاد مربوط به انحلال کانی‌های تبخیری موجود در رسوبات نئوژن و سازند شوربجه است؛ اما منشأ ثانویه یون مذکور احتمالاً مربوط اکسیداسیون کانی پیریت موجود در لایه‌های شیلی، به‌ویژه سازند مزدوران و سرچشمه است.

۳-۵- بررسی شاخص اشباع یونی نمونه‌های آب

محاسبات SI نشان می‌دهد که تمامی نمونه‌های جمع‌آوری شده دارای مقادیر منفی (تحت اشباع) برای انیدریت، ژیبس و هالیت بوده و نشان‌دهنده پتانسیل انحلال این فازها در محلول‌های آبی است. در همین زمان، نمونه‌ها دارای مقادیر بالایی از اشباع‌شدگی نسبت به

الف)
a)



ب)
b)

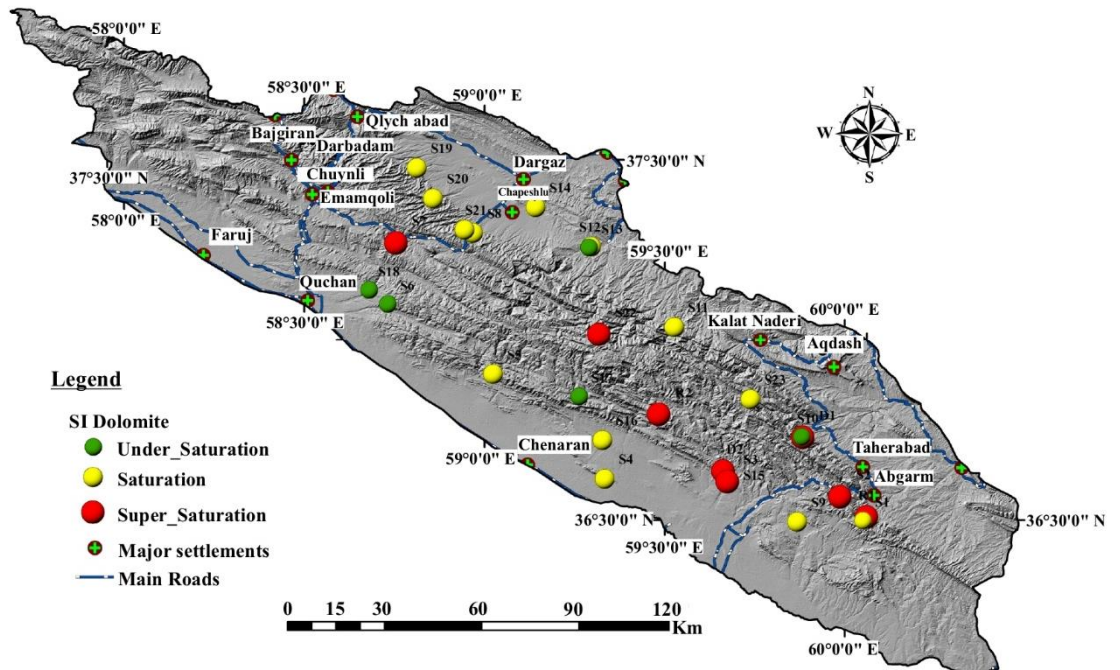


Fig. 9- a) Saturation index of calcite in water samples of the springs and b) saturation index of dolomite in water samples of the springs

شکل ۹- الف) مقادیر اندیس اشباع کلسیت در نمونه آب چشمه‌ها (تصویر بالا) ب) مقادیر اندیس اشباع دولومیت در نمونه آب چشمه‌ها (تصویر پایین)

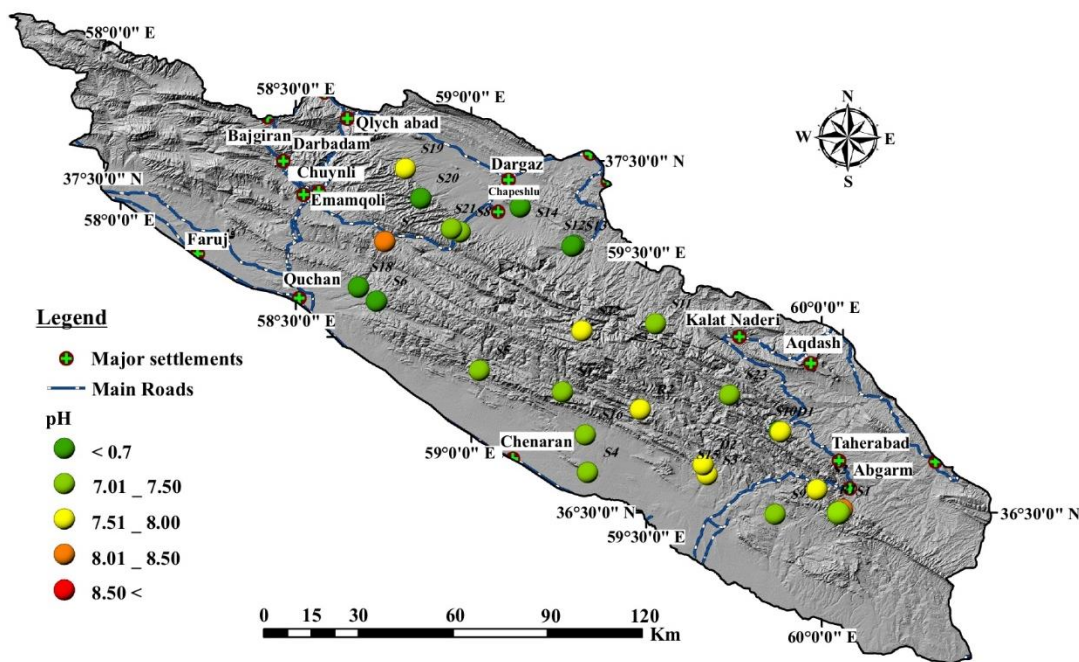


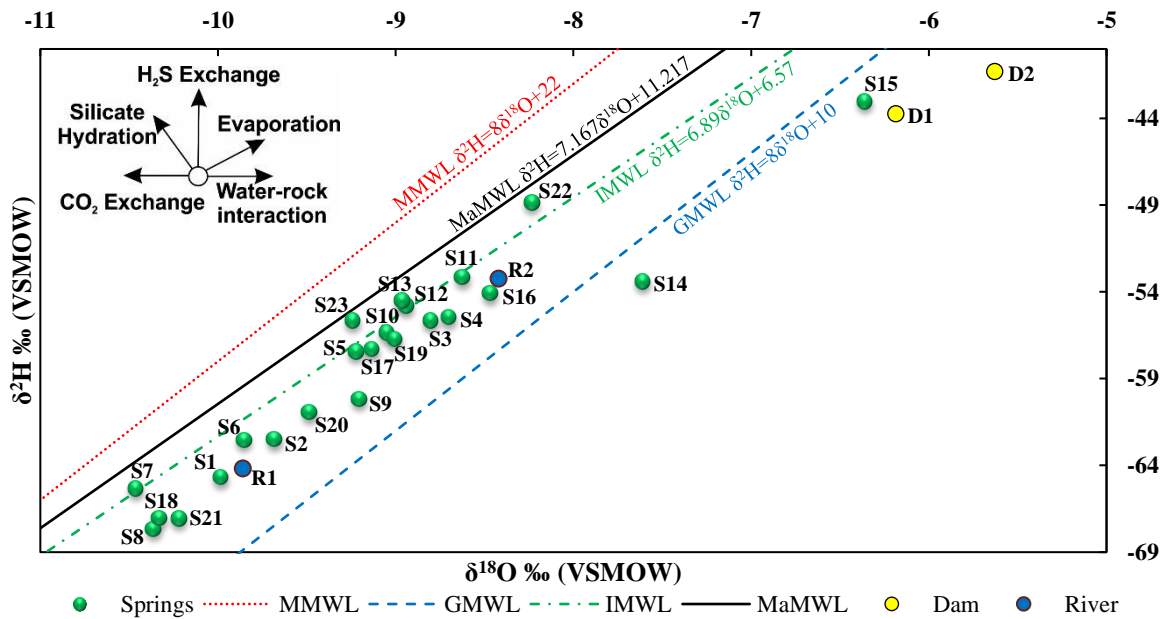
Fig. 10- pH values of the spring water samples
 شکل ۱۰- مقادیر pH نمونه‌های آب چشمه‌ها

کرد که نمونه‌های آب چشمه‌های منطقه (آب زیرزمینی) دارای منشأ جوی محلی هستند؛ یعنی، بارش منشأ اصلی تغذیه آب‌های کارستی در منطقه مورد مطالعه است (Zhang and Wang, 2020). نمونه‌های آب رودخانه‌ها، همانند اکثر چشمه‌ها روی خط بارش قرار گرفته و کمتر تحت تأثیر تبخیر قرار گرفته‌اند؛ اما آب سدها، با توجه به رکود بیشتر، بیشتر از تبخیر متأثر شده‌اند و از ایزوتوپ‌های سنگین غنی شده‌اند. با توجه به رابطه خط برازش داده شده بر داده‌های ایزوتوپی آب چشمه‌ها (شکل ۱۲)، $R^2=0.896$ و $\delta D=6.1468\delta^{18}O-1.925$ ، شیب این خط تا حد زیادی کمتر از خطوط آب جوی جهانی و مدیترانه‌ای است، اما با خطوط آب جوی ایران و مشهد تفاوت کمی دارد. این شیب کم در رابطه بین اکسیژن ۱۸ و دوتریم می‌تواند ناشی از تبخیر یا جدایش ایزوتوپی به محض نفوذ آب زیرزمینی و گردش آن در محیط آبخوان باشد. این فرآیند، همان‌طور که توسط Hamidi et al. (2023) و Xiang et al. (2021) مشاهده شده است، تا حد زیادی در مناطق با اقلیم‌های خشک و نیمه‌خشک مشاهده می‌شود. با این حال باید ذکر نمود با توجه به تفاوت ناچیز شیب خط برازش داده شده با خطوط IMWL و MaMWL در چشمه‌های منطقه، نقش تبخیر در ترکیب نمونه‌ها ناچیز است. همان‌گونه که در شکل ۱۱ و ۱۲ مشخص است، تقریباً تمامی نمونه‌های چشمه‌ها نسبت به ایزوتوپ‌های سنگین تهی شده‌اند. در

۳-۶- مطالعات ایزوتوپی

نتایج ایزوتوپ‌های پایدار نمونه‌های آب چشمه‌ها در نمودار همبستگی بین اکسیژن ۱۸ و دوتریم در شکل ۱۱ رسم شده‌اند. در این نمودار، همچنین خط آب جوی جهانی ($GMWL^8$, Craig, 1961) با رابطه $\delta D=8\delta^{18}O+10$ ، خط آب جوی مدیترانه شرقی ($MMWL^9$, Gat and Carmi, 1970) با رابطه $\delta D=8\delta^{18}O+22$ ، خط آب جوی ایران ($IMWL^{10}$, Shamsi and Kazemi, 2014) با رابطه $\delta D=6.89\delta^{18}O+6.57$ و خط آب جوی شهر مشهد با رابطه $\delta D=7.1671\delta^{18}O+11.217$ ($MaMWL^{11}$, Mohammadzadeh, 2010) رسم شده‌اند. نمونه‌برداری برای این بخش از مطالعه در خرداد و تیر ۹۶ (فصل تر) انجام گرفته است. همچنین، ترکیب ایزوتوپی دو رودخانه دائمی آبگرم و آبقد و دو سد زاوین و کارده نیز نمایش داده شده است. نمونه‌های آب زیرزمینی (چشمه‌ها) دارای مقدار δD بین $-67/66$ تا $-43/03$ پرمیل هستند و این در حالی است که مقدار $\delta^{18}O$ این نمونه‌ها بین $-10/46$ تا $-6/36$ پرمیل در تغییر است. به‌طور کلی، مقادیر کمتر (منفی‌تر) δD و $\delta^{18}O$ به شرایط آب و هوایی سردتر در زمان تغذیه اشاره دارد. همان‌طوری که در شکل ۱۱ مشاهده می‌شود، نمونه‌های آب چشمه‌های منطقه در نزدیکی (کمی پایین‌تر) خط آب جوی ایران (IMWL) و مشهد (MaMWL) قرار دارد. به‌عبارت‌دیگر می‌توان بیان

تمامی نمونه‌ها به غیر از S14 و S15، $\delta^{18}\text{O}$ بین $-۸/۲۳$ و $-۱۰/۴۶$ دارای زمان ماند کم (آب شیرین) مشاهده می‌شود. پرمیل است. چنین مقادیری در نمونه‌های مناطقی با آب زیرزمینی



* GMWL: Global Meteoric Water Line; MMWL: Mediterranean Meteoric Water Line; IMWL: Iranian Meteoric Water Line; MaMWL: Mashhad Meteoric Water Line

Fig. 11- The plot of $\delta^{18}\text{O}$ vs. δD for surface and groundwater samples where GMWL, MMWL, IMWL and MaMWL lines are displayed

شکل ۱۱- نمودار $\delta^{18}\text{O}$ در مقابل δD برای نمونه‌های آب سطحی و زیرزمینی که در آن خط GMWL، MMWL، IMWL و MaMWL نمایش داده شده است

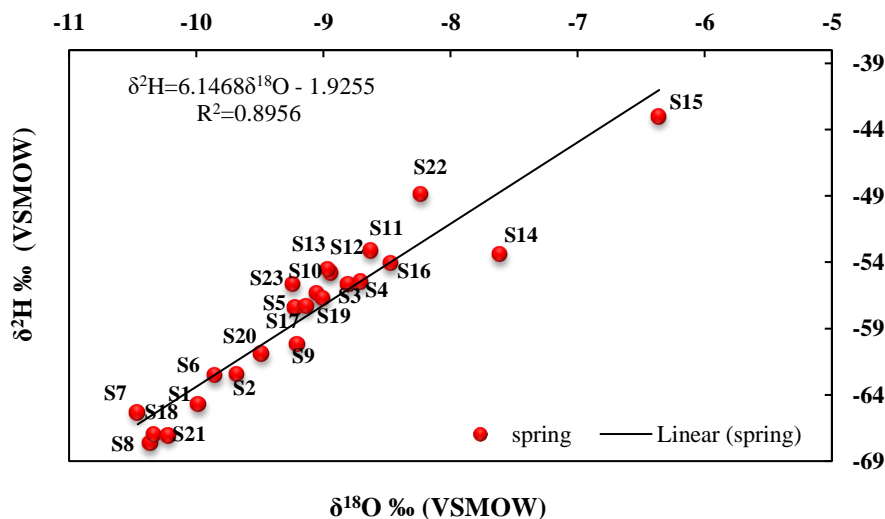


Fig. 12- The plot of $\delta^{18}\text{O}$ vs. δD for spring water samples with best fitted line representation

شکل ۱۲- نمودار $\delta^{18}\text{O}$ در مقابل δD برای نمونه‌های آب چشمه‌ها با نمایش بهترین خط برازش داده شده

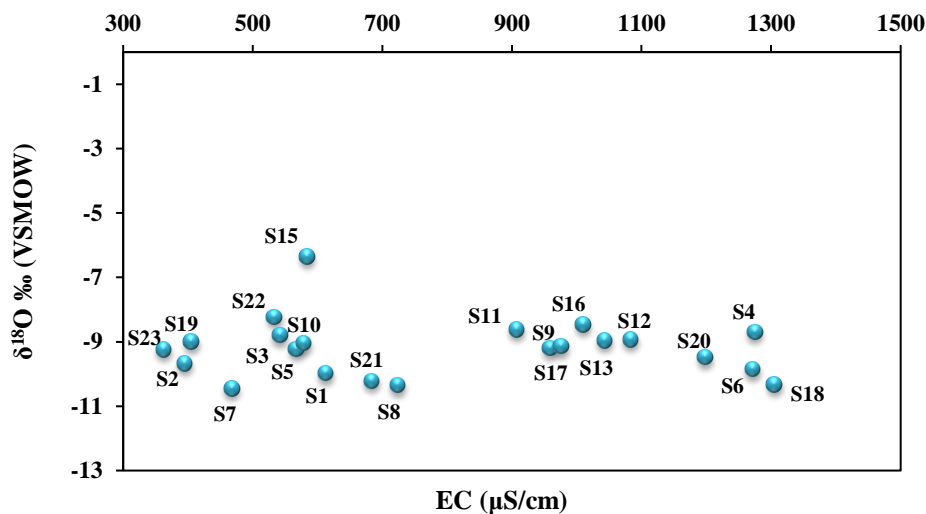


Fig. 13- The plot of $\delta^{18}\text{O}$ vs. EC
 شکل ۱۳- نمودار $\delta^{18}\text{O}$ در برابر EC

دریا در طی تبخیر تغییر می‌کند. مقادیر دوتریم اضافی کم‌تر از ۱۰ پرمیل (Florea et al., 2017) و نزدیک به ۵ پرمیل (Carol et al., 2009) به ترکیب ایزوتوپی نمونه‌های آب زیرزمینی (چشمه‌ها) در شرایط اقلیمی نیمه‌خشک اشاره دارد. مقادیر دوتریم اضافی کمتر از ۱۰ پرمیل می‌تواند حاکی از توده‌های هوای مرطوب‌تر (فاصله کوتاه باران از منبع بخار) و یا تبخیر ثانویه (تبخیر آب زیرزمینی پیش از نفوذ و یا قبل از خروج از چشمه) باشد (Li et al., 2022b; Florea et al., 2017). با این حال، همان‌طوری‌که نشان داده شده است، مقدار دوتریم اضافی در نمونه‌های آب چشمه‌های منطقه اغلب بیشتر از ۱۴ پرمیل (به غیر از چشمه پیغم و چشمه علیاء ۲) است. توجه شود که دوتریم اضافی بالاتر در نمونه‌های آب زیرزمینی می‌تواند ناشی از چرخه مجدد منابع آب^{۱۴}، تشکیل برف، توده‌های هوای خنک و خشک (Florea et al., 2017) و یا ناشی از الحاق نسبتاً سریع بارش‌های بازگشتی^{۱۵} به محل باشد (Marfia et al., 2004). مقادیر دوتریم اضافی نشان می‌دهد که جریان‌ات رطوبت تبخیری تولید شده از سطح منطقه و بخارات وارد شده به محدوده از سمت غرب (دریای خزر) و توده‌های هوای سرد و خشک سیبری از شمال - شمال غرب می‌تواند موجب افزایش مقادیر دوتریم اضافی در نمونه‌های آب چشمه‌ها شود.

همان‌طور که در شکل ۱۳ نمایش داده شده است، $\delta^{18}\text{O}$ در نمونه‌های آب زیرزمینی بین $-10/46$ تا $-6/36$ پرمیل و مقادیر EC در دامنه 363 تا 1306 میکروزیمنس بر سانتی‌متر در تغییر است. با این حال، $\delta^{18}\text{O}$ در نمونه‌های آب زیرزمینی تغییر خاصی را با افزایش EC نشان نمی‌دهد. این مسئله ناشی از تبخیر ناچیز در آبخوان کارستی منطقه است. به عبارت دیگر، انحلال کانی‌های تبخیری در منابع آبی موجب افزایش EC شده است و نقش تبخیر در افزایش هدایت الکتریکی کمتر است. تغییرات تقریباً کم EC در چشمه‌های کارستی نیز تا حدودی نشان می‌دهد که زمان ماندگاری آب در آبخوان کارستی، پایین است.

تفسیر داده‌های دوتریم اضافی ($d\text{-excess} = \delta^2\text{H} - 8\delta^{18}\text{O}$)، که تعیین‌کننده ترکیب ایزوتوپی آب جوی در یک فضای $\delta\text{D}/\delta^{18}\text{O}$ است، برای تعیین منشأ تغذیه آبخوان‌ها مورد بررسی قرار می‌گیرد (Sreedevi et al., 2021; Hamidi et al., 2023). دوتریم اضافی تحت تأثیر شرایط و فعل و انفعالات حاکم بر مناطق اقیانوسی که منشأ رطوبت برای مناطق قاره‌ای هستند، است. در شکل ۱۴ مقدار دوتریم اضافی در برابر $\delta^{18}\text{O}$ رسم شده است. همان‌طوری‌که در این نمودار مشاهده می‌گردد، مقدار دوتریم اضافی در بازه $7/45$ تا $18/34$ پرمیل در تغییر است. این بازه نشان‌دهنده اثر گردش رطوبت محلی و ناحیه‌ای در منطقه است. نمونه‌های با دوتریم اضافی بالا به احتمال زیاد نشان‌دهنده منبع رطوبت محلی^{۱۶} مشتق شده از یک نم (رطوبت) با بخار خیلی کم^{۱۷} است. در رابطه GMWL (Craig, 1961)، مقدار متوسط دوتریم اضافی در حدود ۱۰ پرمیل است، اما این مقدار به دلیل تغییر رطوبت در منبع تشکیل‌دهنده بخار، سرعت باد و دمای سطح

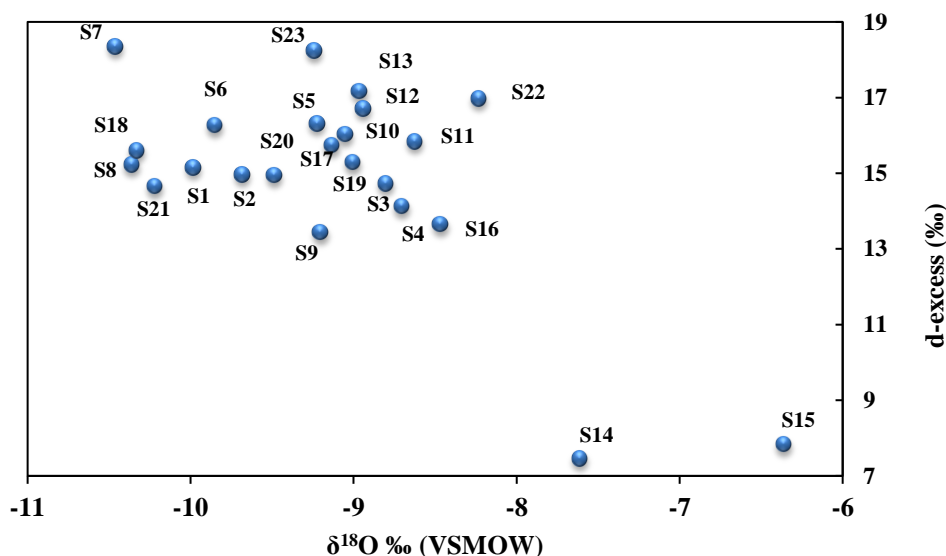


Fig. 14- Representation of d-excess vs. $\delta^{18}\text{O}$ for water samples obtained from the springs
 شکل ۱۴- نمایش دوتریم اضافی در مقابل $\delta^{18}\text{O}$ برای نمونه‌های آبی تهیه شده از چشمه‌ها

کلی برای مقادیر مختلف تریتم موجود در آب زیرزمینی می‌توان طول عمرهای مشخصی را متصور شد (Ministry of Energy, 2011). البته ارقام این دستورالعمل بر اساس سنجش‌های سال ۱۳۷۵ است که غلظت‌های مذکور توسط کریمی‌راد، برای سال ۱۳۹۶ تصحیح شده و برای مناطق درون‌قاره‌ای و ساحلی، آورده شده است (Karimirad et al., 2017). همان‌طور که مشاهده می‌شود در این مطالعه سن‌سنجی نمونه‌ها به‌صورت کیفی انجام گرفت و همان‌گونه که در جدول ۳ مشاهده می‌شود، سن نمونه‌ها در دو گروه بین ۵ تا ۱۰ سال (تغذیه جدید) و نیز مخلوطی از تغذیه جدید و تغذیه قبل از سال ۱۹۵۲ (سن بیش از ۶۵ سال) تعیین شده است.

۷-۳- سن‌سنجی منابع آبی منطقه

بر اساس مطالعات پیشین (Silva and Cota, 2021; Desens et al., 2023)، اندازه‌گیری تریتم به‌تنهایی و یا به همراه ردیاب‌های دیگر، می‌تواند با مشخص نمودن سن آب زیرزمینی به محاسبه خصوصیات هیدرودینامیک آبخوان کمک نموده و نتایج کاربردی در مدیریت سفره‌های آب زیرزمینی ارائه دهد. در مطالعه سن‌سنجی رادیوایزوتوپی با استفاده از تریتم نیاز به وجود سری زمانی مقادیر موجودی تریتم آب باران در منطقه مورد مطالعه است که در صورت عدم وجود آن، سن‌یابی کیفی و بدون بیان عدد دقیق سن، بر اساس سال انفجارات هسته‌ای (۱۹۶۳-۱۹۵۲) انجام می‌گیرد. بر طبق دستورالعمل کاربرد روش‌های ردیابی در مطالعات آبخوان‌های آبرفتی تهیه شده توسط دفتر مهندسی و معیارهای فنی آب و آبفا، در حالت

Table 3- The amount of real activity of tritium and the age of groundwater samples

Sample Name	^3H (TU)	Dating
S15	4	Recent recharge (between 5 to 10 years)
S18	1.8	A mixture of pre-1952 and recent recharge
S19	3.8	Recent recharge (between 5 to 10 years)
S20	3.2	Recent recharge (between 5 to 10 years)
S22	6	Recent recharge (between 5 to 10 years)
S23	3.8	Recent recharge (between 5 to 10 years)

- 8- Global Meteoric Water Line
- 9- Mediterranean Meteoric Water Line
- 10- Iranian Meteoric Water Line
- 11- Mashhad Meteoric Water Line
- 12- Local Moisture Source
- 13- A Very Low Vapour Humidity
- 14- Recycling of Water Sources
- 15- Recycled Precipitation

۴- نتیجه گیری

این مطالعه به طور جامع به تحلیل ترکیب شیمیایی و ایزوتوپی آب‌های زیرزمینی در منطقه کارستی کوه‌های هزارمسجد به‌عنوان منطقه پایلوت مطالعات کارست کشور پرداخته است. نتایج نشان می‌دهد که فرآیندهای هیدروشیمیایی مختلف و ویژگی‌های زمین‌شناسی خاص این منطقه بر کیفیت و زمان ماند آب‌های زیرزمینی تأثیرگذار هستند. از مهم‌ترین یافته‌ها می‌توان به شناسایی چهار عامل اصلی در ترکیب شیمیایی آب‌ها مشتمل بر انحلال ژپیس و اپسومیت، انحلال کلسیت و دولومیت، انحلال هالیت و کانی‌های تبخیری، انحلال ناسازگار (اثر یون مشترک) اشاره کرد. آب‌های منطقه عمدتاً دارای تیپ‌های سولفات‌ها و بی‌کربنات‌ها هستند و وجود سازندهای کاهنده کیفیت آب (همچون شوربچه و سرچشمه) تأثیر زیادی بر ترکیب شیمیایی منابع آبی دارد. همچنین، الگوهای شیمیایی نشان می‌دهند که منابع آبی در نیمه شمالی بیشتر تحت تأثیر انحلال کربنات‌ها (کلسیت و دولومیت) قرار دارند و در نیمه جنوبی به‌ویژه در اطراف سازند مزدوران، آب‌ها نسبت به کانی‌های دولومیتی اشباع بیشتری دارند. به‌طور کلی، کیفیت آب در نوار مرکزی محدوده مناسب و به سمت حاشیه ارتفاعات و تحت تأثیر سازندهای تبخیری از کیفیت آن‌ها کاسته می‌شود. مطالعات ایزوتوپی حاکی از زمان ماند کوتاه آب در این منطقه است و بیشتر منابع آبی منطقه در دسته آب‌های تجدیدشونده (با زمان ماند ۵ تا ۱۰ سال) قرار دارند. به عبارتی دیگر، آب‌های زیرزمینی منطقه به‌ویژه آب چشمه‌ها از منشأ جوی محلی هستند. آب‌های تجدیدشونده با انحلال کانی‌های کربنات‌ها به مرز اشباع‌شدگی آن‌ها نزدیک می‌شوند و در صورتی که قبل از آن تحت انحلال ژپیس قرار بگیرند، به دلیل فرآیند انحلال ناسازگار موجب ته‌نشینی کلسیت شده اما انحلال دولومیت افزایش می‌یابد. در منطقه مورد مطالعه اکثر منابع آبی تحت تأثیر انحلال ژپیس قرار دارند. در نهایت، این تحقیق بر اهمیت تلفیق آنالیزهای شیمیایی و ایزوتوپی در ارزیابی کیفیت آب‌های زیرزمینی و شناخت بهتر فرآیندهای هیدروشیمیایی در مناطق کارستی تأکید دارد و یافته‌های آن به‌ویژه در زمینه مدیریت منابع آب و برنامه‌ریزی برای استفاده بهینه از آب‌های زیرزمینی کارستی در منطقه حائز اهمیت هستند.

پی‌نوشت‌ها

- 1- Thick-layer to Massive Oolitic Limestones
- 2- LGR Laser Spectroscopy
- 3- Liquid Scintillation Counting
- 4- Vienna Standard Mean Ocean Water
- 5- Tritium Units
- 6- Principal Component Analysis
- 7- Hierarchical Cluster Analysis

- Acikel S, Ekmekci M (2021) Distinction of multiple groundwater systems in a coastal karst spring zone in SW Turkey by hydrochemical and isotopic characteristics. *Bulletin of Engineering Geology and the Environment* 80:5781–5795
- Aghanabati A (2004) *Geology of Iran*. Geological Survey and Mineral Exploration of Iran, 640p (In Persian)
- Azari T, Tabari MMR (2024) An integrated approach based on HFE-D, GIS techniques, GQISWI, and statistical analysis for the assessment of potential seawater intrusion: Coastal multilayered aquifer of Ghaemshahr-Juybar (Mazandaran, Iran). *Environmental Science and Pollution Research* 31:13335-13371
- Barbieri M, Boschetti T, Petitta M, Tallini M (2005) Stable isotope (2H , 18O and $87\text{Sr}/86\text{Sr}$) and hydrochemistry monitoring for groundwater hydrodynamics analysis in a karst aquifer (Gran Sasso, Central Italy). *Applied Geochemistry* 20:2063-2081
- Cardenal J, Benavente J, Cruz-Sanjulián JJ (1994) Chemical evolution of groundwater in Triassic gypsum-bearing carbonate aquifers (Las Alpujarras, southern Spain). *Journal of Hydrology* 161(1-4):3-30
- Carol E, Kruse E, Mas-Pla J (2009) Hydrochemical and isotopic evidence of ground water salinization processes on the coastal plain of Samborombón Bay, Argentina. *Journal of Hydrology* 365:335-345
- Chen S, Xueqing Z, Yanwei S, Suhua M, Xiangxiang C, Yuhong F (2023) Hydrochemical characteristics and evolution processes of karst groundwater in Pingyin karst groundwater system, North China. *Environmental Earth Sciences* 82 (67):1-13
- Craig H (1961) Isotope variation in meteoric waters. *Science* 133:1702-1703
- Darvishzadeh A (2003) *Geology of Iran*. Amirkabir University Press, 902p (In Persian)
- Desens A, Houben G, Sültenfuß J, Post V, Massmann G (2023) Distribution of tritium-helium groundwater ages in a large Cenozoic sedimentary basin (North German Plain). *Hydrogeology Journal* 31:621-640
- EPA (2009) Guidelines for carcinogen risk assessment. EPA/630/P-03/001F, Risk Assessment Forum, Washington, DC.
- Eskandari E, Mohammadzadeh H, Nassery H, Vadiati M, Mohammad Zadeh A, Kisi O (2022) Delineation of isotopic and hydrochemical evolution of karstic aquifers with different cluster-based (HCA, KM, FCM and GKM) methods. *Journal of Hydrology* 609:127706
- Florea L, Bird B, Lau JK, Wang L, Lei Y, Yao T, Thompson LG (2017) Stable isotopes of river water and groundwater along altitudinal gradients in the High Himalayas and the Eastern Nyainqentanghla Mountains. *Journal of Hydrology: Regional Studies* 14:37-48
- Freeze RA, Cherry JA (1979) *Ground water*, Prentice Hall, Inc. New Jersey
- Gat JR, Carmi I (1970) Evolution of the isotopic composition of atmospheric waters in the Mediterranean Sea area. *Journal of Geophysical Research* 75:3039–3048
- Guo X, Chen Q, Huang H, Wang Z, Li J, Huang K, Zhou H (2022) Water source identification and circulation characteristics of intermittent karst spring based on hydrochemistry and stable isotope-An example from Southern China. *Applied Geochemistry* 141:105309
- Hamidi MD, Gröcke DR, Joshi SK, Greenwell HC (2023) Investigating groundwater recharge using hydrogen and oxygen stable isotopes in Kabul city, a semi-arid region. *Journal of Hydrology* 626 Part A:130187
- Jankowski J, Acworth RI, Shekarforoush S (1998) Reverse ion exchange in deeply weathered porphyritic dacite fractured aquifer system, Yass, New South Wales, Australia. In: Arehart GB, Hulston JR (Eds.), 9th International Symposium on Water-Rock Interaction, AABalkema, Rotterdam, 243–246
- Jourde H, Wang X (2023) Advances, challenges and perspective in modelling the functioning of karst systems: a review. *Environmental Earth Sciences* 82:396
- Karimirad I, Hesam M, samani AB, Ezadpanah A, Moghadasi N (2017) Radioisotope technique of groundwater dating using tritium enrichment. *Journal of water and sustainable Development* 4(1):99-106 (In Persian)
- Legrioui R, Baali F, Abdeslam I, Hamad A, Audra P, Cailhol D, Jaillet S (2020) Hydrochemical and isotopic characterization of karst aquifer in the region of Tebessa, Northeast Algeria. In: Bertrand C, Denimal S, Steinmann M, Renard P (eds) Eurokarst 2018, Besançon. *Advances in Karst Science*. Springer, Cham
- Li J, Yang G, Zhu D, Xie H, Zhao Y, Fan L, Zou S (2022a) Hydrogeochemistry of karst groundwater for the environmental and health risk assessment:

- The case of the suburban area of Chongqing (Southwest China). *Geochemistry* 82(2):125866
- Li J, Zhu D, Zhang S, Yang G, Zhao Y, Zhou C, Lin Y, Zou S (2022b) Application of the hydrochemistry, stable isotopes and MixSIAR model to identify nitrate sources and transformations in surface water and groundwater of an intensive agricultural karst wetland in Guilin, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 231:113205
- Li X, Wang Y, Shu L, Wang Y, Tong F, Han J, Shu W, Li D, Wen J (2021) The controlling factors of the karst water hydrochemistry in a karst basin of southwestern China. *Environmental Earth Sciences* 80:793
- Liu J, Wang H, Jin D, Xu F, Zhao C (2020) Hydrochemical characteristics and evolution processes of karst groundwater in Carboniferous Taiyuan formation in the Pingdingshan coalfield. *Environmental Earth Sciences* 79:151
- Lorenzi V, Banzato F, Barberio MD, Goepfert N, Goldscheider N, Gori F, Lacchini A, Manetta M, Medici G, Rusi S, Petitta M (2024) Tracking flowpaths in a complex karst system through tracer test and hydrogeochemical monitoring: Implications for groundwater protection (Gran Sasso, Italy). *Heliyon* 10:e24663
- Lorette G, Viennet D, Labat D, Massei N, Fournier M, Sebilo M, Crancon P (2021) Mixing processes of autogenic and allogenic waters in a large karst aquifer on the edge of a sedimentary basin (Causses du Quercy, France). *Journal of Hydrology* 593:125859
- Liu S, Zhou N, Jiang S, Zheng X (2023) Combining hydrochemistry and environmental isotopes to study hydrogeochemical evolution of karst groundwater in the Jinci spring area, North China. *Carbonates and Evaporites* 38:36
- Lü W, Yao X, Su C, Ren H, Yao M, Zhang B (2020) Characteristics and influencing factors of hydrochemistry and dissolved organic matter in typical karst water system. *Environmental Science and Pollution Research* 27:11174-11183
- Lucon TN, Costa AT, Galvão P, Leite MGP, Madeira T, Nogueira LB (2020) Recharge sources and hydraulic communication of karst aquifer, São Miguel watershed, MG, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences* 100:102591
- Luo L, Liang X, Luo M, Zhou H (2022) Characterizing the hierarchical groundwater flow systems in Karstic Xiangxi River Basin, West Hubei, Central China. *Applied Geochemistry* 143:105371
- Mahler BJ, Jiang Y, Pu J, Martin JB (2021) Editorial: Advances in hydrology and the water environment in the karst critical zone under the impacts of climate change and anthropogenic activities. *Journal of Hydrology* 595:125982
- Marfia AM, Krishnamurthy RV, Atekwana EA, Panton WF (2004) Isotopic and geochemical evolution of ground and surface waters in a karst dominated geological setting: a case study from Belize, Central America. *Applied Geochemistry* 19:937-946
- Ministry of Energy (2011) Instruction for application of groundwater tracing methods in alluvial aquifers studies No552. Vice Presidency For Strategic Planning and Supervision, 84p (In Persian)
- Mirzakhani S (2010) Geochemical study of sandstone formation sediments (Ngr) in Ardak region (north of Mashhad city). M.Sc. Thesis, Faculty of Earth Sciences, Ferdowsi University of Mashhad (In Persian)
- Mohammadzadeh H (2010) The meteoric relationship for 18O and 2H in precipitations and isotopic compositions of water resources in Mashhad Area (NE Iran). In: The 1st International Applied Geological Congress, Department of Geology, Islamic Azad University, Mashhad Branch, Iran
- Mokadem N, Dennis R, Dennis I (2021) Hydrochemical and stable isotope data of water in karst aquifers during normal flow in South Africa. *Environmental Earth Sciences* 80(519):1-18
- Morsali M, Saberinasr A, Dashti Barmaki M (2024) A regional-scale hydrogeological study for identifying karstic aquifers with high water resource potential in Iran. *Geopersia*, (In Press)
- Ortega L, Manzano M, Rodríguez-Arevalo J (2017) Testing the usefulness of 222Rn to complement conventional hydrochemical data to trace groundwater provenance in complex multi-layered aquifers. Application to the Úbeda aquifer system (Jaen, SE Spain). *Science of the Total Environment* 599:2105-2120
- Peng Y, Guo Y, Wu Q, Chen W, Ma C, Li C, Liu W (2022) Hydrochemical environment of a fractured karst aquifer influenced by petroleum hydrocarbons. *Environmental Science and Pollution Research* 29:2244-2257
- Petermann E, Gibson JJ, Knöller K, Pannier T, Weiß H, Schubert M (2018) Determination of groundwater discharge rates and water residence time of groundwater-fed lakes by stable isotopes of water (18O, 2H) and radon (222Rn) mass balances. *Hydrological Processes* 32(6):805-816

- Pinza JG, Katsanou K, Lambrakis N, Stigter TY (2024) Temporal variations of spring hydrochemistry as clues to the karst system behaviour: An example of Louros Catchment. *Environmental Monitoring and Assessment* 196:624
- Poetra RP, Adji TN, Haryono E, Cahyadi A, Agniy RF, Riyanto IA, Fatchurohman H, Kholis AN, Tivianton TA, Febriarta E (2023) Discovering water relations using hydrochemistry, isotopic data, and mass-balance calculation approaches to reduce the risk of impacts from limestone mining. *Groundwater for Sustainable Development* 21:100949
- Pratama AD, Dwiputra DS, Nurkholis A, Haryono E, Cahyadi A, Agniy RF, Adji TN (2021) Factors affecting hydrochemistry of karst springs and their relationship to aquifer development. *Environmental Processes* 8:1379-1413
- Qin W, Han D, Song X, Liu S (2021) Environmental isotopes ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$, ^{222}Rn) and hydrochemical evidence for understanding rainfall-surface water-groundwater transformations in a polluted karst area. *Journal of Hydrology* 592:125748
- Ren K, Pan X, Peng C, Chen J, Li J, Zeng J (2023) Tracking contaminants in groundwater flowing across a river bottom within a complex karst system: Clues from hydrochemistry, stable isotopes, and tracer tests. *Journal of Environmental Management* 342:118099
- Ren K, Zeng J, Liang J, Yuan D, Jiao Y, Peng C, Pan X (2021) Impacts of acid mine drainage on karst aquifers: Evidence from hydrogeochemistry, stable sulfur and oxygen isotopes. *Science of the Total Environment* 761:143223
- Setiawan T, Syah Alam BYCSS, Haryono E, Hendarmawan (2020) Hydrochemical and environmental isotopes analysis for characterizing a complex karst hydrogeological system of Watuputih area, Rembang, Central Java, Indonesia. *Hydrogeology Journal* 28:1635-1659
- Shamsi A, Kazemi G (2014) A review of research dealing with isotope hydrology in Iran and the first Iranian meteoric water line. *Geopersia* 4(1):73-86
- Silva A, Cota S (2021) Groundwater age dating using single and time-series data of environmental tritium in the Moeda Syncline, Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences* 107:103009
- Sreedevi P D, Sreekanth P D, & Reddy D V (2021) Deuterium excess of groundwater as a proxy for recharge in an evaporative environment of a granitic aquifer, South India. *Journal of Geological Society of India* 97:649–655
- Sun J, Takahashi Y, Strosnider WHJ, Kogure T, Wang B, Wu P, Zhu L, Dong Z (2021) Identification and quantification of contributions to karst groundwater using a triple stable isotope labeling and mass balance model. *Chemosphere* 263:127946
- Tran DA, Goeppert N, Goldscheider N (2023) Use of major ion chemistry and trace and rare earth elements to characterize hydraulic relations, mixing processes and water-rock interaction in the Dong Van karst aquifer system, Northern Vietnam. *Hydrogeology Journal* 31:1735–1753
- Velayati S (2004) Geography of waters. Jihad Daneshgahi of mashhad Organization, 232p (In Persian)
- Ventura-Houle R, Guevara-Mansilla O, Requena-Lara G, Andrade-Limas E, López-Altarrriba E (2021) Hydrochemistry, δD and $\delta^{18}\text{O}$ to explain the distribution of water quality in a karst setting in the semi-arid region of Northeast Mexico. *Environmental Earth Sciences* 80:6
- Wang S, Chen J, Zhang S, Bai Y, Zhang X, Chen D, Hu J (2024) Groundwater hydrochemical signatures, nitrate sources, and potential health risks in a typical karst catchment of North China using hydrochemistry and multiple stable isotopes. *Environmental Geochemistry and Health* 46:173
- Wang Z, Guo X, Kuang Y, Chen Q, Luo M, Zhou H (2022) Recharge sources and hydrogeochemical evolution of groundwater in a heterogeneous karst water system in Hubei Province, Central China. *Applied Geochemistry* 136:105165
- Wani AML, Abunada Z, Yenilmez F, Muhammetoglu A, Muhammetoglu H (2024) Comparative assessment of hydrochemical characterization and groundwater quality for irrigation in an autochthonous karst aquifer with the support of GIS: Case study of Altinova, Turkey. *Environmental Earth Sciences* 83:237
- Xanke J, Ender A, Grimmeisen F, Goeppert N, Goldscheider N (2020) Hydrochemical evaluation of water resources and human impacts on an urban karst system, Jordan. *Hydrogeology Journal* 28:2173-2186
- Xiang W, Si B, Li M, Li H, Lu Y, Zhao M, Feng H (2021) Stable isotopes of deep soil water retain long-term evaporation loss on China's loess plateau. *Science of the Total Environment* 784:147153
- Zang H, Zheng X, Jia Z, Chen J, Qin Z (2014) The impact of hydrogeochemical processes on karst groundwater quality in arid and semiarid area: A case study in the Liulin spring area, north China. *Arabian Journal of Geosciences* 8(9):6507–6519

- Zhang C, Li X, Wang Z, Hou X, Ma J, Gao M, Bai Z, Fu C, Gui C, Zuo X (2023) Combining stable isotope (^2H , ^{18}O , and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) and hydrochemistry to understand hydrogeochemical processes in karst groundwater system, Xin'an, northern China. *Environmental Earth Sciences* 82:224
- Zhang Q, Wang H (2020) Assessment of sources and transformation of nitrate in the alluvial-pluvial fan region of north China using a multi-isotope approach. *Journal of Environmental Sciences* 89:9–22
- Zhang Z, Wang Z, Xu Y, Zhang Y, Guo L, Zheng Q, Tang L (2020) Quantitative study on the changes of karst groundwater level and hydrochemistry in Jinci Spring Catchment, Shanxi, China. *Exposure and Health* 12:513-525
- Zhou X, He S, Yang Y, Wu P, Luo W (2024) Hydrochemical fingerprints of karst underground river systems impacted by urbanization in Guiyang, Southwest China. *Journal of Contaminant Hydrology* 264:104356