



## Stable isotopes of $^2\text{H}$ , $^{18}\text{O}$ , $^{34}\text{S}$ and $^{13}\text{C}$ analysis in water resources

Mohammad Mirzavand<sup>1</sup> | Seyyed Javad Sadatinejad<sup>2✉</sup> | Hamid Kardan Moghadam<sup>3</sup>

1. Department of Environmental Technologies and Sciences, Faculty of Energy and Sustainable Resources Engineering, Faculties of Interdisciplinary Technologies and Sciences, University of Tehran, Tehran, Iran. E-mail: [mmirzavand23@yahoo.com](mailto:mmirzavand23@yahoo.com)
2. Corresponding Author, Department of Environmental Technologies and Sciences, Faculty of Energy and Sustainable Resources Engineering, Faculties of Interdisciplinary Technologies and Sciences, University of Tehran, Tehran, Iran. E-mail: [JSadatinejad@ut.ac.ir](mailto:JSadatinejad@ut.ac.ir)
3. Water Research Institute, Ministry of Energy, Tehran, Iran. E-mail: [hkardan1841@gmail.com](mailto:hkardan1841@gmail.com)

### Article Info

#### Article type:

Research Article

#### Article history:

Received 21 October 2023

Received in revised form

27 November 2023

Accepted 17 February 2024

Published online 14 March 2024

#### Keywords:

*Isotope Analysis*

*Stable Isotope*

*Isotope Hydrology*

*Environmental Isotopes*

### ABSTRACT

Today, the importance of modern science and technology, especially the use of environmental isotopes in various studies, including hydrology and geohydrology, is obvious for anyone. Given the quantitative and qualitative crisis status of groundwater resources in Iran, having accurate isotopic data on the quantitative and qualitative status of water resources can lead to good planning and, consequently, proper management of water resources. Due to the lack of sufficient studies on the environmental isotopes in Iran, which, of course, is due to the lack of technologies, high costs of sample transfer to overseas and sanctions, while reviewing the sampling of Groundwater resources, sample preparation methods for stable isotopes of  $^2\text{H}$ ,  $^{18}\text{O}$ ,  $^{34}\text{S}$  and  $^{13}\text{C}$ , and the standards for each isotope; related devices such as Gasbench+ DeltaPlusXP, Elemental Analyzer-Isotope Ratio Mass Spectrometer (EA-IRMS), and Total Inorganic Carbon-Total Organic Carbon (TIC-TOC), as well as measurement methods are presented.

**Cite this article:** Mirzavand, M., Sadatinejad, S. Y., & Kardan Moghadam, H. (2024). Stable isotopes of  $^2\text{H}$ ,  $^{18}\text{O}$ ,  $^{34}\text{S}$  and  $^{13}\text{C}$  analysis in water resources. *Journal of Water and Irrigation Management*, 14 (1), 141-156.

DOI: <https://doi.org/10.22059/jwim.2024.366940.1113>



© The Author(s).

Publisher: The University of Tehran Press.

DOI: <https://doi.org/10.22059/jwim.2024.366940.1113>



## آنالیز ایزوتوپ‌های پایدار $^2\text{H}$ ، $^{18}\text{O}$ ، $^{34}\text{S}$ و $^{13}\text{C}$ در منابع آب

محمد میرزاوند<sup>۱</sup> | سید جواد ساداتی نژاد<sup>۲</sup> | حمید کاردان مقدم<sup>۳</sup>

۱. گروه علوم و فناوری‌های محیطی، دانشکده مهندسی انرژی و منابع پایدار، دانشکده‌گان علوم و فناوری‌های میان‌رشته‌ای، دانشگاه تهران، تهران، ایران.  
رایانامه: [mmirzavand23@yahoo.com](mailto:mmirzavand23@yahoo.com)
۲. گروه علوم و فناوری‌های محیطی، دانشکده مهندسی انرژی و منابع پایدار، دانشکده‌گان علوم و فناوری‌های میان‌رشته‌ای، دانشگاه تهران، تهران، ایران.  
رایانامه: [JSadatinejad@ut.ac.ir](mailto:JSadatinejad@ut.ac.ir)
۳. مؤسسه تحقیقات آب، وزارت نیرو، تهران، ایران. رایانامه: [hkardan1841@gmail.com](mailto:hkardan1841@gmail.com)

### اطلاعات مقاله

### چکیده

نوع مقاله: مقاله پژوهشی

امروزه اهمیت علوم و فناوری‌های نوین به‌ویژه کاربرد ایزوتوپ‌های محیطی در مطالعات مختلف از جمله هیدرولوژی و ژئوهیدرولوژی بر کسی پوشیده نیست. با توجه به وضعیت بحرانی کمی و کیفی منابع آب در ایران، داشتن داده‌های دقیق ایزوتوپی از وضعیت کمی و کیفی منابع آب می‌تواند در صورت تحلیل درست منجر به برنامه‌ریزی و در نتیجه مدیریت درست منابع آب شود. با توجه به عدم مطالعات کافی در زمینه ایزوتوپ‌های محیطی در کشور که البته دلیل آن نبود دستگاه‌های موردنیاز، هزینه زیاد ارسال نمونه به خارج از کشور و تحریم است، در این مقاله ضمن بررسی نحوه نمونه‌برداری از منابع آب‌های زیرزمینی و چگونگی آماده‌سازی نمونه‌ها برای آنالیز ایزوتوپ‌های پایدار  $^2\text{H}$ ،  $^{18}\text{O}$ ،  $^{34}\text{S}$  و  $^{13}\text{C}$  و معرفی استانداردهای مربوط به هر ایزوتوپ، دستگاه‌های مرتبط از جمله Gasbench+DeltaPlusXP، Elemental Analyzer-Isotope Ratio Mass Spectrometer (EA-IRMS) و Inorganic Carbon- Total Organic Carbon (TIC-TOC) و همچنین روش‌های اندازه‌گیری ایزوتوپ‌های فوق مورد بررسی قرار می‌گیرد.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۷/۲۹

تاریخ بازنگری: ۱۴۰۲/۰۹/۰۶

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۱۱/۲۸

تاریخ انتشار: ۱۴۰۲/۱۲/۲۴

### کلیدواژه‌ها:

آنالیز ایزوتوپی

ایزوتوپ پایدار

ایزوتوپ هیدرولوژی

ایزوتوپ‌های محیطی

**استناد:** میرزاوند، محمد؛ ساداتی نژاد، سید جواد و کاردان مقدم، حمید (۱۴۰۳). آنالیز ایزوتوپ‌های پایدار  $^2\text{H}$ ،  $^{18}\text{O}$ ،  $^{34}\text{S}$  و  $^{13}\text{C}$  در منابع آب. نشریه مدیریت آب و آبیاری، ۱۴ (۱)، ۱۴۱-۱۵۶. DOI: <https://doi.org/10.22059/jwim.2024.366940.1113>



## ۱. مقدمه

ایزوتوپ شامل اتم‌هایی از یک عنصر هستند که دارای تعداد پروتون و الکترون یکسان و تعداد نوترون متفاوت هستند. به عبارتی دیگر، ایزوتوپ‌ها از نظر خواص شیمیایی یکسان و از نظر خواص هسته‌ای متفاوت هستند (Edjah *et al.*, 2017). ایزوتوپ‌های محیطی (ایزوتوپ‌هایی که انسان در پیدایش آن‌ها نقشی ندارد)، به دو دسته پایدار و ناپایدار (رادیواکتیو) تقسیم می‌شوند (Mirzavand *et al.*, 2020a). ایزوتوپ‌های پایدار شامل ایزوتوپ‌هایی هستند که برخلاف ایزوتوپ‌های رادیواکتیو با گذر زمان تجزیه در آن‌ها صورت نمی‌گیرد و نمی‌توان نیمه‌عمری برای آن‌ها متصور شد (Clark and Fritz, 1997) تشکیل ایزوتوپ‌های پایدار به دو صورت است؛ ۱- ایزوتوپ‌های پایدار محیطی ناشی از فروپاشی ایزوتوپ‌های کیهانی<sup>۱</sup>، ۲- ایزوتوپ‌های پایدار محیطی ناشی از فروپاشی ایزوتوپ‌های ژئوژنیک<sup>۲</sup> (Clark and Fritz, 1997). نوکلیدهای کازموژنیک (کیهانی) توسط ذرات با انرژی بالا (به‌طور عمده پروتون) که از ابرنواخترهای دیگر زمین را به‌طور مداوم بمباران می‌کنند، تولید می‌شوند. برخورد این ذرات با اتمسفر باعث تولید بارش ثانویه از نوترون‌های با انرژی پایین می‌شود که با گازهای اتمسفری ارتباط بیش‌تری برقرار می‌کنند تا طیف وسیعی از رادیوایزوتوپ‌های کازموژنیک را تولید کنند که به‌تنهایی یا همراه با بارندگی به سطح زمین می‌رسند (Clark and Fritz, 1997). از تجزیه این رادیوایزوتوپ‌ها، ایزوتوپ‌های پایدار تولید می‌شوند. هم‌چنین شار نوترونی کازموژنیک می‌تواند نوکلیدهایی مانند  $^{35}Cl$  بر روی سطح زمین را فعال کند، که در اصطلاح تولید اپیژنیک<sup>۳</sup> است. این رادیوایزوتوپ‌های اتمسفری یا اپیژنیک همراه با جریان آب به داخل منابع آب زیرزمینی، جایی که تجزیه متوالی از مقدار اولیه رادیوایزوتوپ‌ها می‌تواند مبنای سن‌سنجی قرار گیرد، وارد می‌شوند. هم‌چنین، نوکلیدهای ژئوژنیک نوکلیدهایی هستند که در نتیجه شکافت خودبه‌خودی اورانیوم و دیگر اکتینیدها در سنگ‌های مختلف ایجاد می‌شوند (Clark and Fritz, 1997).

با توجه به خصوصیات ویژه ایزوتوپ‌های پایدار به‌ویژه ایزوتوپ‌های پایدار آب (دوتریوم و اکسیژن-۱۸) که به‌عنوان اثر انگشت آب از آن‌ها یاد می‌شود، استفاده از ایزوتوپ‌های پایدار محیطی به‌ویژه کربن، هیدروژن، اکسیژن و سولفور در علوم محیطی کاربرد گسترده‌ای پیدا کرده است (Amiri *et al.*, 2016; Bhandary *et al.*, 2015; Clark and Fritz, 2010; Sofer and Gat 1972; Warner *et al.*, 2013). برخی از مهم‌ترین کاربردهای ایزوتوپ‌های  $^2H$ ،  $^{18}O$ ،  $^{13}C$  و  $^{34}S$  اشاره می‌شود؛ سن‌سنجی آب‌های زیرزمینی جوان و قدیمی ( $^{13}C$ ) (Mirzavand *et al.*, 2020a; Mohammadzadeh and Clark, 2008; Shamsi and Kazemi, 2014; Warner *et al.*, 2013)، بررسی آلودگی محیط و تعیین منشأ آلاینده‌ها ( $^{18}O$ ،  $^2H$ ) (Bhandary *et al.*, 2015; Phillips *et al.*, 2013) (and Castro, 2003; Utting *et al.*, 2013)، بررسی تغییرات اقلیمی ( $^{18}O$ ،  $^2H$ ) (Isawi *et al.*, 2016; Li *et al.*, 2011; Sigidi *et al.*, 2017)، بررسی ارتباط متقابل آب‌های زیرزمینی و سطحی ( $^{13}C$ ،  $^{18}O$ ،  $^2H$ ) (Mirzavand *et al.*, 2020a; Felisa *et al.*, 2013; Gibson, 2001; Jahanshahi and Zare, 2017) ( $^{18}O$ ،  $^2H$ )، بررسی منشأ آب‌های کارستیک ( $^{18}O$ ،  $^2H$ ) (Chitsazan *et al.*, 2013; Clark, 2015; Zarei *et al.*, 2013)، شناسایی آب‌های تجدیدشونده و قدیمی (فسیل) ( $^2H$ )، بررسی دینامیک آب‌های زیرزمینی ( $^{13}C$ ،  $^{18}O$ ،  $^2H$ ) (Bhandary *et al.*, 2015; Mirzavand *et al.*, 2020a,b) (Ayadi *et al.*, 2016; Li *et al.*, 2011; Liu *et al.*, 2008)، تعیین محل تغذیه آب‌های زیرزمینی ( $^{13}C$ ،  $^{18}O$ ،  $^2H$ ) (Bouchaou *et al.*, 2008; Jahanshahi and Zare, 2017; Utting *et al.*, 2013) (Kubota and Tsubovama, 2003)، تعیین منشأ و مکانیسم شورشدن منابع آب ( $^{18}O$ ،  $^2H$ ) (Armiri *et al.*, 2016) (Bhandary *et al.*, 2015; Carreira *et al.*, 2014; Jirakava, 2011; Mirzavand *et al.*, 2020a) آب و سنگ ( $^{34}S$ ) (Liu *et al.*, 2008; Mirzavand, 2018; Mirzavand *et al.*, 2020a; Mohammadzadeh and Clark, 2008)، بررسی جریان آب زیرزمینی در سیستم‌های ژئوترمال ( $^{34}S$  و  $^{18}O$ ) (Karimi and Tavakoli, 2007; Montalván *et al.*, 2008).

(*et al.*, 2017)، بررسی بیلان آب دریاچه‌ها ( $^{18}\text{O}$  و  $^2\text{H}$ ) (Bagheri *et al.*, 2014; Goni, 2016)، اعتبارسنجی مدل‌های آب زیرزمینی ( $^{18}\text{O}$ ،  $^2\text{H}$ ) (Felisa *et al.*, 2013)، ارزیابی آلودگی ناشی از زهاب محل‌های دفن زباله ( $^{13}\text{C}$  و  $^{18}\text{O}$ ،  $^2\text{H}$ ) (Mohammadzadeh *et al.*, 2005; Mongelli *et al.*, 2013) آب شور ( $^{13}\text{C}$  و  $^{18}\text{O}$ ،  $^2\text{H}$ ) (Amiri *et al.*, 2016; Charideh and Rahman, 2007; Mirzavand *et al.*, 2020a; Negrel *et al.*, 2017)، جداسازی هیدروگراف‌ها ( $^{18}\text{O}$  و  $^2\text{H}$ ) (Küttel *et al.*, 2012; Massmann *et al.*, 2003; Mirzavand *et al.*, 2020b)، مطالعه آب‌های زیرزمینی در مناطق یخچالی ( $^{13}\text{C}$  و  $^{18}\text{O}$ ،  $^2\text{H}$ ) (Vengosh *et al.*, 2002). لذا با توجه به کاربرد گسترده ایزوتوپ‌های پایدار،  $^{18}\text{O}$ ،  $^{34}\text{S}$  و  $^{13}\text{C}$  و عدم وجود دانش فنی کافی در ارتباط با کاربرد، روش نمونه‌برداری، آنالیز و تجهیزات آزمایشگاهی مورد استفاده در آنالیز این نوع ایزوتوپ‌های پایدار، در این مقاله برای نخستین بار در ایران به بررسی روش نمونه‌برداری، روش آماده‌سازی نمونه‌ها و آنالیز ایزوتوپ‌های پایدار  $^{18}\text{O}$ ،  $^{34}\text{S}$  و  $^{13}\text{C}$  در هیدرولوژی و هیدرولوژی می‌پردازد. با توجه به ارائه نکات کلیدی در نمونه‌برداری، آماده‌سازی نمونه‌ها و روش‌های مختلف آنالیز ایزوتوپی، این مقاله می‌تواند کمک شایانی به پژوهش‌گران علاقه‌مند به پژوهش در زمینه ایزوتوپ هیدرولوژی نماید. لازم به ذکر است که یافته‌های این مقاله به‌طور عمده براساس تجربیات پژوهشی محقق در مرکز تحقیقات پیشرفته دانشگاه اتاوا کانادا است.

## ۲. روش نمونه‌برداری و آنالیز ایزوتوپ‌های پایدار $^{18}\text{O}$ ، $^{34}\text{S}$ و $^{13}\text{C}$

### ۲.۱. روش نمونه‌برداری از منابع آب برای آنالیز $^{18}\text{O}$

نمونه‌برداری  $\delta^{18}\text{O}$  و  $\delta\text{D}$  در آب ساده است، چرا که به‌طور قابل توجهی تحت تأثیر فرایندهای بیولوژیکی و شیمیایی قرار نمی‌گیرد. با توجه به غلظت بالای این ایزوتوپ‌ها در آب (۵۶ مول بر لیتر اکسیژن و ۱۱۱ مول بر لیتر هیدروژن)، باید مقدار مبادله یا رقیق‌شدگی قابل توجهی با دیگر منابع ایزوتوپی صورت گیرد تا بتوان نسبت این ایزوتوپ‌ها را اندازه‌گیری نمود. تبخیر از یک بطری بزرگ با فضای خالی زیاد می‌تواند باعث غنی‌شدگی آب باقی مانده در بطری شود، اما فضای خالی جزئی در بطری (یعنی ۵۰ درصد و یا درصد کم‌تری از حجم نمونه) که به‌طور مناسبی درب بطری بسته شده باشد، مشکل خاصی در اندازه‌گیری این ایزوتوپ‌ها ایجاد نمی‌کند، اما توصیه می‌شود تا حد ممکن ظرف نمونه به حجم ۲۵ میلی‌لیتر کامل از محل نمونه‌برداری پر شود و هیچ‌گونه فضای خالی در آن نباشد و همچنین درب ظرف نمونه محکم بسته شود. لازم به ذکر است که در مرحله نمونه‌برداری و آماده‌سازی نمونه آب برای ایزوتوپی دوتریوم و اکسیژن-۱۸، هیچ‌گونه فیلتراسیونی لازم نیست. از طرفی نگهداری نمونه در یخچال توصیه می‌شود، اما خیلی ضروری نیست و نگهداری در فضایی که دور از دسترس نور آفتاب باشد، کفایت می‌کند (Mirzavand *et al.*, 2020b).

### ۲.۲. دستگاه‌های اندازه‌گیری ایزوتوپ‌های $^{18}\text{O}$ و $^2\text{H}$

در روش‌های اندازه‌گیری ایزوتوپی، روش‌ها و دستگاه‌های مختلف با توجه به تفاوت نمونه‌ها و دقت مورد نیاز ایجاد شده است، به‌گونه‌ای که امروزه با تنها یک دستگاه به نام AMS<sup>۴</sup> (شکل ۱) می‌توان اکثر ایزوتوپ‌های جدول تناوبی را اندازه‌گیری نمود. از آنجایی که آنالیز با دستگاه AMS، بسیار گران و آماده‌سازی نمونه‌ها زمان‌بر است، برای آنالیز ایزوتوپ‌های  $^{18}\text{O}$  و  $^2\text{H}$  دو راه ارزان‌تر و سریع‌تر وجود دارد که عبارتند از آنالیز با استفاده از روش LGR-TWVIA<sup>۵</sup> (شکل ۲) و آنالیز با استفاده از روش Gasbench+DeltaPlusXP (شکل ۳) (Mirzavand *et al.*, 2020a).



Figure 1. Accelerator Mass Spectrometer (AMS) (André E. Lalonde AMS, University of Ottawa, Canada)

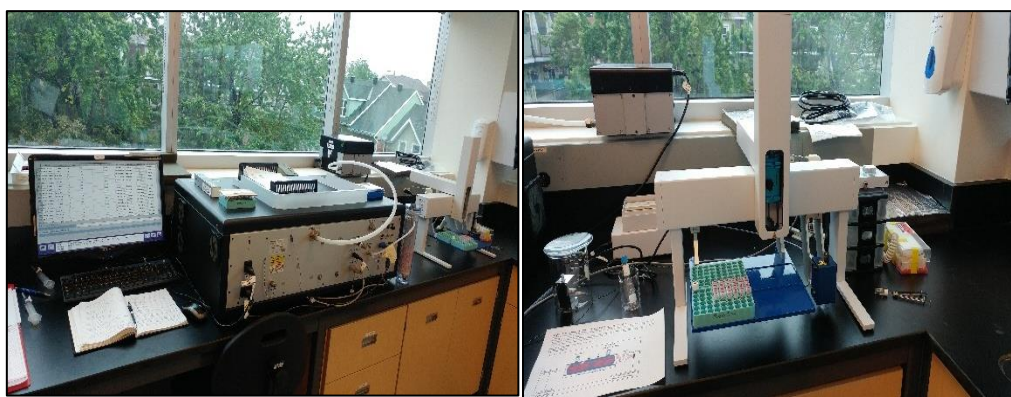


Figure 2. Los Gatos Research- Triple Water Vapor Isotope Analyzer (LGR- TWVIA) (Ján Veizer Stable Isotope, University of Ottawa, Canada)

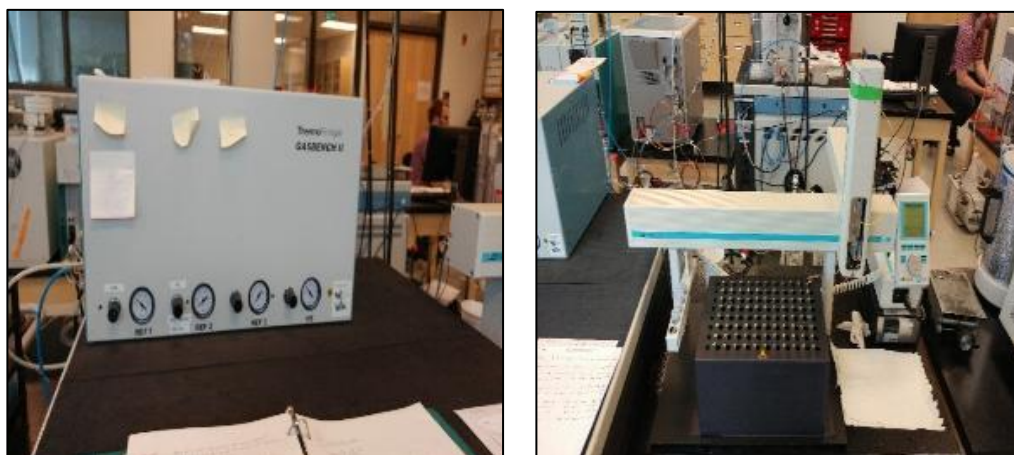


Figure 3. Gasbench+DeltaPlusXP (Ján Veizer Stable Isotope, University of Ottawa, Canada)

در روش اندازه‌گیری ایزوتوپ‌های  $^{18}\text{O}$  و  $^2\text{H}$  با استفاده از روش LGR-TWVIA (شکل ۲)، نمونه‌های آب نباید دارای شوری بالاتر از چهار PSU باشند (Mirzavand *et al.*, 2020a). در صورتی که نمونه‌های آب مورد بررسی دارای شوری بیش‌تر از چهار PSU باشند، از روش Gasbench+DeltaPlusXP جهت آنالیز نمونه‌ها استفاده می‌شود (Amiri *et al.*, 2016). بنابراین، اگر نمونه‌های مورد بررسی، دارای هدایت الکتریکی بالاتر از چهار PSU باشند، از این روش استفاده نمی‌شود.

چرا که با تبخیر نمونه‌های دارای هدایت الکتریکی بالا، مقدار شکنش ایزوتوپی بالا خواهد بود و در نتیجه، نتایج از دقت لازم برخوردار نخواهند بود. بنابراین، در این مقاله نحوه آماده‌سازی و آنالیز نمونه‌های آب با شوری بالاتر از چهار PSU ارائه خواهد شد و تفاوت دو روش اندازه‌گیری نیز مورد بررسی قرار می‌گیرد.

### ۳.۲. آماده‌سازی نمونه‌های آب جهت آنالیز ایزوتوپ‌های $^{18}\text{O}$ و $^2\text{H}$

به‌منظور آماده‌سازی نمونه‌ها برای آنالیز ایزوتوپ‌های  $^{18}\text{O}$  و  $^2\text{H}$  با استفاده از روش Gasbench+DeltaPlusXP، لازم است پارامترهایی مانند کلراید و مواد ارگانیک موجود در نمونه رسوب داده شوند (Mirzavand, 2018). بنابراین، لازم است که ابتدا سه میلی‌لیتر از هر نمونه به داخل ظرف جدید منتقل و سپس به‌منظور رسوب‌دادن کلراید، حدود یک گرم مس خالص<sup>۷</sup> و به‌منظور رسوب مواد آلی احتمالی در نمونه، حدود یک گرم زغال فعال شده<sup>۸</sup> به نمونه اضافه شود (شکل ۴) و پس از مقداری تکان دادن ظرف با دست، نمونه‌ها به مدت یک هفته در محیط آزمایشگاه نگهداری شوند.

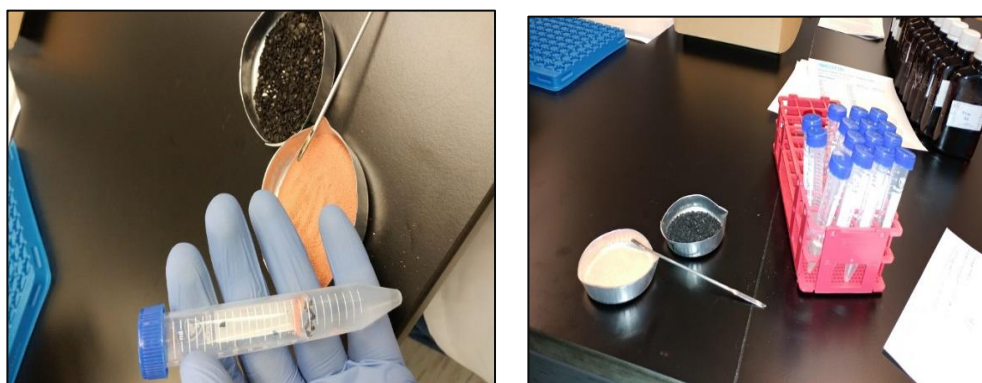


Figure 4. Pure copper and activated charcoal for precipitating chlorides and organic matter in the water samples

پس از یک هفته، ۰/۶ میلی‌لیتر از هر نمونه با پیپ دیجیتال برداشت و در ظرف جدید ریخته می‌شود. همچنین علاوه بر این که از هر کدام از نمونه‌ها، نمونه جدید ۰/۶ میلی‌لیتری برداشت می‌شود، باید از دو تا از نمونه‌ها دو نمونه تهیه شود تا دقت اندازه‌گیری در نمونه‌ها نیز بررسی شود. علاوه بر این، باید چهار نمونه استاندارد به مقدار ۰/۶ میلی‌لیتر نیز تهیه شود. به این صورت که یکی از نمونه‌های برداشت شده به‌عنوان استاندارد J-2 انتخاب می‌گردد، سپس نمونه استاندارد W-7 (نمونه آب سبک)، استاندارد W-10 (نمونه آب مقطر)، استاندارد W-9 (نمونه آب سنگین) و در نهایت استاندارد W-20 (EDT) تهیه می‌شود و در ظروف مشابه با ظروف مورد استفاده نمونه‌های مورد آزمایش ریخته می‌شوند. نحوه چیدمان نمونه‌ها و استانداردها برای آنالیز به‌صورت جدول (۱) است.

Table 1. Samples preparation for  $^{18}\text{O}$  and  $^2\text{H}$  isotopes analysis using Gasbench + DeltaPlusXP method

Samples for $^{18}\text{O}$ analysis				Samples for $^2\text{H}$ analysis			
J-2	Sample 4	Sample 11	W-9	J-2+Pt	Sample 4+Pt	Sample 11+Pt	W-9+Pt
W-7	Sample 5	Sample 12	W-20	W-7+Pt	Sample 5+Pt	Sample 12+Pt	W-20+Pt
W-10	Sample 6	Sample 13		W-10+Pt	Sample 6+Pt	Sample 13+Pt	
W-9	Sample 7	Sample 14		W-9+Pt	Sample 7+Pt	Sample 14+Pt	
W-20	Sample 8a	Sample 15a		W-20+Pt	Sample 8a+Pt	Sample 15a+Pt	
Sample 1	Sample 8b	Sample 15b		Sample 1+Pt	Sample 8b+Pt	Sample 15b+Pt	
Sample 2	Sample 9	W-7		Sample 2+Pt	Sample 9+Pt	W-7+Pt	
Sample 3	Sample 10	W-10		Sample 3+Pt	Sample 10+Pt	W-10+Pt	

Note: In the above-introduced samples, samples 8 and 15 were analyzed twice to check the accuracy of the analysis. Also, samples containing platinum catalysts are shown in columns 5-8

## ۴.۲. آماده‌سازی نمونه‌های آب جهت آنالیز ایزوتوپ‌های $^{18}O$

برای این منظور، باید ظروف حاوی نمونه‌ها و استاندارد در صفحه نگهدارنده مخصوص این کار چیده شوند (شکل ۵). سپس درپوش این نگهدارنده محکم شود. پس از این کار، هشت عدد سوزن سرنگی به‌ترتیب از شماره یک تا هشت در قسمت چپ درب ویال با زاویه ۴۵ درجه وارد می‌شوند. این سوزن‌ها برای خروج اکسیژن از داخل نمونه استفاده می‌شوند. آن‌گاه المنت گاز روی دو درصد  $CO_2$  تنظیم و گاز دو درصد  $CO_2$  باز می‌شود و فشارسنج بر روی سه تا ۳/۵ اتمسفر تنظیم می‌گردد. آن‌گاه سری سوزن‌های متصل به گازهای دو درصد  $CO_2$  و هلیوم به‌ترتیب از شماره یک تا هشت از قسمت راست درب ویال‌ها با زاویه ۴۵ درجه وارد ویال می‌شوند، پس از این اقدام باید بررسی شود که خروجی اکسیژن از داخل ویال‌ها به‌درستی کار کند. به همین منظور، جریان سنج روشن می‌گردد و به‌ترتیب به سر سوزن‌های خروجی از شماره یک تا هشت وصل می‌شود. اگر جریان خروجی بین ۷۰ تا ۸۰ میلی‌لیتر باشد، نشان می‌دهد سیستم به‌درستی کار می‌کند، در غیر این صورت باید فشارسنج و جریان ورودی دو درصد  $CO_2$  و هلیوم و یا سوزن‌ها را بررسی کرد. البته تزریق دو درصد  $CO_2$  و هلیوم و خارج کردن اکسیژن از داخل ویال‌ها از طریق دستگاه Gasbench+DeltaPlusXP نیز قابل انجام است. اما در صورتی که یکی از سوزن‌های دستگاه خراب شود، هزینه تعمیر زیادی در پی خواهد داشت، بنابراین بهتر است این سیستم را طراحی و پس از آماده‌کردن نمونه، تنها برای قرائت ایزوتوپی، نمونه را به دستگاه داد. پس از نصب سوزن‌ها و بررسی جریان خروجی، زمان سنج بر روی چهار دقیقه تنظیم می‌شود تا به‌مدت چهار دقیقه، گاز دو درصد  $CO_2$  و هلیوم وارد ویال‌ها شود و اکسیژن خارج شود. پس از این که چهار دقیقه تمام شد، ابتدا سوزن‌های جریان خروجی خارج می‌شوند. اگر این کار صورت نگیرد، به دستگاه Gasbench+DeltaPlusXP خسارت وارد می‌شود. دوباره این کار برای نمونه‌های بعدی انجام می‌شود تا در همه نمونه‌ها، اکسیژن خارج و گاز دو درصد  $CO_2$  و هلیوم تزریق گردد (شکل ۵). پس از این که این فرایند برای همه نمونه‌ها صورت گرفت، سوزن‌ها خارج و گاز ورودی و فشارسنج بسته می‌شوند.

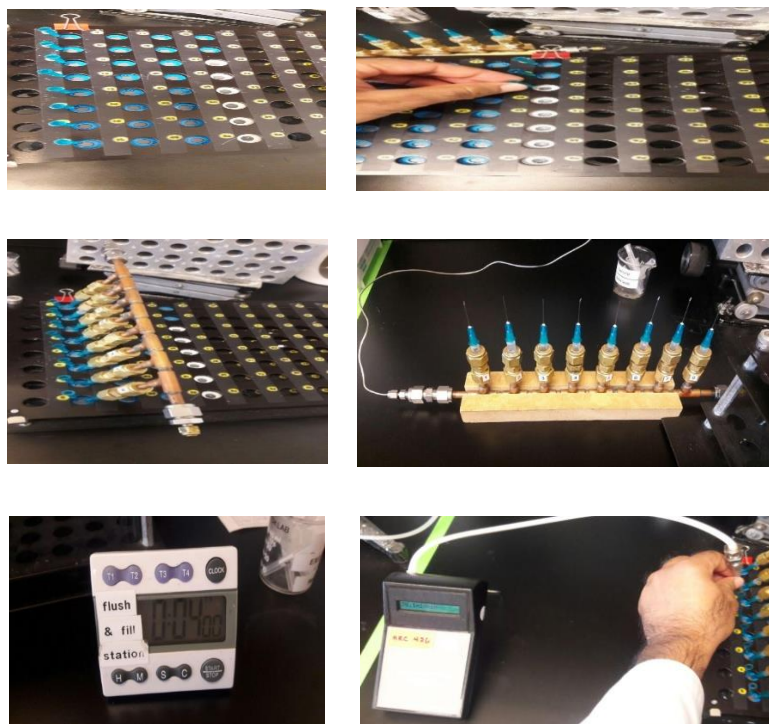


Figure 5. 2%  $CO_2$  injection for  $^{18}O$  analysis (Ján Veizer Stable Isotope Laboratory, University of Ottawa, Canada)

## ۲.۵. آماده‌سازی نمونه‌های آب جهت آنالیز ایزوتوپ‌های $^2\text{H}$

به‌منظور آنالیز ایزوتوپ دوتریوم، لازم است دو درصد  $\text{H}_2$  و هلیوم به نمونه تزریق شود تا هیدروژن تزریقی به نمونه‌ها و استانداردها، با هیدروژن مولکول آب تبادل شود و هیدروژن مولکول آب آزاد شود تا بتوان آن را آنالیز نمود. از آنجایی که این تبادل به‌کندی صورت می‌گیرد، به کاتالیستی نیاز است که به این تبادل سرعت ببخشد. کاتالیست مورد استفاده، پلاتینیوم است. بنابراین از هر نمونه (نمونه‌هایی که مس خالص و زغال فعال شده داخلشان ریخته شد) مانند فرایند قبل، با پیپت دیجیتال،  $0/6$  میلی‌لیتر برداشته و در هر ویال کاتالیست پلاتینیوم با پایه نگهدارنده آن قرار داده می‌شود. لازم به ذکر است که کاتالیست نباید به آب ارتباط مستقیم داشته باشد. این کار باید برای استانداردها نیز انجام شود. سپس نمونه‌های حاوی کاتالیست به محل تزریق دو درصد  $\text{H}_2$  و هلیوم منتقل می‌شوند تا فرایندی مانند فرایند قبلی که دو درصد  $\text{CO}_2$  و هلیوم به نمونه تزریق شد، انجام شود، با این تفاوت که این‌بار به‌جای دو درصد  $\text{CO}_2$ ، دو درصد  $\text{H}_2$  تزریق می‌گردد (شکل ۶). پس از خاتمه این فرایند، از هر نمونه و استاندارد دو نمونه (به‌استثنای دو تای دیگر نمونه‌ها به‌منظور تکرار اندازه‌گیری و ارزیابی صحت اندازه‌گیری) وجود خواهد داشت. این نمونه‌ها باید به‌مدت پنج روز در محیط آزمایشگاه نگه داشته شوند تا برای آنالیز با دستگاه Gasbench+DeltaPlusXP آماده شوند.

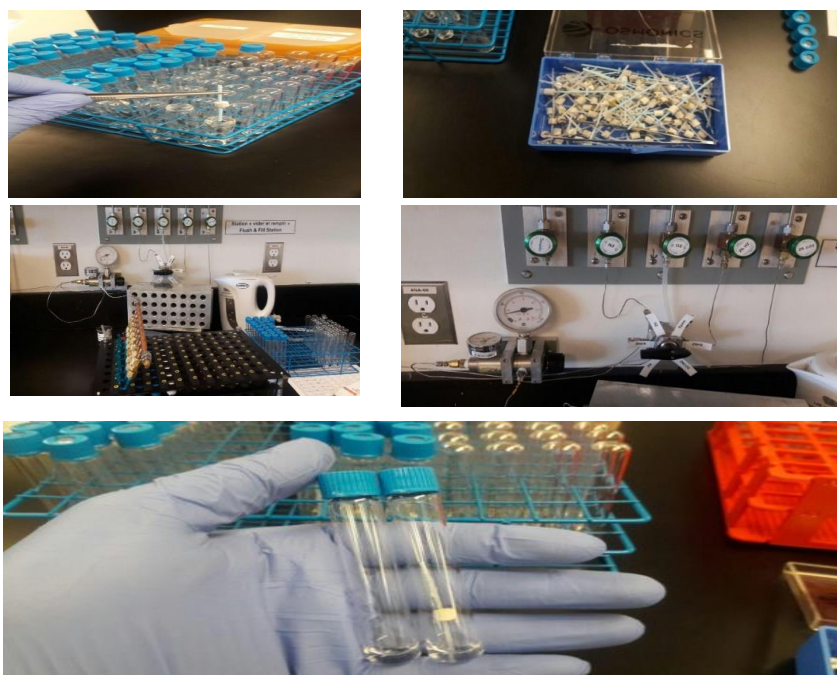


Figure 6. Sample preparation for  $^2\text{H}$  analysis (Ján Veizer Stable Isotope Laboratory, University of Ottawa, Canada)

اگر هدف بررسی ایزوتوپ‌های کربن در نمونه آب با روش Gasbench+DeltaPlusXP باشد، در محل تزریق نمونه، نمونه‌ها بر روی یک قسمت گرم‌کننده قرار می‌گیرند. لازم به ذکر است که نمونه‌های آب برای آنالیز دوتریوم و اکسیژن ۱۸ نیاز به گرم شدن ندارند، اما نمونه‌های نیازمند آنالیز ایزوتوپ‌های کربن تا  $50$  درجه سانتی‌گراد باید گرم شوند. سپس با استفاده از قسمت سرنگ‌مانند (که با برنامه کامپیوتری برای برداشت نمونه از هر کدام از ویال‌ها به‌طور خودکار تنظیم شده است)، نمونه‌ها به‌ترتیب برداشت می‌شوند. این سرنگ به دو لوله بسیار باریک وصل است که یکی از این لوله‌ها به مخزن هلیوم وصل است و هم‌زمان با نمونه‌برداری، هلیوم وارد می‌شود و نمونه آب به داخل دستگاه به‌منظور



قرائت ایزوتوپ‌ها رانده می‌شود. وقتی نمونه وارد دستگاه Gasbench+DeltaPlusXP شد، دیگر نیاز به قسمت آب نمونه نیست و باید آب آن خارج گردد و تنها نیاز به گاز (هیدروژن یا دی‌اکسیدکربن) تزریق شده همراه با نمونه است که تفاوت اصلی روش آنالیز با Gasbench+DeltaPlusXP و LGR نیز در همین است. سپس گاز موردنظر با استفاده از نیتروژن مایع ( $N_2$ ) خشک می‌گردد. بعد از این فرایند لازم است دوگاز را از همدیگر جدا کرد و هر کدام از گازها را جداگانه به داخل طیف‌سنج جرمی فرستاد. اندازه‌گیری هر کدام از ایزوتوپ‌ها، شش دفعه صورت می‌گیرد تا در نهایت با میانگین‌گیری از این قرائت‌ها، مقدار درستی از هر کدام از ایزوتوپ‌ها حاصل گردد (Clark, 2015). در نمودارهایی که توسط کامپیوتر ارائه می‌شود، پیک اول مربوط به نیتروژن و پیک دوم مربوط به دی‌اکسیدکربن و یا گاز هیدروژن است. لازم به ذکر است که مقادیر حاصله برای هر کدام از ایزوتوپ‌ها در نهایت باید با استفاده از معادله کریگ<sup>۹</sup> (رابطه ۱) کالیبره و غلظت واقعی هر ایزوتوپ محاسبه گردد (Mirzavand et al., 2020b).

$$\delta(\text{‰}) = (R_x / R_s - 1) \quad \text{رابطه ۱}$$

که در آن،  $\delta$  اختلاف مقدار ایزوتوپ پایدار موردنظر از مقدار مرجع،  $R_x$  مقدار نسبت ایزوتوپ سنگین‌تر به ایزوتوپ سبک‌تر ایزوتوپ پایدار موردنظر به همین نسبت در نمونه مرجع (Clark, 2015) (Mirzavand et al., 2020b).

## ۲.۶. اصلاح اثر نمک بر ایزوتوپی $^{18}O$ و $^2H$

در آب‌های شور، هیدراته‌شدن یون باعث تهی‌شدگی در ایزوتوپ‌های آب می‌شود. هم‌زمان با رسوب نمک‌ها، کریستاله‌شدن آب اثر بیش‌تری بر این فرایند می‌گذارد (Clark, 2015). از طرف دیگر، با آنالیز دوتریوم و اکسیژن-۱۸ به‌وسیله روش Gasbench+DeltaPlusXP، اکسیژن-۱۸ و دوتریوم در دی‌اکسیدکربن و هیدروژنی که با آب به تعادل رسیده‌اند، اندازه‌گیری می‌شود. لذا، این مقادیر ایزوتوپی اندازه‌گیری شده، مقدار اکتیویته دوتریوم و اکسیژن-۱۸ هستند. اکتیویته ایزوتوپ‌های آب‌های شور، با افزایش شوری کاهش می‌یابد، در صورتی که غلظت یکسان باقی می‌ماند (Clark, 2015). به همین منظور، باید مقدار اکتیویته به‌دست‌آمده اصلاح گردد تا بتوان آن را به‌عنوان غلظت بیان نمود (Sofer and Gat, 1972, 1975; Tweed et al., 2011). روابط مورد استفاده برای اصلاح اکتیویته به غلظت به‌صورت رابطه‌های (۲) و (۳) بیان شده‌اند که در این روابط،  $m$  مولالیته یون،  $^{18}O_{Corrected}$ ،  $^{18}O_{Meas}$ ،  $^2H_{Corrected}$ ،  $^2H_{Meas}$ ،  $Mg$ ،  $Ca$ ،  $K$  و  $Na$  به‌ترتیب نشان‌دهنده غلظت اصلاح‌شده اکسیژن-۱۸، غلظت اندازه‌گیری شده اکسیژن-۱۸، غلظت اصلاح‌شده دوتریوم، غلظت اندازه‌گیری شده دوتریوم، غلظت اندازه‌گیری شده منیزیم، کلسیم، پتاسیم و سدیم است (Mirzavand et al., 2020a). هم‌چنین در زیر (رابطه ۴)، نحوه محاسبه مولالیته از میلی‌گرم بر لیتر (به‌طور فرضی برای منیزیم) ارائه شده است.

$$\delta^{18}O_{corrected} = \left( \frac{1.11mMg + 0.47mCa - 0.16mK}{1000} \right) \cdot (\delta^{18}O_{meas} + 1000) + \delta^{18}O_{meas} \quad \text{رابطه ۲}$$

$$\delta^2H_{corrected} = \left( \frac{-0.4mNa - 5.1mMg - 6.1mCa - 2.4mK}{1000} \right) \cdot (\delta^2H_{meas} + 1000) + \delta^2H_{meas} \quad \text{رابطه ۳}$$

$$m_{Mg} = ((mg/L) / (24.3) * 10^{-3}) / (\text{solution density (kg/L)}) \quad \text{رابطه ۴}$$

لازم به ذکر است که عوامل اثرگذار بر مقدار ایزوتوپی دوتریوم و اکسیژن-۱۸ در مناطق مختلف متفاوت بوده، اما به‌صورت کلی این عوامل شامل اثر فصل، ارتفاع جغرافیایی، عرض جغرافیایی، اثر مقدار بارش، تبخیر و تعرق و دما است. هر چه ارتفاع و عرض‌های جغرافیایی، دما و تبخیر و تعرق افزایش پیدا کند، مقدار غنی‌شدگی افزایش و هرچه مقدار بارش بیش‌تر شود، غنی‌شدگی کم‌تر خواهد بود (Clark and Fritz, 1997).

## ۷.۲. نمونه‌برداری، آماده‌سازی نمونه‌ها و آنالیز $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$

### ۷.۲.۱. نمونه‌برداری و حذف گونه‌های سولفید

سولفید هیدروژن یک گاز خیلی سمی است که در نتیجه احیای سولفات در خیلی از آبخوان‌ها در شرایط غیرهوازی تولید می‌شود. سولفید هیدروژن به صورت  $\text{HS}^-$  در آب‌های زیرزمینی با pH بالای هفت دیده می‌شود و در pH کم‌تر از هفت به صورت  $\text{H}_2\text{S}$  خیلی انحلال‌پذیر است، که به صورت بوی تخم‌مرغ گندیده قابل تشخیص است. در آب‌های با pH بالا، با اسیدی کردن آب و تولید  $\text{HS}^-$  قابل تشخیص است. سولفید هیدروژن در تماس با  $\text{O}_2$  اتمسفری به شدت ناپذیر است و به سرعت به سولفات ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) اکسیده می‌شود. انتشار  $\text{O}_2$  از طریق بطری‌های پلاستیکی نمونه باعث اکسید شدن  $\text{H}_2\text{S}$  و  $\text{HS}^-$  در حین ذخیره نمونه می‌شود، بنابراین باید مقدار آن یا در محل نمونه‌برداری اندازه‌گیری و یا در بطری‌های شیشه‌ای نمونه‌برداری شود. در کیت‌های صحرایی از متیلن آبی استفاده می‌شود تا باعث تشکیل سولفیدها برای آنالیز با نمودارهای رنگی در صحرا یا با روش اسپکتروفوتومتر شود (Mirzavand et al., 2020b).

آنالیز سولفات در آب محتوی سولفید ( $\text{H}_2\text{S}$  یا  $\text{HS}^-$ )، به دلیل نقش اکسیدها در نمونه آب با خطا همراه است. بنابراین ضروری است که سولفید محلول از نمونه حذف شود. بهتر است این کار با استفاده از استات کادمیوم بسیار محلول انجام شود، چرا که استات کادمیوم دارای رنگ زرد با تشخیص مناسب است که از طریق آن می‌توان از وجود گونه‌های سولفور احیاشده آگاه شد. استات روی اثر سمی کم‌تری دارد و باعث تولید رسوب سفیدرنگ می‌شود. برای این منظور باید نمونه در شرایط عدم ارتباط با اتمسفر در بطری پلاستیکی ۱۰۰ میلی‌لیتری با ۱۰ تا ۲۰ میلی‌گرم پودر استات کادمیوم یا استات روی ترکیب و فیلتر شود. استات کادمیوم (CdS) یا استات روی (ZnS) به سرعت رسوب می‌کنند و باعث تثبیت نمونه می‌شوند. سپس نمونه باید فیلتر شود تا استات کادمیوم یا استات روی از نمونه فیلتر شده با سولفات محلول جدا شود. بنابراین، برای اندازه‌گیری ایزوتوپ سولفور-۳۴ در سولفات، نمونه آماده خواهد شد (Mirzavand et al., 2020b).

## ۷.۲.۸. آماده‌سازی نمونه‌ها به منظور آنالیز $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$

روش کار بدین صورت است که ابتدا مقدار سولفات نمونه‌های مورد بررسی اندازه‌گیری می‌گردد و با علم بر مقدار غلظت سولفات نمونه‌های مورد بررسی، حجم مشخصی آب برای بررسی ایزوتوپ سولفور-۳۴ استفاده می‌گردد (قابل ذکر است که به منظور آنالیز ایزوتوپی سولفور-۳۴، حداقل هفت‌دهم گرم نمونه رسوب باریوم سولفات ( $\text{BaSO}_4$ ) نیاز است) (Mirzavand et al., 2020a). با فرض این که مقدار غلظت کافی سولفات در نمونه مورد بررسی وجود دارد، مقدار ۳۰ میلی‌لیتر از هر نمونه آب، به داخل ویال ۵۰ میلی‌لیتری منتقل می‌شود (ذکر این نکته ضروری است که لازم است این نمونه‌ها در زمان نمونه‌برداری با کاغذ صافی ۰/۴۵ میکرومتر فیلتر و با HCl خالص اسیدی شده و pH نمونه‌ها به زیر ۲ رسانده شود). سپس با استفاده از آب مقطر و پودر باریوم کلراید ( $\text{BaCl}_2$ )، محلول اشباع باریوم کلراید تهیه می‌گردد (Mirzavand et al., 2020a). آن‌گاه با استفاده از گاز نیتروژن ۱۰۰ درصد، اتمسفر داخل ویال خارج و به هر نمونه ۱۰ میلی‌لیتر محلول اشباع باریوم کلراید اضافه می‌گردد. نمونه‌ها به مدت ۵ دقیقه در داخل سانتریفیوژ با سرعت ۲۵۰ rpm قرار داده می‌شوند و پس از آن، آب داخل نمونه از رسوب سفیدرنگ باریوم سولفات در کف ویال جدا گردید و ۵ میلی‌لیتر اسید HCl به هر کدام از نمونه‌ها اضافه و تمامی نمونه‌ها به مدت ۴ دقیقه در حمام آلتراسونیک قرار داده می‌شوند (Mirzavand et al., 2020a). این عمل یعنی سانتریفیوژ و حمام آلتراسونیک، سه دفعه تکرار می‌شود و در نهایت سه دفعه رسوب در کف ویال با آب مقطر شسته می‌شود. سپس، رسوب ته ویال‌ها به ویال‌های جدید پنج میلی‌لیتری منتقل و به مدت دو شبانه‌روز در داخل آون با دمای متوسط قرار داده می‌شود تا کاملاً رطوبت داخل رسوب باریوم سولفات تبخیر شود. آن‌گاه،

مقدار ۰/۳۶ میلی‌گرم از هر نمونه بر روی ترازوی بسیار دقیق وزن و در داخل کپسول آلومینیومی ریخته و دو میلی‌گرم ساکاروز به آن اضافه می‌شود. در نهایت با تکان دادن کپسول نمونه و ترکیب شدن ساکاروز با نمونه، درب نمونه بسته و با فشردن کپسول، نمونه مورد نیاز برای آنالیز با دستگاه EA-IRMS تهیه می‌گردد (Mirzavand *et al.*, 2020a).

## ۹.۲. اندازه‌گیری $^{34}S/^{32}S$

جهت آنالیز  $^{34}S/^{32}S$  از دستگاه EA-IRMS استفاده می‌شود. همان‌طور که در شکل (۷) مشاهده می‌شود، این دستگاه از سه بخش کلی درست شده است که عبارتند از ConFlo III، Elemental Analyzer (EA) و Isotope Ratio Mass Spectrometer (IRMS). روش کار این دستگاه بدین صورت است که ابتدا تارگت تهیه شده در محل قرارگیری نمونه‌ها (دایره سمت چپ در بالای شکل ۷) قرار داده می‌شود. در داخل قسمت EA، دو قسمت مهم وجود دارد، یکی قسمت سلول داغ (Hot Cell) است که عمل احتراق در داخل آن صورت می‌گیرد و دیگری سلول احیا (Reduction Cell) است که دمای کمتری نسبت به سلول داغ دارد و فرایند احیا در آن صورت می‌گیرد (Mirzavand, 2018). بدین ترتیب ابتدا تارگت تهیه شده در محل قرارگیری نمونه‌ها قرار داده می‌شود و به‌طور خودکار با توجه به دستوری که برای هر نمونه در کامپیوتر متصل به دستگاه نوشته شده است، نمونه با زاویه ۹۰ درجه در بالای سلول داغ قرار می‌گیرد. سپس وارد سلول داغ می‌شود و پس از دمیده شدن اکسیژن به داخل سلول داغ، عمل احتراق صورت می‌گیرد (Mirzavand, 2018). پس از احتراق، آب، تری‌اکسیدسولفات ( $SO_3$ )، نیترات ( $NO_3^-$ ) و کربن تولید می‌شود. سپس پارامترهای تولید شده به سلول احیا منتقل می‌شوند و به  $CO_2$ ،  $NO_2$ ،  $SO_2$  و  $H_2$  احیا می‌شوند. سپس با عبور این گازها از ستون جذب‌کننده آب، آب موجود در نمونه‌ها گرفته می‌شود و با استفاده از یک ستون گازهای (GC) موجود به جریان می‌افتند و به ترتیب براساس سرعت جریانی که دارند،  $CO_2$ ،  $NO_2$  و  $SO_2$  به قسمت ConFlo III وارد می‌شوند. لازم به ذکر است که داخل این ستون، حباب‌هایی است که باعث جداسدن هر کدام از گازهای فوق با توجه به ویسکوزیته آن‌ها می‌گردد. وظیفه قسمت ConFlo IV، انتقال گازها از بخش EA به بخش IRMS است. چرا که بخش IRMS، تحت شرایط خلأ بسیار بالا است و EA نمی‌تواند به‌طور مستقیم با آن در ارتباط باشد. بنابراین، با انتقال این گازها به آشکارساز IRMS، مقدار  $^{34}S$  قابل اندازه‌گیری می‌شود (Mirzavand, 2018).

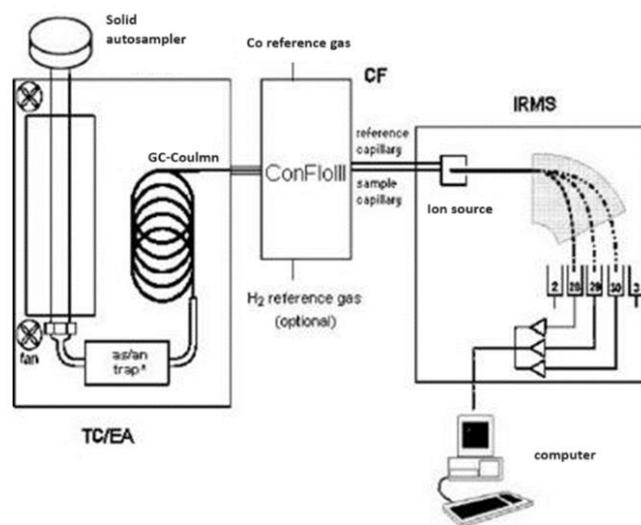


Figure 7. TC/EA-IRMS (Mirzavand, 2018)

مؤلفه‌های سولفور از طریق منابع مختلفی در واکنش‌های ژئوشیمیایی منابع آب زیرزمینی شرکت می‌کنند. بنابراین، ایزوتوپ سولفور-۳۴ می‌تواند به‌عنوان یک ردیاب ارزشمند در مطالعه‌ی تغییرات هیدروژئوشیمی آب زیرزمینی استفاده شود (Clark and Fritz, 1997). شکنش ایزوتوپی سولفور-۳۴ بین مؤلفه‌های سولفور، یک ابزار ارزشمند جهت درک چرخه‌ی زیستی و احیای سولفات و اکسیداسیون سولفید در سیستم‌های طبیعی است. در برخی از سیستم‌ها (در سیستم‌های نیمه‌بسته و حتی بسته)، سولفور-۳۴ به‌ویژه وقتی در قالب نمودار ترکیبی در برابر ردیاب ارزشمندی مانند کلراید و اکسیژن-۱۸ آب قرار گیرد، می‌تواند جهت درک فرایند اختلاط در آب‌های زیرزمینی استفاده گردد (Mirzavand, 2018). مقدار در آب دریای نزدیک به ۲۱% VCDT است، در صورتی‌که تبخیری‌های دریایی قدیمی مقدار  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  را از ۱۰% VCDT تا ۳۶% VCDT نشان داده‌اند (Clark and Fritz, 1997). همچنین، دوران ترشیاری، مقدار را بیش‌تر از ۲۰% نشان داده است (Mirzavand, 2018). به‌طور کلی، احیای سولفات و اکسیداسیون سولفید به‌ترتیب باعث غنی‌شدگی و تهی‌شدگی منابع آب از ایزوتوپ سولفور-۳۴ می‌گردد (Clark and Fritz, 1997).

## ۲.۱۰. نمونه‌برداری و آنالیز $^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ در نمونه‌های آب

### ۲.۱۰.۱. نمونه‌برداری

نمونه‌برداری برای آنالیز کربن-۱۳ در گونه‌های معدنی کربن موجود در آب آسان است. تنها لازم است نمونه آب ۴۰ میلی‌لیتری در یک ویال شیشه‌ای تیره‌رنگ بدون هیچ‌گونه حبابی در محل نمونه‌برداری تهیه گردد. لازم به ذکر است که لازم است فیلتراسیون نمونه با فیلتر چهل‌وپنج‌صدم میکرومتر در محل نمونه‌برداری صورت پذیرد و تا زمان انجام آزمایش، در یخچال نگهداری شود (Mirzavand et al., 2020b).

### ۲.۱۰.۲. آماده‌سازی نمونه‌ها و آنالیز $^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$

آماده‌سازی نمونه‌ها برای آنالیز  $^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  با استفاده از دستگاه TIC-TOC بدین‌صورت است که ابتدا از هر نمونه، یک ویال ۴۰ میلی‌لیتری به‌طور کامل به‌گونه‌ای که هیچ حبابی در ویال نباشد پر می‌گردد. سپس ویال‌ها به دستگاه TIC-TOC منتقل می‌شود. روش کار دستگاه مذکور بدین‌صورت است که نمونه آب داخل ویال با استفاده از یک سوزن نمونه‌بردار، به داخل دستگاه تزریق و با فسفریک‌اسید پنج درصد به‌منظور آزاد شدن کربن معدنی، اسیدی می‌گردد. سپس گاز  $\text{CO}_2$  تولیدشده توسط گاز بسیار خالص هلیوم به داخل طیف‌سنج جرمی (Thermo Finnigan Delta Plus XP IRMS) فرستاده می‌شود. لازم به ذکر است که در مسیر انتقال گاز دی‌اکسیدکربن به طیف‌سنج، بخار آب موجود همراه نمونه توسط یک جاذب آب گرفته می‌شود و دی‌اکسیدکربن توسط آشکارساز مادون قرمز غیرمخرب (NDIR) اندازه‌گیری می‌گردد. پس از آن که کربن معدنی به‌طور کامل از نمونه حذف گردید، معرف پرسولفات به‌منظور آزاد شدن کربن آلی موجود در نمونه، به نمونه افزوده می‌شود و آن‌گاه مانند مرحله قبل، دی‌اکسیدکربن آزادشده به داخل طیف‌سنج جرمی منتقل و مقدار دی‌اکسیدکربن اندازه‌گیری می‌گردد. در نهایت با توجه به مقادیر به‌دست‌آمده، مقدار ایزوتوپ پایدار  $^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  اندازه‌گیری می‌گردد (Mirzavand, 2018).

### ۲.۱۰.۳. استانداردها در مطالعات ایزوتوپی کربن، هیدروژن، اکسیژن و گوگرد

مواد مرجع یا استاندارد مورداستفاده برای ایزوتوپ‌های هیدروژن، اکسیژن، کربن و سولفور در جدول (۲) ارائه شده است.

Table 2. Environmental stable isotope ratios and related references (Clark, 2015)

Reference (Abundance Ratio)	Abundance (%)	Ratio	Isotope
VSMOW (0.00015575)	0.015	D/H	D or $^2H$
VPDB (0.011237)	1.11	$^{13}C/^{12}C$	$^{13}C$
VSMOW (0.0020052)	0.204	$^{18}O/^{16}O$	$^{18}O$
CDT(0.045005)	4.21	$^{34}S/^{32}S$	$^{34}S$

VSMOW, Vienna Standard Mean Ocean Water; VPDB, Vienna Pee Dee Belemnite, fossil carbonate; CDT, Canon Diablo Troilite, FeS from meteorite.

### ۳. نتیجه‌گیری

در این مقاله برای نخستین بار در ایران به بررسی تشریح جزئیات مربوط به روش نمونه‌برداری، روش آماده‌سازی نمونه‌ها و آنالیز ایزوتوپ‌های پایدار  $^2H$ ،  $^{18}O$ ،  $^{34}S$  و  $^{13}C$  در هیدرولوژی و هیدرولوژولوژی پرداخته شده است. به‌طور کلی، اجرای دستورالعمل‌های نمونه‌برداری در مباحث ایزوتوپی بسیار مهم است و در صورت عدم رعایت دقیق دستورالعمل‌ها، نتایج آنالیزها کاملاً می‌تواند با خطا مواجه شوند. در نمونه‌برداری ایزوتوپ‌های دوتریوم و اکسیژن-۱۸، برداشت ۲۵ میلی‌لیتر نمونه آب جهت آنالیز کفایت می‌کند. و بسته به کیفیت آب و بودجه در دسترس، می‌توان از دستگاه‌های LGR، Gasbench+DeltaPlusXP و یا AMS استفاده کرد که با توجه به هزینه زیاد AMS، بهتر است اگر غلظت کل املاح جامد نمونه کمتر از ۴۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر باشد از روش LGR و اگر غلظت بیش‌تر باشد از روش Gasbench+DeltaPlusXP استفاده شود. لازم به ذکر است که در صورتی که نمونه موردآنالیز شامل آب شور باشد، باید اصلاح اثر نمک و تبخیر بر روی آن نمونه انجام شود. در روش نمونه‌برداری جهت آنالیز کربن-۱۳، حداقل ۴۰ میلی‌لیتر نمونه لازم است که می‌توان با روش TIC & TOC و یا AMS اندازه‌گیری کرد. در حالت کلی اندازه‌گیری کربن-۱۳ با کربن-۱۴ مورد استفاده قرار می‌گیرد که لازم است حجم نمونه موردنیاز با محاسبه مقدار کربنات و بی‌کربنات در عرصه، اندازه‌گیری شود (حداقل ۰/۵ گرم کربن لازم است). هم‌چنین، جهت آنالیز ایزوتوپ سولفور-۳۴، نیاز به داشتن مقدار غلظت سولفات نمونه است تا بتوان حجم موردنیاز جهت آنالیز سولفور-۳۴ را نمونه گرفت. جهت آنالیز ایزوتوپی سولفور-۳۴، حداقل هفت‌دهم گرم نمونه رسوب باریوم‌سولفات ( $BaSO_4$ ) نیاز است و برای این منظور نیز می‌توان از دستگاه TC/EA-IRMS استفاده کرد.

### ۴. پی‌نوشت‌ها

1. Cosmogenic isotopes
2. Geogenic isotopes
3. Epigenic
4. AMS: Accelerator Mass Spectrometer
5. LGR-TWVIA: Los Gatos Research- Triple Water Vapor Isotope Analyzer
6. PSU: Practical Salinity Unit (PSU=1000 mg)
7. Pure copper
8. Activated Charcoal
9. Craige
10. NDIR: Non-Destructive Infrared

### ۵. تعارض منافع

هیچ‌گونه تعارض منافی توسط نویسندگان وجود ندارد.

## ۶. منابع

- Amiri, V., Nakhaei, M., Lak, R., & Kholghi, M. (2016). Geophysical, isotopic, and hydrogeochemical tools to identify potential impacts on coastal groundwater resources from Urmia hypersaline Lake, NW Iran. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(18), 16738-16760.
- Ayadi, R. Zouari, K., Saibi, H., Trabelsi, R., & Khanfir, H. (2016). Determination of the origins and recharge rates of the Sfax aquifer system (southeastern Tunisia) using isotope tracers. *Environmental Earth Sciences*, 75(636).
- Aynew, T. (2003). Environmental isotope-based integrated hydrogeological study of some Ethiopian rift lakes. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 257, 11-16.
- Bagheri, R., Naderi, A., Raeisi, E., Kazemi, G.A., Eggenkamp, H.G.M., & Montaseri, A. (2014). Origin of brine in the Kangan gasfield: isotopic and hydrogeochemical approaches. *Environmental Earth Sciences*, 72, 1055-1072.
- Bhandary, H., Al-Senafy, M., & Marzouk, F. (2015). Usage of Carbon Isotopes in Characterizing Groundwater Age, Flow Direction, Flow Velocity and Recharge Area. *Procedia Environmental Sciences*, 25, 28-35.
- Bouchaou L., Michelot, J.L., Vengosh, A., Hsissou, Y., Qurtobi, M., Gaye, C.B., Bullen, T.D., & Zuppi, G.M. (2008). Application of multiple isotopic and geochemical tracers for investigation of recharge, salinization, and residence time of water in the Souss-Massa aquifer, southwest of Morocco. *Journal of Hydrology*, 352(3-4) 267-287.
- Carreira, P.M., Marques, J.M., Espinha Marques, J. Chaminé, H. I., Fonseca, P.E., Monteiro Santos, F., Moura, R.M., & Carvalho, J.M. (2011). Defining the dynamics of groundwater in Serra da Estrela Mountain area, central Portugal: an isotopic and hydrogeochemical approach. *Journal of Hydrogeology*, 19, 117-131.
- Carreira, P.M., Marques, J.M., & Nunes, D. (2014). Source of groundwater salinity in coastline aquifers based on environmental isotopes (Portugal): Natural vs. human interference. A review and reinterpretation. *Applied Geochemistry*, 41, 163-175.
- Charideh, A., & Rahman, A. (2007). Environmental isotopic and hydrochemical study of water in the karst aquifer and submarine springs of the Syrian coast. *Journal of Hydrogeology*, 15, 351-364.
- Chitsazan, M., Karimi Vardajani, H., Karimi, H., & Mohamadi Z. (2013). Karst development evolution in Iran's west desert regions by application of stable isotopes. In: Proceedings of the 1<sup>st</sup> National Conference on Application of Stable Isotopes, Mashhad, Iran, 132-141. (In Persian).
- Clark, I.D. (2015). *Groundwater Geochemistry and Isotopes*. Taylor & Francis Group.
- Clark, I.D., & Fritz, P. (1997). *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. CRC Press.
- Edjah, A.K.M., Akiti, T. T., Osa, S., Adotey, D., & Glover, E. T. (2017). Hydrogeochemistry and isotope hydrology of surface water and groundwater systems in the Ellembele district, Ghana, West Africa. *Applied Water Science*, 7(2), 609-623.
- Elyas, R. (2018). Quantitative and qualitative modeling of Kashan plain aquifer and calibrating the model with environmental isotopes, Master thesis, University of Tehran. (In Persian).
- Felisa, G., Ciriello, V., & Di Federico, V. (2013). Saltwater intrusion in coastal aquifers: A primary case study along the adriatic coast investigated within a probabilistic framework. *Water*, 5(4), 1830-1847.
- Gibson, J. (2001). Forest-tundra water balance signals traced by isotopic enrichment in lakes. *Journal of Hydrology*, 251, 742-752.
- Goni, I. (2006). Tracing stable isotope values from meteoric water to groundwater in the southwestern part of the Chad basin. *Journal of Hydrogeology*, 14, 742-752.
- Isawi, H., El-Sayed, M.H., Eissa, M., houakar-Stash, O., Shawky, H., & Abdel Mottaleb, M.S. (2016). Integrated Geochemistry, Isotopes, and Geostatistical Techniques to Investigate Groundwater Sources and Salinization Origin in the Sharm EL-Shiekh Area, South Sinia, Egypt. *Water, Air, & Soil Pollution*, 227(151).
- Jahanshahi, R., & Zare, M. (2017). Delineating the Origin of Groundwater in the Golgozar Mine Area of Iran Using Stable Isotopes of <sup>2</sup>H and <sup>18</sup>O and Hydrochemistry. *Mine Water and the Environment*, 36, 550-563.
- Jirakova, H. (2011). Isotope hydrogeology and geothermal applications to clarify the origin, the sustainability and the character of groundwater flow. Examples of the Bohemian and Aquitaine sedimentary basins. *Hydrology. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I*

- Karimi, H., & Tavakoli, M. (2007). Examination sources of water appears at water transportation tunnel for power plant of Seymareh dam, Ilam. *Iranian journal of engineering geology*, 2, 301-322. (In Persian).
- Kubota, T., & Tsuboyama, Y. (2003). Intra and inter storm oxygen-18 and deuterium variations of rain, through fall, and stem flow, and two components hydrograph separation in a small forested catchment in Japan. *Journal of Forest Research*, 8, 179-190.
- Küttel, M., Steig, E.J., Ding, Q., Monaghan, A.J., & Battisti, D.S. (2012). Seasonal climate information preserved in West Antarctic ice core water isotopes: relationships to temperature, large-scale circulation, and sea ice. *Climate Dynamics*, 39, 1841-1857.
- Li, X., Zhou, A., Gan, Y., Yu, T., Wang, D., & Liu, Y. (2011) Controls on the  $\delta^{34}S$  and  $\delta^{18}O$  of dissolved sulfate in the Quaternary aquifers of the North China Plain. *Journal of Hydrology*, 400 (3-4), 312-322.
- Liu Y. Fan, N., An, Sh., Bai, X., Liu, F., Xu, Z., Wang, Zh., & Liu, Sh. (2008). Characteristics of water isotopes and hydrograph separation during the wet season in the Heishui River, China. *Journal of Hydrology*, 353 (3-4), 314-321.
- Massmann, G., Tichomirowa, M., Merz, C., & Pekdeger, A. (2003). Sulfide oxidation and sulfate reduction in a shallow groundwater system (Oderbruch Aquifer, Germany). *Journal of Hydrology*, 278 (1-4), 231-243.
- Mirzavand, M. (2018). Determine the origin and mechanism of groundwater salination in Kashan Plain using isotopic and hydro-geochemical methods. Doctoral dissertation, University of Kashan. (In Persian).
- Mirzavand, M., Ghasemieh, H., Sadatinejad, S.J., & Bagheri, R. (2020a). An overview on source, mechanism and investigation approaches in groundwater salinization studies. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 17, 2463-2476.
- Mirzavand, M., Ghasemieh, H., Sadatinejad, S.J., & Bagheri, R. (2020b). Delineating the source and mechanism of groundwater salinization in crucial declining aquifer using multi-chemo-isotopes approaches. *Journal of hydrology*, 586.
- Mohammadzadeh, H., & Clark, I.D. (2008). Degradation pathways of dissolved carbon in landfill leachate traced with compound-specific  $^{13}C$  analysis of DOC. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 44(3), 267-294.
- Mohammadzadeh, H., Clark, I.D., Marschner, M., & St-Jean, G. (2005). Compound Specific Isotopic Analysis (CSIA) of landfill leachate DOC components. *Chemical Geology*, 218(1-2), 3-13.
- Mongelli, G., Monni, S., Oggiano, G., Paternoster, M., & Sinisi, R. (2013). Tracing groundwater salinization processes in coastal aquifers: a hydrogeochemical and isotopic approach in the Na-Cl brackish waters of northwestern Sardinia, Italy. *Hydrology and Earth System Sciences*, 17(7), 2917-2928.
- Montalván, F.J., Heredia, J., Ruiz, J.M., Pardo-Igúzquiza, E., García de Domingo, A., & Elorza, F.J. (2017). Hydrochemical and isotopes studies in a hypersaline wetland to define the hydrogeological conceptual model: Fuente de Piedra Lake (Malaga, Spain). *Science of the Total Environment*, 576, 335-346.
- Negrel, P., Ollivier, P., Flehoc, C., & Hube, D. (2017). An innovative application of stable isotopes ( $\delta^2H$  and  $\delta^{18}O$ ) for tracing pollutant plumes in groundwater. *Science of The Total Environment*, 578, 495-501.
- Phillips, F.M., & Castro, M.C. (2003). Groundwater Dating and Residence-Time Measurements. *Treatise Geochemistry*, 7, 361-400.
- Shamsi, A., & Kazemi, G.A. (2014). A review of research dealing with isotope hydrology in Iran and the first Iranian meteoric water line. *Iranian journal of geopersia*, 4(1), 73-86.
- Sidle, W.C., & Cvetic, V. (2010). Stable water isotope climate archives in springs from the Olympic Mountains., Washington. *Environmental Earth Sciences*, 62, 569-580.
- Sigidi, N.T., Miller, J., Watson, A., Clarke, C. E., & Butler, M. (2017). Geochemical and Isotopic Tracing of Salt Loads into the Ramsar Listed Verlorenvlei Estuarine Lake, South Africa. In: *Procedia Earth Planet Sci. 15<sup>th</sup> Water-Rock Interaction International Symposium*. 17(021), 909-912.
- Sofer, Z., & Gat, J.R. (1972). Activities and concentration of Oxygen-18 in concentrated Aqueous solutions: analytical and geophysical implications. *Earth and Planetary Science Letters*, 15 (3), 232-238.
- Sofer, Z., & Gat, J.R. (1975). The isotope composition of evaporating brines: Effect of the isotopic activity ratio in saline solutions. *Earth and Planetary Science Letters*, 26(2), 179-186.
- Tweed, S., Leblanc, M., Cartwright, I., Favreau, G., Leduc, C. (2011). Arid zone groundwater recharge and salinisation processes; an example from the Lake Eyre Basin, Australia. *Journal of Hydrology*, 408(3-4), 257-275.

- Utting, N., Lauriol, B., Mochnacz, N., Aeschbach-Hertig, W., & Clark, I.D. (2013). Noble gas and isotope geochemistry in western Canadian Arctic watersheds: tracing groundwater recharge in permafrost terrain. *Journal of Hydrogeology*, 21, 79-91.
- Vengosh, A., Gill, J., Davisson, M. L., & Hudson, G. B. (2002). A multi-isotope (B , Sr , O , H and C) and age dating ( $^3\text{H}$ - $^3\text{He}$  and C) study of groundwater from Salinas Valley , California : Hydrochemistry , dynamics , and contamination processes. *Water Resources Research*, 38(1), 1-17.
- Warner, N., Lgourna, Z., Bouchaou, L., Boutaleb, S., Tagma, T., Hsaissoune, M., & Vengosh, A. (2013). Integration of geochemical and isotopic tracers for elucidating water sources and salinization of shallow aquifers in the sub-Saharan Drâa Basin, Morocco. *Applied Geochemistry*, 34, 140-151
- Zarei, M., Raeisi, E., Merkel, B.J., & Kummer, N.A. (2013). Identifying sources of salinization using hydrochemical and isotopic techniques, Konarsiah, Iran. *Environmental Earth Sciences*, 70(2), 587-604.