

اثر بارش و لیتولوژی در خصوصیات هیدروشیمیایی چشمه‌های کارستی استان خراسان شمالی

فاطمه باقری^۱، غلامحسین کرمی^۲، رحیم باقری^(*) و جواد مشکینی^۴

۱. دانشجو دکتری گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم زمین، دانشگاه صنعتی شاهرود

۲. دانشیار گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم زمین، دانشگاه صنعتی شاهرود

۳. مدیر مطالعات شرکت آب منطقه‌ای خراسان شمالی

تاریخ دریافت: ۹۷/۰۴/۰۴

تاریخ پذیرش: ۹۷/۰۸/۳۰

چکیده

آبخوان‌های کارستی به‌عنوان مهم‌ترین منبع آب شرب و کشاورزی در مناطق خشک و نیمه‌خشک محسوب می‌شوند. شناخت رفتار هیدروژئولوژیک این چشمه‌ها و ردیابی کیفی این منابع آبی، اولین مرحله در جهت مدیریت بهتر آنها می‌باشد. در منطقه مورد مطالعه واقع در استان خراسان شمالی، رخنمون گسترده‌ای از آهک‌های کارستی سازند تیرگان وجود دارد. در این منطقه تعداد معدودی چشمه کارستی با دبی بین ۵۰ تا ۵۰۰ لیتر بر ثانیه وجود دارد. منطقه تغذیه این چشمه‌ها از لحاظ ارتفاع، اندازه حوضه آبریز، ضخامت آبی کارست و درجه کارستی شدن متفاوت می‌باشند. در این مطالعه سری زمانی و تغییرات مکانی هیدروژئوشیمیایی در پنج چشمه ارناوه، رزقانه، اسطرخ، قردانلو و سرانی و سه ایستگاه بارش و همچنین تاثیر بارش و لیتولوژی بر شیمی آب چشمه‌های کارستی برای یک دوره یک‌ساله بررسی شده است. ترکیب بارش‌ها دارای رخساره $\text{Ca-SO}_4\text{-Cl}$ و Ca-HCO_3 است که این ترکیب توسط فرآیند انحلال در طول جریان آب زیرزمینی به آبخوان کارستی تغییر کرده و Ca-Mg-HCO_3 شده است. بخش عمده تغذیه در اثر بارش‌های برف زمستانه صورت می‌گیرد. میانگین هدایت الکتریکی بارش‌ها از ۷۰ در ایستگاه نامانلو تا ۱۰۰ و ۱۵۰ میکروموس بر سانتی‌متر به ترتیب در ایستگاه اسطرخ و قلعه بربر متغیر است. بارش‌های تابستانه منشأ گرفته از سمت غرب به دلیل تماس بیشتر با ذرات معلق در مناطق کویری ایران، دارای مقادیر هدایت الکتریکی بیشتری نسبت به بارش‌های زمستانه نشأت گرفته از جبهه شمالی کشور هستند. به‌طور کلی در اکثر چشمه‌های کارستی مورد مطالعه، تغییرات مقدار دبی در طول زمان به‌جز در چشمه‌های سرانی و اسطرخ، وجود ندارد. ترکیب هیدروشیمیایی چشمه‌های سرانی و قوردانلو و اسطرخ که در ارتفاع بالاتری قرار دارند و عمده تغذیه آن‌ها از طریق برف صورت می‌گیرد، بیشتر تحت تاثیر ترکیب هیدروشیمیایی بارش‌ها می‌باشند، در صورتی که چشمه‌های ارناوه و رزقانه با توجه به یکسان بودن ترکیب بارش در این منطقه، دارای هدایت الکتریکی بالاتری می‌باشند که به دلیل وجود پوشش خاک در حوضه آبریز این چشمه‌ها، انحلال کانی‌های رسی و جریان افشان آن‌ها است.

واژه‌های کلیدی: لیتولوژی، چشمه کارستی، هیدروشیمیایی، بارش، خراسان شمالی.

مقدمه

کارستی انجام شده است (Lastennet and Mudry, 1997; Lopez-Chicano et al., 2001; Mustafa et al., 2015; Krishnaraj et al., 2011; Karimi et al., 2005; Hatipoglu-Bagci and Sazan, 2014).

زارعی و همکاران (۱۳۷۸) تغییرات غلظت یون‌های کلسیم، منیزیم، سدیم و پتاسیم را در طول مسیر جریان آب زیرزمینی موجود در سازندهای سخت شیرکوه یزد مورد مطالعه قرار دادند. آنها علت اصلی تغییرات مشاهده شده در منطقه را تبادل یونی و انحلال کانی‌های ثانویه منیزیم دار بیان کردند. بالا بودن غلظت یون‌های سدیم و پتاسیم در نتیجه انحلال‌پذیری بیشتر کانی‌های سدیک نسبت به کلسیک و تبادل کاتیونی سدیم و پتاسیم می‌باشد. روستن‌تال (Rosenthal, 1987) با بررسی نمونه‌های بارش و آب زیرزمینی از یک آبخوان بازالتی در اسرائیل نشان داد که غلظت کربنات، کلسیم و منیزیم آب باران با فاصله از اقیانوس و تحت تاثیر ذرات گرد و غبار افزایش می‌یابد و به‌طور طبیعی غلظت کلر کمتر می‌شود، همچنین میزان سدیم و منیزیم آب زیرزمینی در مقایسه با آب باران افزایش می‌یابد. جین و همکاران (Jin et al., 2018) با بررسی هیدروشیمی آب زیرزمینی و بارش‌های منطقه‌ای بیابانی در شمال چین مشاهده کردند که نسبت $Na+K/Cl$ آب زیرزمینی بالاتر از بارش‌های محلی و نسبت یونی $Na+K/SO_4$ و Ca/Mg در آب زیرزمینی بالاتر از ۱:۱ می‌باشد. آنها دلیل این افزایش Ca ، Na ، K در آب زیرزمینی را هیدرولیز سیلیکات‌ها و انحلال کربنات‌ها و سنگ‌های تبخیری بیان کردند. شیواشانکارا و همکاران (Shivashankara et al., 2016) به‌منظور تحقیق پیرامون تاثیر سازندهای زمین‌شناسی و بارش بر هیدروشیمی آب زیرزمینی در کارناتاکا هند در چهار ایستگاه مختلف نمونه‌برداری از آب زیرزمینی و بارش انجام دادند. نتایج نشان داد که کیفیت آب زیرزمینی در فصل‌های بارانی تحت تاثیر ترکیب هیدروشیمی بارش است و در فصل‌های با بارندگی کم، اثر لیتولوژی غالب می‌باشد.

آبخوان‌های کارستی در مقایسه با آبخوان‌های دیگر شرایط مساعدی را برای تغذیه از خود نشان می‌دهد (Kovacs, 2005; Mirhasani et al., 2017). در شمال

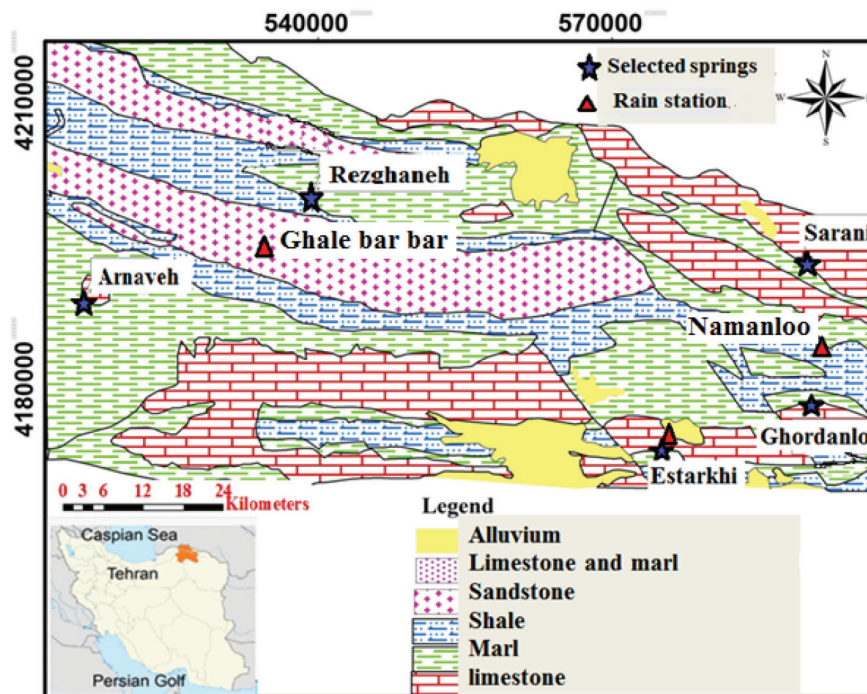
آبخوان کارستی از مهم‌ترین منابع آبی در ایران بخصوص در مناطق خشک می‌باشد که حفظ و مدیریت آنها در شرایط خشکسالی بسیار اهمیت دارد. شناخت رفتار هیدروژئولوژیک این چشمه‌ها و ردیابی کیفی این منابع آبی، اولین مرحله در جهت مدیریت بهتر آنها می‌باشد (Bagheri, 2008; Mohammadi et al., 2010; Ford and Williams, 2007). عوامل متعددی در ترکیب هیدروشیمیایی چشمه‌های کارستی موثر است که از مهم‌ترین این عوامل ترکیب شیمیایی و نوع بارش و لیتولوژی آبخوان کارستی است (White, 1998). به‌عبارت‌دیگر مهم‌ترین ورودی مواد محلول به آب زیرزمینی، نزولات جوی در منطقه تغذیه است که این ترکیب می‌تواند توسط فرآیندهای تبخیر از آب باران بر روی سطح زمین و تبادل آب و سنگ در طول مسیر جریان آب زیرزمینی تغییر کند. (Matthess, 1982; Bagheri, 2007; Ford and Williams, 2007) به‌طورکلی دو گروه عوامل داخلی مانند مکانیسم جریان، لیتولوژی، ابعاد سیستم آبخوان و طول مسیر جریان و عوامل خارجی شامل نوع تغذیه و حجم آب تغذیه، نوع خاک و ضخامت آن کیفیت آب چشمه‌های کارستی را تحت تاثیر قرار می‌دهد (Raeisi and Karami, 1996; Karimi, 2005; Ashjari and Raeisi, 2006). با بررسی ویژگی‌های هیدروژئولوژی و هیدروشیمیایی چشمه‌های کارستی می‌توان به میزان توسعه کارست در یک ناحیه پی برد (Bagheri et al., 2007; Karami, 2011). شیمی آب زیرزمینی در هر منطقه به نوع سنگ‌هایی بستگی دارد که آب از درون آنها عبور می‌کند (Mokrik and Baublyte, 2005). هنگامی که آب‌های جوی با سطح زمین تماس حاصل می‌کنند، خصوصیات آن تحت تاثیر زمین قرار گرفته و تغییراتی حاصل می‌کند. تشخیص فرآیندهای تغذیه بدون در نظر گرفتن خصوصیات بارش به‌عنوان ورودی آب زیرزمینی، و تنها با استفاده از ترکیب هیدروشیمی چشمه‌ها دشوار می‌باشد (Aquilina et al., 2005). در طی چند دهه اخیر مطالعات زیادی با استفاده از ویژگی‌های هیدروژئوشیمیایی آبخوان‌ها به بررسی توسعه و میزان تکامل هیدروشیمیایی آبخوان‌های

چندین ایستگاه و چشمه‌ها به‌طور هم‌زمان اندازه‌گیری شده است. بررسی تغییرات مکانی و زمانی هیدروژئوشیمیایی چشمه‌ها و بارش به‌طور هم‌زمان می‌تواند در درک بهتر فرآیندهای ژئوشیمیایی و ارتباط آب‌های زیرزمینی با بارش و درجه کارستی شدن بکار روند.

زمین‌شناسی منطقه مورد مطالعه

منطقه مورد مطالعه در شمال استان خراسان شمالی در محدوده زون کپه داغ و در نزدیکی مرز ترکمنستان قرار گرفته است. سازندهای منطقه مورد مطالعه از قدیم به جدید شامل سازند آهکی تیرگان (کرتاسه پایینی)، سازند ماری سرچشمه (کرتاسه پایینی)، سازند شیلی سنگانه (کرتاسه پایینی)، سازند ماسه‌سنگی و شیلی آتامیر (کرتاسه بالایی)، سازند شیلی با میان لایه‌های آهکی آب دراز (کرتاسه بالایی) و نهشته‌های دریایی کواترنری می‌باشند (شکل ۱). سازند آهکی تیرگان به دلیل ضخامت زیاد و پتانسیل بالایی که برای پدیده انحلال دارند، بهترین و غنی‌ترین سازند تراوای منطقه را شامل می‌شوند.

استان خراسان شمالی، رخنمون گسترده‌ای از آهک‌های کارستی سازند تیرگان وجود دارد. در این منطقه تعداد معدودی چشمه کارستی وجود دارد که تنها بخش نسبتاً کمی از آب‌های کارستی منطقه را تخلیه کرده و مهم‌ترین منبع تامین آب آشامیدنی در این منطقه می‌باشند. برخی از این چشمه‌ها نیز مانند ارناوه و رزقانه فراهم‌کننده دبی پایه رودخانه ارناوه می‌باشند و در نهایت به مخزن سد شیرین دره می‌ریزند که این سد مهم‌ترین سد جهت تامین آب شرب و کشاورزی این استان به شمار می‌رود. منطقه تغذیه این چشمه‌ها دارای خصوصیات متفاوتی از جمله زمین‌شناسی، اندازه حوضه آبرگیر، ضخامت اپی کارست، ارتفاع، درجه کارستی‌شدن و نوع بارش (برف یا باران) می‌باشند. در این آبخوان کارستی، مهم‌ترین عوامل موثر بر ترکیب هیدروشیمیایی چشمه‌ها می‌تواند ترکیب نزولات جوی، واکنش آب با سنگ و فرآیندهای تبادل یونی باشند. به‌منظور بررسی عوامل موثر در ترکیب هیدروشیمیایی چشمه‌ها، بررسی ارتباط بین چشمه‌ها با بارش و نهایتاً تعیین نوع تغذیه آن‌ها، خصوصیات هیدروشیمیایی بارش در



شکل ۱. نقشه زمین‌شناسی و موقعیت چشمه‌های مورد مطالعه در استان خراسان شمالی (اقتباس از نقشه سازمان زمین‌شناسی کشور)

روش مطالعه

با استفاده از رابطه خطای واکنش، مقادیر خطای داده‌های آزمایشگاهی را مورد بررسی قرار داد. خطای واکنش از رابطه (۱) محاسبه شده است:

$$R.e = \frac{\sum \text{Cation} - \sum \text{Anion}}{\sum \text{Cation} + \sum \text{Anion}} \times 100 \quad (1)$$

مقدار قابل قبول خطای واکنش برای داده‌های شیمیایی، کمتر از پنج درصد است (Mazor, 1997). در مطالعه هیدروشیمی نمونه‌های آب برداشت شده حداکثر خطای واکنش حدود چهار درصد محاسبه شده است. اندیس اشباع هر یک از نمونه‌های آب نسبت به کانی‌ها کلسیت، دولومیت و ژیپس با استفاده از نرم‌افزار PHREEQC محاسبه شده است. اگر مقدار اندیس اشباع نمونه آبی کمتر از صفر باشد آب نسبت به کانی مورد نظر تحت اشباع است، در صورتی که برابر با صفر باشد کانی و آب در حال تعادل می‌باشند. در صورتی که مقدار اندیس اشباع بیش از صفر باشد آب نسبت به کانی مورد نظر فوق اشباع است.

بحث

آبخوان کارستی شمال خراسان شمالی از طریق پنج چشمه مهم تخلیه می‌شود که منطقه تغذیه این چشمه‌ها دارای خصوصیات متفاوتی می‌باشد. چشمه ارناوه با ارتفاع حدود ۸۱۰ متر به‌عنوان کم ارتفاع‌ترین چشمه که دارای بالاترین هدایت الکتریکی (۷۸۰ تا ۸۰۰ میکروموس بر سانتی‌متر) در محدوده این آبخوان است. میزان دبی آن از ۳۷۰ لیتر بر ثانیه در تابستان تا ۵۵۰ لیتر بر ثانیه در زمستان متغیر می‌باشد که با این میزان دبی به‌عنوان مهم‌ترین منبع تغذیه سد شیرین دره می‌باشد. تغییرات دمایی آن از ۲۰ تا ۲۴ درجه سانتی‌گراد است که نسبت به دیگر چشمه‌های مورد مطالعه، گرم‌تر می‌باشد. این چشمه از نوع کنتاکی بوده و در حوضه آبگیر آن عمدتاً پوشیده از پوشش خاک بسیار حاصل از سازند سرچشمه می‌باشد. عمده بارش‌ها در حوضه آبگیر چشمه ارناوه به شکل باران است که ترکیب هیدروشیمیایی بارش‌های این منطقه به دلیل ارتفاع و رطوبت کم و تبخیر بالا نیز دارای مقادیر بالاتری می‌باشند. چشمه رزقانه با هدایت الکتریکی ۶۵۰ تا ۶۸۰ میکروموس بر سانتی‌متر و ارتفاع ۱۳۰۰ متر دارای دبی حدود ۲۰۰ لیتر

در منطقه مورد مطالعه تعداد پنج چشمه کارستی ارناوه، رزقانه، قردانلو، سرانی و اسطرخی به‌عنوان معرف انتخاب شدند. همچنین جهت بررسی تغییرات مکانی و زمانی هدایت الکتریکی بارش در محدوده چشمه‌ها، از سه ایستگاه بارش (قلعه بربر، نامانلو و اسطرخی) استفاده شده است (شکل ۱). ایستگاه قلعه بربر با ارتفاع ۸۰۰ متر در نزدیکی چشمه‌های ارناوه و رزقانه، ایستگاه نامانلو با ارتفاع حدود ۱۸۰۰ متر در نزدیکی چشمه‌های سرانی و قوردانلو و ایستگاه باران‌سنجی اسطرخی با ارتفاع ۱۶۰۰ متر در نزدیکی چشمه اسطرخی واقع شده‌اند (شکل ۱). در یک دوره زمانی یک‌ساله از مهرماه ۱۳۹۵ تا مردادماه ۱۳۹۶ به‌صورت ماهانه نمونه‌برداری انجام شد. پارامترهای EC، T، pH و هم‌زمان با نمونه‌برداری و غلظت یون‌های عمده (Ca، Na، Mg، K، SO₄، HCO₃، CO₃، Cl) در آزمایشگاه هیدروشیمیایی دانشگاه صنعتی شاهرود و برای صحت‌سنجی در دانشگاه اترخت در کشور هلند با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی یونی اندازه‌گیری شده است.

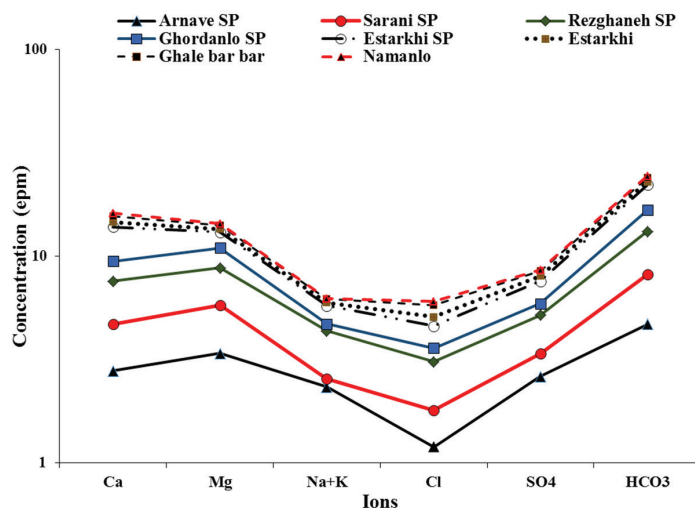
جهت جمع‌آوری آب باران از باران‌سنج موجود در ایستگاه‌ها استفاده شده است؛ به‌طوری‌که جهت نمونه‌برداری به‌صورت ماهانه در ابتدا حجم آب بارندگی موجود در باران‌سنج در هر واقعه بارش در طول یک ماه به درون ظرفی تخلیه شده و مقداری پارافین طبی جهت پوشش سطح آب درون ظرف و جلوگیری از تبخیر آن به درون آن ریخته شده است و در پایان هر ماه در هنگام نمونه‌گیری، در ابتدا روغن از ظرف جدا شده و سپس چندین نمونه جهت اهداف مختلف از آب باران به‌عنوان نماینده آن ماه گرفته شده است. همچنین نمونه‌برداری از برف تازه نیز به‌طور جداگانه در هر واقعه بارش برف، انجام شده است. بعد از انتقال نمونه‌ها به آزمایشگاه، نمونه‌ها طبق روش‌های استاندارد کیفی آب به دو روش تیتراسیون و با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی یونی آنالیز شده است. میزان یون بی‌کربنات نیز به روش حجم-سنجی (Titration) با اسید سولفوریک استاندارد ۰/۰۵ نرمال و شناساگر متیل اورنژ اندازه‌گیری شد. برای بررسی صحت نتایج داده‌های هیدروشیمیایی می‌توان

میزان تبخیر و رطوبت هوا بر روی مقادیر هدایت الکتریکی آب باران تأثیرگذار می‌باشند. میانگین هدایت الکتریکی از ۷۰ میکروموس بر سانتی‌متر در ایستگاه نامانلو تا ۱۰۰ و ۱۵۰ میکروموس بر سانتی‌متر به ترتیب در ایستگاه اسطرخی و قلعه بربر متغیر است که به دلیل قرار گرفتن ایستگاه قلعه بربر در ارتفاع کم با درصد رطوبت کمتر و تبخیر بالا، دارای بیشترین مقدار می‌باشد. با افزایش مقدار و فراوانی بارش‌ها و کاهش ذرات معلق و آلاینده‌ها، همچنین کاهش دمای هوا و در نتیجه میزان تبخیر، از میزان هدایت الکتریکی بارش‌ها کاسته می‌شود. به همین دلیل بارش‌های زمستانه دارای مقادیر هدایت الکتریکی کمتری هستند. علاوه بر آن منشأ بارش‌های تابستانه بیشتر از سمت اقیانوس هند و دریای مدیترانه بوده که پس از عبور از مناطق بیابانی ایران به این مناطق می‌رسند و حاوی مقادیر زیادی ذرات معلق هستند؛ در صورتی که بارش‌های زمستانه بیشتر از سمت دریای سیاه در شمال غربی، دریای خزر در شمال و سبیری در شمال شرق ایران منشأ می‌گیرند که جبهه هوا در طول مسیر خود آلاینده‌های کمتری را حمل می‌کند. به همین دلیل بارش‌های زمستانه و برف که عمده تغذیه چشمه‌ها را فراهم می‌کنند دارای مقادیر هدایت الکتریکی کمتری می‌باشند. مقادیر pH در ایستگاه‌ها تقریباً در حد خنثی است و بین ۶ تا ۸ متغیر می‌باشد. به‌طور کلی آب باران با حل کردن گازهای سولفور، نیتروژن و دی‌اکسید کربن موجود

بر ثانیه می‌باشد. دمای آب آن ۱۶ تا ۲۰ درجه سانتی‌گراد متغیر بوده و قسمت عمده لیتولوژی حوضه آبرگیر این چشمه از نوع آهکی است. سازند شیلی و مارنی سرچشمه در این منطقه نسبت به حوضه ارناره گسترش کمتری دارد؛ در نتیجه آبی کارست در این منطقه دارای ضخامت کمتری می‌باشد. چشمه سرانی با ارتفاع حدود ۱۶۰۰ متر و لیتولوژی غالب آهکی و آبی کارست اندک دارای مقادیر کمتری از هدایت الکتریکی (۲۵۰ میکروموس بر سانتی‌متر) می‌باشد و دبی آن از ۴۲ تا ۸۶ لیتر بر ثانیه، متغیر است. عمده بارش این منطقه به‌صورت برف و دمای آب آن حدود ۱۴ درجه سانتی‌گراد است که سردترین چشمه در این منطقه محسوب می‌شود. چشمه قوردانلو با ارتفاع حدود ۱۴۷۰ متر دارای کمترین مقدار دبی حدود ۱۸ لیتر بر ثانیه بوده است؛ در حالی که چشمه اسطرخی با تغییرات دبی از ۵۰ تا ۱۵۰ لیتر بر ثانیه، دارای بیشترین میزان نوسانات دبی می‌باشد. در ادامه به بررسی خصوصیات هیدروشیمیایی آب باران به‌عنوان مهم‌ترین منبع تغذیه‌کننده آب زیرزمینی پرداخته می‌شود و سپس علل تغییر کیفیت آب چشمه‌ها و رابطه بین بارش و آب چشمه‌های موجود بررسی می‌شود.

ترکیب هیدروشیمیایی بارش

عوامل بسیاری از جمله مقدار بارش، آلودگی و ذرات معلق در هوا، منشأ جبهه هوا، فاصله از دریا، ارتفاع منطقه،



شکل ۲. نمودار شولر نمونه‌های باران و چشمه‌های مورد مطالعه

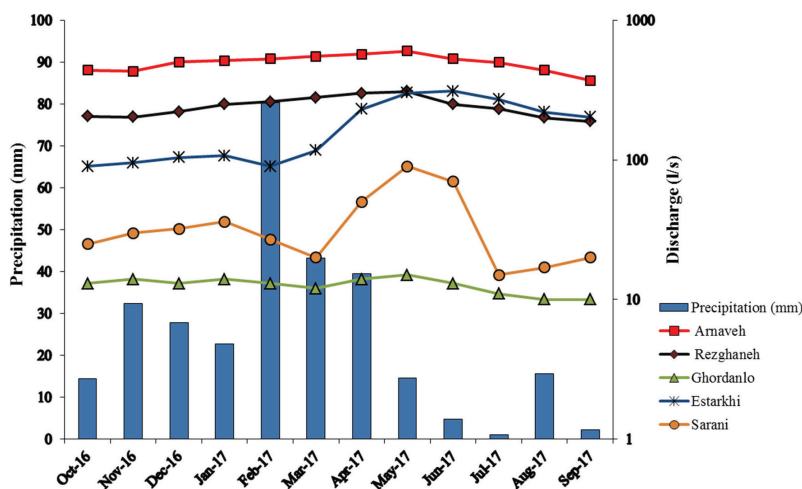
اوایل تابستان کاهش می‌یابد. دلیل تغییرات دبی این است که بارش‌های ماه‌های آذر و بهمن ماه اغلب به صورت برف می‌باشد و این برف‌ها در اواخر زمستان شروع به ذوب شدن می‌کنند و باعث افزایش تغذیه آبخوان می‌شوند. در فصل بهار آب ناشی از ذوب برف‌ها و به‌ویژه بارندگی‌های بهاره باعث افزایش بیشتر آبدهی چشمه می‌شوند، به طوری که دبی اوج چشمه در اوایل خرداد ماه رخ می‌دهد. با کاهش شدید بارندگی‌ها در اواخر بهار، تغذیه‌ای به آبخوان انجام نمی‌شود و دبی چشمه به‌طور قابل توجهی کاهش می‌یابد. چشمه اسطرخی نیز عمده تغذیه آن از طریق ذوب برف است و از اوایل اسفندماه افزایش پیدا می‌کند. ولی دبی آن با سرعت کمتری نسبت به چشمه سرانی کاهش می‌یابد که ناشی از گسترده‌تر بودن حوضه آبرگیر آن و درجه توسعه کارستی کمتر چشمه اسطرخی می‌باشد. علاوه بر این، به علت سرعت بالای جریان آب در آبخوان کارستی فرصت کمتری برای انحلال مواد وجود دارد و مقدار املاح محلول در آب کمتر و در نتیجه هدایت الکتریکی کاهش پیدا می‌کند. بنابراین حداقل فاصله زمانی سه ماهه بین تغییرات بارش با دبی چشمه‌ها مشاهده شده است.

ترکیب هیدروشیمیایی چشمه‌های کارستی توسعه یافته با سیستم مجرای و بدون پوشش خاک یا با حوضه آبرگیر کوچک، بیشتر تحت تاثیر ترکیب هیدروشیمیایی بارش قرار می‌گیرند. بخش عمده تغذیه چشمه‌ها در اثر

در هوا، باعث کاهش pH و تولید باران‌های اسیدی می‌شود (Mehta, 2010). این باران‌های اسیدی در خیلی از مناطق آهکی باعث انحلال کربنات‌ها و در نتیجه توسعه کارستی می‌شوند. بارش‌های منطقه مورد مطالعه بیشتر قلیایی بوده و همچنین افزایش مقادیر غلظت کاتیون‌ها در آب باران باعث خنثی‌سازی آن و افزایش pH شده است که کاتیون‌ها در این مناطق به صورت گردوغبار وارد آب باران شده‌اند. (شکل ۲) روند تغییرات یون‌های اصلی در سه ایستگاه باران‌سنجی و چشمه‌ها را نشان می‌دهد. بیکربنات و کلسیم یون‌های غالب نمونه‌های باران می‌باشد و بعد از آن میزان سولفات و منیزیم غالب است و دارای رخساره هیدروشیمیایی بیکربنات-کلسیک (منیزیک) می‌باشند. در چشمه‌ها به دلیل انحلال کانی‌های منیزیم‌دار، یون منیزیم اندکی بالاتر یا مساوی کلسیم می‌باشد. در تمامی نمونه‌های مربوط به آب چشمه‌ها و باران، روند تغییرات تقریباً یکسان است که نشانگر منشأ یکسان آنها می‌باشد.

خصوصیات فیزیکوشیمیایی چشمه‌های کارستی مورد مطالعه

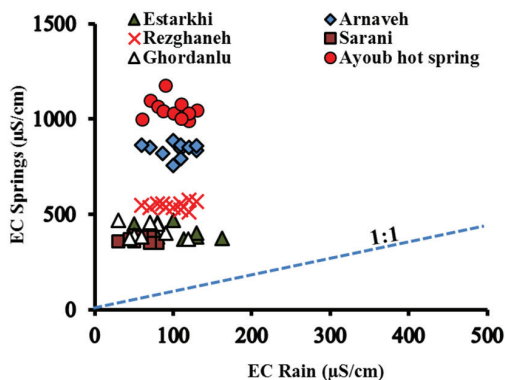
دبی اکثر چشمه‌های کارستی مورد مطالعه، تغییرات چندانی در طول دوره زمانی یک‌ساله نشان نمی‌دهند، به جز چشمه‌های سرانی و اسطرخی که تغییرات اندکی را نشان می‌دهد (شکل ۳). دبی چشمه سرانی در اوایل اسفند افزایش می‌یابد و در اوایل خردادماه به اوج خود می‌رسد و مجدداً در



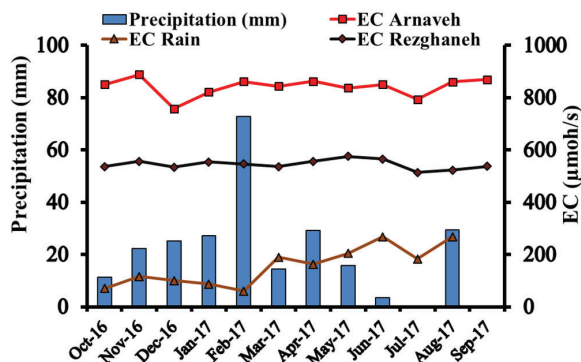
شکل ۳. تغییرات زمانی دبی در برابر میزان بارش

در ابتدا از سیستم خارج شده و آب جدید با املاح کمتر به تدریج تخلیه می‌شود که اثر آن بعد از بارندگی در شیمی آب چشمه ظاهر می‌شود. چشمه قوردانلو نیز با کاهش میزان هدایت الکتریکی بارش میزان هدایت الکتریکی آن اندکی کاهش می‌یابد که می‌تواند به دلیل حوضه آبرگیر کوچک آن باشد (شکل ۶). میزان هدایت الکتریکی چشمه اسطرخی نسبت به بقیه چشمه‌ها دارای نوسانات بیشتری می‌باشد و در طی ماه‌های بارشی که میزان هدایت الکتریکی بارش‌ها کمتر بوده این چشمه دارای بیشترین هدایت الکتریکی بوده که با روند تقریباً ثابتی تا پایان دوره تغذیه ادامه دارد که اینک به مربوط به تخلیه مجاری ریز با سیستم غالب افشان و سرعت جریان کمتر در این مجاری است. وقوع بارندگی‌های بعدی موجب شده تا منحنی با شیب کم حالت ثابت به خود گرفته و تداخل بین تخلیه مجاری بزرگ مربوط به بارندگی جدید با مجاری ریز بارندگی قبلی، پاسخ هیدرولیکی و شیمیایی چشمه را تحت تاثیر قرار داده و آن را تعدیل کند (شکل ۷). نتایج آنالیز شیمیایی نمونه‌های باران به صورت ماهانه،

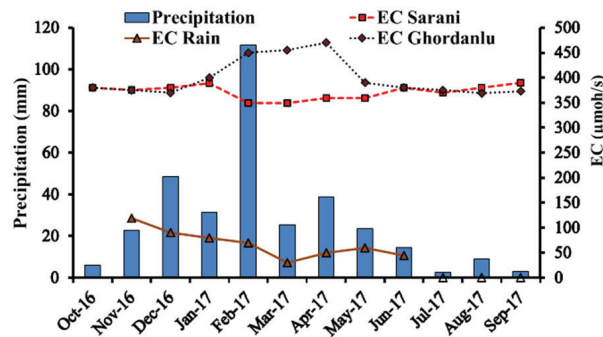
بارش‌های زمستانه است که دارای مقادیر هدایت الکتریکی کمتری می‌باشند. شکل (۴) ارتباط بین هدایت الکتریکی بارش و چشمه‌ها را نشان می‌دهد. ترکیب هیدروشیمیایی چشمه‌های سرانی و قوردانلو و اسطرخی که در ارتفاع بالاتری قرار دارند و عمده تغذیه آن‌ها از طریق برف صورت می‌گیرد، بیشتر تحت تاثیر ترکیب هیدروشیمیایی بارش‌ها می‌باشند؛ در صورتی که چشمه‌های ارناوه و رزقانه با توجه به یکسان بودن ترکیب بارش در این منطقه، دارای هدایت الکتریکی بالاتری می‌باشند که به دلیل وجود پوشش خاک در حوضه آبرگیر این چشمه بوده است. همچنین به دلیل سیستم غالب جریان افشان در چشمه‌های ارناوه و رزقانه، تغییرات محسوسی در مقادیر هدایت الکتریکی آن‌ها در برابر بارش مشاهده نمی‌شود (شکل ۵). افزایش مقدار هدایت الکتریکی چشمه سرانی با کاهش میزان هدایت الکتریکی بارش می‌تواند به علت این باشد که در این دوره، آب ناشی از بارندگی پالس فشاری بر سیستم اعمال می‌کند و آبی که در سیستم قبلاً وجود داشته و زمان ماندگاری بیشتری دارد



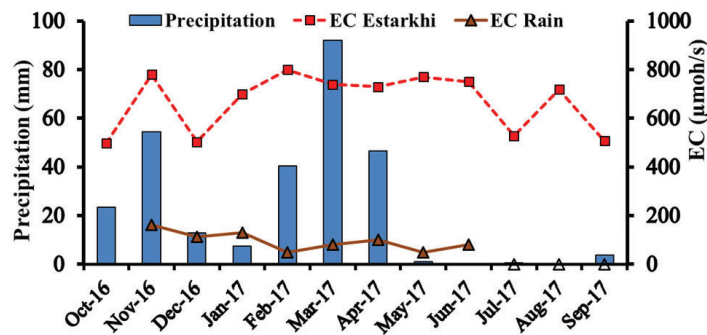
شکل ۴. رابطه هدایت الکتریکی بارش در برابر چشمه‌ها



شکل ۵. مقایسه روند تغییرات مقدار EC بارش ایستگاه قلعه بربر و چشمه‌های ارناوه و رزقانه



شکل ۶. مقایسه روند تغییرات مقدار EC و بارش ایستگاه نامانلو و چشمه‌های سرانی و قوردانلو

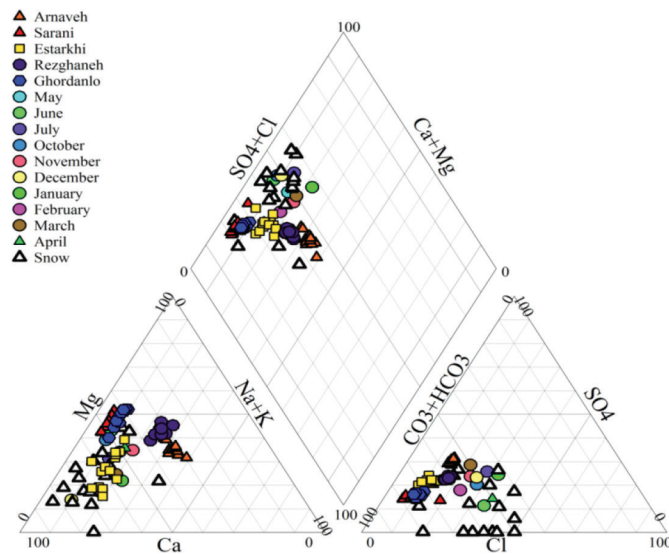


شکل ۷. مقایسه روند تغییرات مقدار EC بارش ایستگاه اسطرخی و چشمه اسطرخی

منشا کربناته (سازند تیرگان) می‌باشد، ولی داده‌ها روند انحلال بیشتر منیزیم را نشان می‌دهند که ناشی از انحلال دولومیت و کانی‌های منیزیم دار مانند سیلیکات‌ها می‌باشد. در چشمه‌های ارناوه و رزقانه، میزان غلظت یون‌های سدیم و پتاسیم نیز به دلیل وجود پوشش خاک در حوضه آبرگیر این چشمه‌ها و انحلال کانی‌های رسی افزایش یافته است. به‌طور کلی میزان بیکربنات‌ها و همچنین منیزیم در چشمه‌ها نسبت به بارش‌ها افزایش پیدا کرده است. در لوزی نمودار پایپر نیز داده‌های بارش و برف کمی بالاتر از داده‌های چشمه‌ها قرار گرفته‌اند. این نشان می‌دهد که منشایون‌ها در نمونه‌های آب چشمه‌ها دارای عامل دیگری علاوه بر باران و برف می‌باشد. با توجه به روند داده‌ها و همچنین زمین‌شناسی منطقه می‌توان لیتولوژی را به‌عنوان یکی از موثرترین عامل‌ها در تغییر ترکیب هیدروشیمیایی چشمه‌ها بخصوص ارناوه و رزقانه با سیستم جریان افشان در نظر گرفت. با توجه به موقعیت نمونه‌های برف تا حدودی در محل چشمه‌های اسطرخی، قوردانلو و سرانی می‌توان به تاثیر بیشتر ترکیب باران و برف در ترکیب هیدروشیمیایی این چشمه‌ها نسبت به دیگر منابع اشاره کرد.

نمونه‌های گرفته شده از برف در زمان و مکان‌های مختلف و نمونه‌های چشمه‌های کارستی بر روی نمودار پایپر جهت تعیین تیپ غالب، رخساره‌های هیدروشیمیایی و تعیین ارتباط و اختلاط بین بارش با چشمه‌ها، ترسیم شده است (شکل ۸).

در حالت کلی نشان می‌دهد که در همه نمونه‌ها میزان عناصر قلیایی خاکی (کلسیم و منیزیم) بیشتر از قلیایی، اسیدهای ضعیف (بیکربنات) بیشتر از اسیدهای قوی (سولفات و کلر) است. آب باران و برف غالباً دارای رخساره $Ca-HCO_3$ و $Ca-SO_4-Cl$ می‌باشند. داده‌های بارش و برف دارای پراکندگی در زون‌های کاتیونی و آنیونی در نمودار پایپر می‌باشند که این دلیل بر تفاوت زمانی رخداد بارش و همچنین رخداد تبخیر بخصوص در نمونه برف در مدت زمان آب شدن بر روی سطح زمین می‌باشد. بنابراین با توجه به اینکه هیدروشیمی بارش و برف در زمان‌های مختلف فرق می‌کند، غلظت یونی آب چشمه‌ها نیز تحت تاثیر این تغییرات قرار گرفته است. رخساره‌های غالب در این آبخوان کارستی، رخساره $Ca-Mg-HCO_3$ است که منطبق با انحلال سنگ

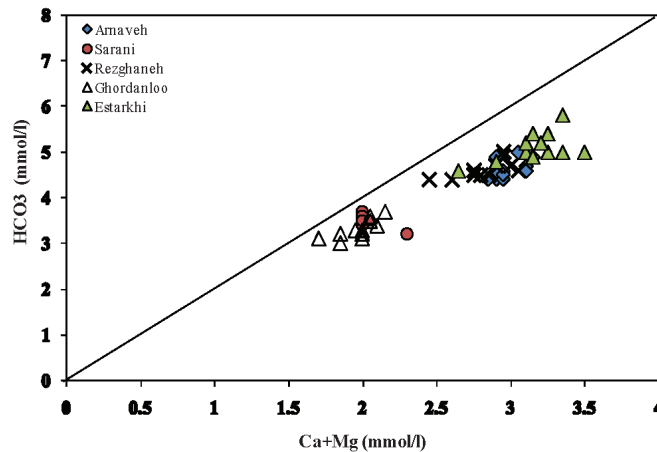


شکل ۸. نمودار پایپر نمونه‌های آب نزولات جوی (برف و باران) در ماه‌های مختلف و چشمه‌های کارستی

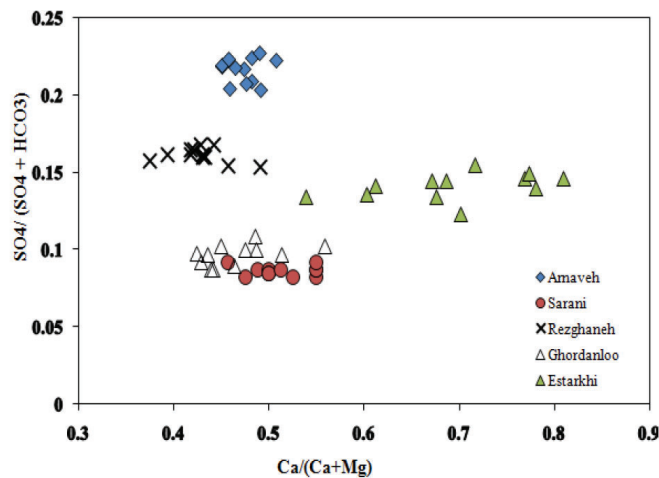
نمودارهای ترکیبی

یکسان بوده، درحالی‌که دیگر چشمه‌ها با گذشت زمان مقدار غلظت کربنات‌ها در آنها تغییر کرده است و دارای روند می‌باشند. در شکل (۱۰) نسبت $Ca/(Ca+Mg)$ در برابر $SO_4/(SO_4+HCO_3)$ نشان می‌دهد که نمونه‌هایی که نسبت $Ca/(Ca+Mg)$ در آنها کمتر از ۰/۵ باشد، انحلال سیلیکات‌ها (گلوکونیت، بیوتیت و آمفیبول) و کانی‌های رسی و شیلی در ترکیب شیمیایی آنها نیز نقش داشته است و اگر این نسبت به ۰/۵ و ۱ برسد به ترتیب نمایانگر انحلال دولومیت و کلسیت خالص می‌باشد. با توجه به شکل ۱۰، تقریباً تمامی منابع تحت تاثیر انحلال کلسیت قرار گرفته‌اند؛ درحالی‌که چشمه اسطرخی با گذشت زمان تحت تاثیر انحلال دولومیت بیشتر قرار گرفته است. نمونه‌های هر چشمه به‌طور جداگانه در زمان‌های مختلف دارای مقدار کلسیم و منیزیم متغیری می‌باشند، درحالی‌که نسبت $SO_4/(SO_4+HCO_3)$ در آنها ثابت مانده است؛ به عبارتی دیگر با افزایش نسبت $Ca/(Ca+Mg)$ نسبت $SO_4/(SO_4+HCO_3)$ تقریباً ثابت مانده است. این نشانگر این است که افزایش غلظت کربنات‌ها در برخی زمان‌ها دلیلی غیر از انحلال دارد و احتمالاً می‌تواند به دلیل رخداد پدیده‌ای همچون تبادل یونی با توجه به وجود کانی‌های رسی در حوضه آبخیز برخی چشمه‌ها، باشد.

شناخت فرآیندهای ژئوشیمیایی حاکم بر آبخوان نیاز به اطلاعات دقیقی در مورد مسیر جریان آب‌زیرزمینی، زمان ماندگاری آب در آبخوان، نواحی تغذیه و خصوصیات کانی‌شناسی سنگ‌ها دارد (Scanlon, 2000; Tallini et al., 1989). فرآیندهای موثر بر تکامل ژئوشیمیایی شامل انحلال (سنگ‌های کربناته، کانی‌های رسی، سیلیکات‌ها و ژپس) و تبادل کاتیونی می‌باشد. با توجه به شکل (۹)، بین تغییرات غلظت بیکربنات و مجموع کلسیم-منیزیم همبستگی خوبی وجود دارد که نشان می‌دهد عامل اصلی کنترل‌کننده مقدار این پارامترها با توجه به زمین‌شناسی منطقه، انحلال سنگ کربناتی سازند تیرگان است، اما مقدار غلظت کلسیم و منیزیم بیشتر از بیکربنات می‌باشد و در زیر خط انحلال قرار گرفته‌اند که این نشانگر وجود منشا دیگری علاوه بر انحلال کربنات‌ها برای این دویون است. با توجه به شکل ۹، چشمه‌های سرانی و قردانلو دارای مقادیر کلسیم و منیزیم کمتری نسبت به دیگر چشمه‌ها می‌باشند که می‌تواند به دلیل توسعه کارست بیشتر و انحلال کمتر کربنات‌ها در طول مسیر و همچنین تحت تاثیر تغذیه بیشتر از برف در حوضه آبخیز خود باشند. همچنین با توجه به این شکل، داده‌های چشمه سرانی در زمان‌های مختلف تقریباً دارای مقادیر کلسیم و منیزیم



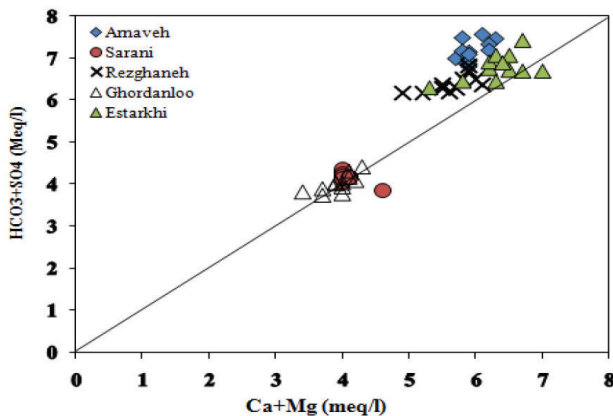
شکل ۹. نمودار HCO_3^- در برابر $(\text{Ca}+\text{Mg})$ چشمه‌ها



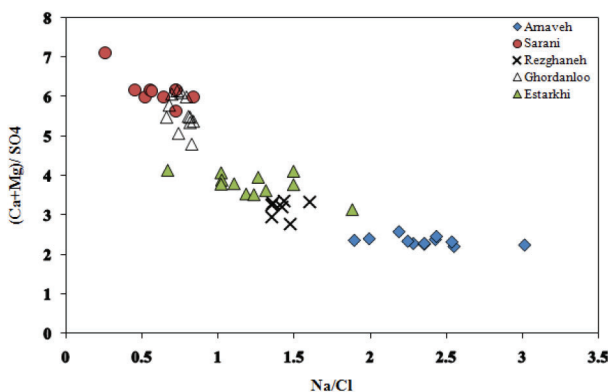
شکل ۱۰. نسبت $\text{Ca}/(\text{Ca}+\text{Mg})$ در برابر $\text{SO}_4/(\text{SO}_4+\text{HCO}_3)$ چشمه‌ها

بالای خط فرایند دیگری نیز باعث کاهش غلظت کلسیم و منیزیم شده است. یکی از فرایندهای محتمل، رخداد پدیده تبادل یونی مستقیم می‌باشد. به طوری که مقدار غلظت کلسیم و منیزیم به نسبت بی‌کربنات و سولفات حاصل از انحلال، کاهش یافته است. با توجه به وجود لایه‌های رسی و ماری در حوضه آبگیر این چشمه‌ها و همچنین زمان ماندگاری زیاد، احتمال رخداد این فرایند زیاد است. به طوری که یون سدیم از رس به داخل محیط محلول آزاد شده و کلسیم و منیزیم از محیط محلول خارج شده و جذب رس شده‌اند. در شکل (۱۲) نسبت بین $\text{Ca}+\text{Mg}/\text{SO}_4$ در مقابل نسبت Na/Cl ترسیم شده است. با توجه به این شکل نسبت $\text{Ca}+\text{Mg}/\text{SO}_4$ کاهش و به سمت یک میل کرده ولی نسبت Na/Cl افزایش یافته است، دلیل کاهش

جهت بررسی فرایند تبادل کاتیونی در چشمه‌های مورد مطالعه، از نمودار ترکیبی $(\text{HCO}_3^-+\text{SO}_4)$ در برابر $(\text{Ca}+\text{Mg})$ و نمودار $\text{Ca}+\text{Mg}/\text{SO}_4$ در مقابل نسبت Na/Cl استفاده شده است. شکل (۱۱)، نسبت $\text{Ca}+\text{Mg}$ در مقابل SO_4+HCO_3 چشمه‌های مورد مطالعه را نشان می‌دهد. خط یک به یک نشانگر انحلال کربنات‌ها و ژپس است. نمونه چشمه‌های قوردانلو و سرانی بر روی خط انحلال قرار گرفته و نشانگر این است که فرایند انحلال کربنات‌ها منشأ اصلی غلظت یون‌ها می‌باشد. اما دیگر نمونه‌ها بخصوص در چشمه‌های اسطرخی، رزقانه و ارناره از خط انحلال کمی انحراف نشان داده و بالاتر از خط قرار گرفته‌اند. در این نمونه‌ها، غلظت بی‌کربنات و سولفات بیشتر از حد رخداد فرایند انحلال به تنهایی می‌باشد. بنابراین در نمونه‌های واقع در این زون



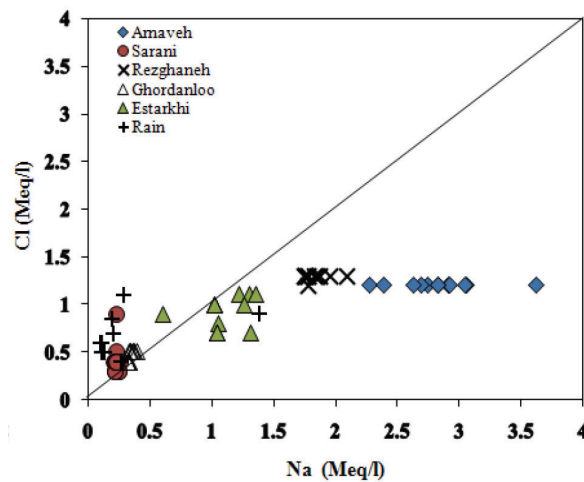
شکل ۱۱. نمودار $\text{SO}_4 + \text{HCO}_3$ در برابر $\text{Ca}+\text{Mg}$ چشمه‌ها



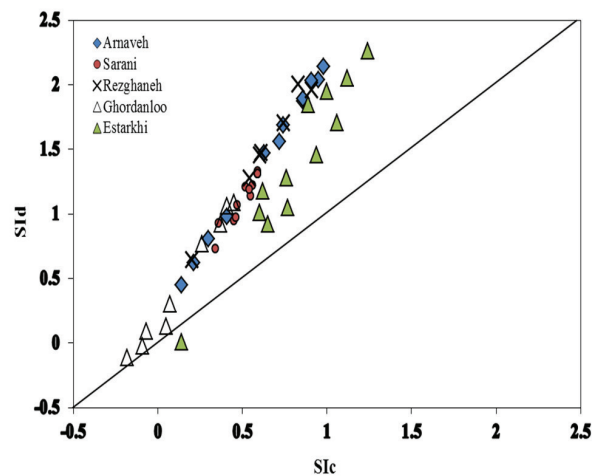
شکل ۱۲. نمودار Na/Cl در برابر $(\text{Ca}+\text{Mg})/\text{SO}_4$ چشمه‌ها

توسعه بیشتر کارست در حوضه آبگیر آنها می‌باشد. بر اساس نمودار Sic-Sid (شکل ۱۴) می‌توان بیان کرد که تمام چشمه‌ها نسبت به کلسیت و دولومیت در حالت اشباع و فوق اشباع قرار دارند. تعدادی از چشمه‌ها نسبت به کلسیت و دولومیت به حد فوق اشباع رسیده‌اند به طوری که مقداری رسوب‌گذاری کلسیت و دولومیت در دهانه چشمه‌ها مشاهده شده است. در حالت کلی چنین وضعیتی نشان از زمان ماندگاری طولانی آب در سیستم است که امکان واکنش با سیستم را فراهم کرده است. نمونه‌هایی که در محدوده تعادل هستند بیانگر آن می‌باشند که تعادل کانی کربناته توانسته است غلظت کلسیم، منیزیم و بی‌کربنات آب را در سیستم آبخوان کنترل نماید. همچنین علت بالا بودن شاخص اشباع دولومیت نسبت به شاخص اشباع کلسیت می‌توان به دلیل وجود کانی‌های دولومیت و کلسیت منیزیم‌دار باشد (Hem, 1970).

$\text{Ca}+\text{Mg}/\text{SO}_4$ و افزایش نسبت Na/Cl دلیل بر وجود تبادل Ca با Na بوده است و یون سدیم در آب زیادتر شده و در نتیجه باعث افزایش نسبت نیز شده است. این فرایند بیشتر در چشمه‌های ارناره، زرقانه و اسطرخی رخ داده است. بر اساس شکل (۱۳)، نمونه چشمه‌های زرقانه و ارناره از خط انحلال نمک فاصله گرفته‌اند و میزان سدیم بیشتر از مقدار کلر شده است. به طوری که با افزایش سدیم، غلظت کلر در نمونه‌ها ثابت مانده است. میزان سدیم اضافی می‌تواند در اثر انحلال کانی‌های سیلیکاته، رسی و گلوکونیت در طی فرایندهای مختلف بخصوص تبادل یونی، باشد (Hem, 1970; Todd and Mays, 2005). میزان سدیم و کلر چشمه‌های قوردانلو، سرانی و تا حدودی اسطرخی، مشابه آب باران می‌باشد؛ به طوری که آب باران با سرعت بیشتر و عدم واکنش با محیط به خروجی چشمه‌ها رسیده است و این به دلیل کم یا نبود پوشش خاک و همچنین



شکل ۱۳. نمودار Na در برابر Cl چشمه‌های مورد مطالعه



شکل ۱۴. نمودار SIc در برابر SId چشمه‌های مورد مطالعه

نتیجه‌گیری

کاهش دمای هوا و در نتیجه میزان تبخیر، از میزان هدایت الکتریکی بارش‌ها کاسته می‌شود. به همین دلیل بارش‌های زمستانه دارای مقادیر هدایت الکتریکی کمتری هستند. وجود پوشش خاک در حوضه آبرگیر این چشمه‌ها، انحلال کانی‌های رسی و سیستم جریان افشان در آن‌ها باعث تغییر مقدار هدایت الکتریکی و هیدروشیمی چشمه‌ها نسبت به بارش شده است. تغییرات ماهانه دبی در برخی از چشمه‌های مورد مطالعه می‌تواند به دلیل وجود توسعه کارست بیشتر و جریان مجرای غالب باشد. تمام چشمه‌ها نسبت به کلسیت و دولومیت در حالت اشباع و فوق اشباع قرار دارند که نشان‌دهنده زمان ماندگاری طولانی آب در سیستم کارستی

در این مطالعه، تاثیر ترکیب شیمیایی بارش، لیتولوژی و فرایندهای یونی بر ترکیب هیدروشیمیایی چشمه‌های کارستی شمال خراسان شمالی بررسی شده است. بارش‌های منطقه مورد مطالعه به‌عنوان مهم‌ترین ورودی محلول به آب زیرزمینی بوده که این ترکیب توسط فرایندهایی همچون انحلال در طول جریان آب زیرزمینی تغییر یافته، به‌طوری‌که از رخساره بیکربناته-کلسیک و سولفات-کلسیک در بارش به بیکربناته-کلسیک منیزیک در آبخوان کارستی مورد مطالعه تغییر کرده است. با بررسی تغییرات ماهانه خصوصیات فیزیکی شیمیایی می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش مقدار و فراوانی بارش‌ها و کاهش ذرات معلق و آلاینده‌ها، همچنین

- Ashjari, J. and Raeisi, E., 2006. Influences of anticlinal structure on regional flow, Zagros, Iran. *Journal of Cave and Karst Studies*, 68, 3, 118-129.

- Bagheri, R., 2007. Leakage potential in Seymarreh dam site. MSC thesis, Shiraz, Shiraz University, Iran. 10

- Bagheri, R., Raeisi, E., Zare, M. and Mohammadi, Z., 2008. Leakage potential in Seymareh dam site. The 26th Symposium on Geosciences, Tehran, 17-19.

- Bagheri, R., Raeisi, E., Zare, M., Mohammadi, Z. and Bahadori, F., 2007. The source of karstic springs in east part of Ravandi Anticline using 2H-18O, hydrochemistry, and water budget, Proceeding of 11th Symposium of Geology Society of Iran; Mashhad, 4-6.

- Ford, D. and Williams, P., 2007. *Karst Geomorphology and Hydrogeology*, 2nd ed. England, John Wiley and Sons, Ltd, 576.

- Hatipoglu-Bagci, Z. and Sazan, M.S., 2014. Characteristics of karst springs in Aydıncık (Mersin, Turkey), based on recession curves and hydrochemical and isotopic parameters, *Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology*, 47, 89-99.

- Hem, J.D., 1970. Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water, New York, United State Geological Survey.

- Hounslow, A.W., 1995. *Water Quality Data Analysis and Interpretation*. CRC Press LLC, Lewis Publishers, Boca Raton, 397.

- Jin, K., Rao, W., Tan, H., Song, Y., Yong, B., Zheng, F., Chen, T. and Han, L., 2018. H-O isotopic and chemical characteristics of a precipitation-lake water-groundwater system in a desert area, *Hydrology Journal*, 559, 848-860.

بوده و امکان واکنش با سیستم را داشته است. بنابراین، با استفاده از داده‌های سری زمانی خصوصیات کمی و کیفی چشمه‌ها و بارش با هزینه‌ی بسیار کمی می‌توان در رابطه با خصوصیات آبخوان کارستی اظهار نظر کرد. بررسی تغییرات مکانی و زمانی هیدروژئوشیمیایی چشمه‌ها و بارش به‌طور هم‌زمان می‌تواند در درک بهتر فرآیندهای ژئوشیمیایی و ارتباط آب‌های زیرزمینی با بارش و درجه کارستی شدن بکار روند. بنابراین خصوصیات متفاوتی از جمله خصوصیات هیدروشیمیایی و فیزیکی بارش، زمین‌شناسی، اندازه حوضه آبیگیر، ضخامت آبی کارست، ارتفاع، درجه کارستی شدن و نوع بارش (برف یا باران) بر روی هیدروشیمی چشمه‌ها و منابع آب زیرزمینی موثر می‌باشند. با توجه سیستم پیچیده در مخازن کارستی، استفاده از چندین روش به‌طور هم‌زمان برای کاهش عدم قطعیت در نتایج به دست آمده کارساز می‌باشد. نتایج این مطالعه و همچنین انجام این‌گونه روش مطالعه برای سایر مناطق می‌تواند بسیار مفید واقع شده و توصیه می‌شود.

سپاسگزاری

از شرکت آب منطقه‌ای خراسان شمالی به خاطر همکاری در برداشت نمونه‌ها و همچنین از دانشگاه صنعتی شاهرود به دلیل فراهم کردن امکانات لازم در طول این تحقیق تشکر و قدردانی می‌شود.

منابع

- زارع، م.، رئیسی، ع. و کرم پور، ف.، ۱۳۷۸. مطالعه ویژگی‌های هیدروژئوشیمیایی منابع آب در سازندهای سخت شیرکوه یزد. فشرده مقالات سومین همایش انجمن علمی زمین‌شناسی ایران، مرکز نشر دانشگاه شیراز، شیراز، ۳۰۷-۳۱۱.

- سازمان زمین‌شناسی کشور، نقشه‌های ۱/۱۰۰۰۰۰ مانه، شیروان، گلوم، بجنورد و ۱/۲۵۰۰۰۰ بجنورد.

- Aquilina, L., Ladouche, B. and Doerfliger, N., 2005. Recharge processes in karstic systems investigated through the correlation of chemical and isotopic composition of rain and spring waters. *Applied Geochemistry* 20, 2, 189-2206.

- Karami, G.H., 2011. Hydrogeological and hydrochemical assessment of karstic springs in Palangan and Zar Ab region report, Kurdistan, Kurdistan regional water authority, 100.
- Karimi, H., 2005. Hydrogeological investigation of Mogermoon and Sar-Asiab karstic springs, Proceeding of 9th Symposium of Geology Society of Iran, Tehran, 149-157.
- Karimi, H., Raeisi, E. and Bakalowicz, M., 2005. Characterising the main karst aquifers of the Alvand basin, northwest of Zagros. Iran. by a hydrogeochemical approach. Hydrogeology Journal, 790-796
- Krishnaraj, S., Murugesan, V., Vijayaraghavan, K., Sabarathinam, C., Paluchamy, A. and Ramachandran, M., 2011. Use of hydrochemistry and stable isotopes as tools for groundwater evolution and contamination investigations. Geosciences, 1,1, 16-25
- Kovacs, A., 2005. A quantitative method for the characterisation of karst aquifers based on spring hydrograph analysis, Journal of hydrology, 303,1-4, 152-160.
- Lastennet, R. and Mudry, J., 1997. Role of karstification and rainfall in the behavior of a heterogeneous karst system. Environmental Geology, 32 ,2, 114-123.
- Lopez-Chicano, M., Bouamama, M., Vallejos, A. and Pulido-Bosch, A., 2001. Factors which determine the hydrogeochemical behaviour of karstic springs. A case study from the Betic Cordilleras, Spain. Applied Geochemistry, 16, 1179-1192.
- Matthes, G., 1982. The Properties of Groundwater, Wiley and Sons, New York, 406.
- Mazor, E., 1997. Applied Chemical and Isotopic Groundwater Hydrology, second ed. Marcel Dekker, New York, NY, 413.
- Mehta, P., 2010. Science behind acid rain : analysis of its impact and advantage on life and heritage structures. South Asian Journal of Tourism and Heritage. 3, 2.
- Mirhasani, Gh., Bagheri, R. and Nik-Ghogh, Y., 2017. Hydrogeology of Karstic Springs in Kalaleh Region, Golestan Province. Eco-hydrology Journal, 5, 2, 387-397.
- Mohammadi, Z., Bagheri, R. and Jahan-shahi, R., 2010. Hydrogeochemistry and geothermometry of changal thermal springs, Zagros region, Iran. Geothermics, 39, 242-249.
- Mokrik, R. and Baublyte, A., 2005. Water geochemistry in the Sventojy-Arukula aquifer system Lithuania Journal of Geologija. 52, 55-64.
- Mustafa, O., Merkel, B. and Weise, S.M., 2015. Assessment of Hydrogeochemistry and Environmental Isotopes in Karst Springs of Makook Anticline, Kurdistan Region, Iraq, Hydrology Journal, 2, 48-68.
- Raeisi, E. and Karami, G., 1996. The governing factors of the physico-chemical characteristics of Sheshpir karst spring, Iran, Carbonates and Evaporates, 11,2, 162-169.
- Rosenthal, E., 1987. Chemical composition of rainfall and groundwater in recharge areas of the Bet Shean-Harod multiple aquifer system, Israel, Hydrology Journal, 89, 3-4, 329-364.
- Scanlon, B.R., 1989. Physical controls on chemical variability of groundwater in the Inner Bluegrass Karst Region of central Kentucky. Ground Water, 27: 639~46.52.
- Shivashankara, G.P., Sharmila, G.V. and Shruthi R., 2016. Interaction of precipitation and groundwater chemistry, Karnataka, India. International Journal of Environmental Science and

Development, 7, 8.

- Tallini, M.D., Ranall, M., Petitta, S. and Tersigini., 2000. Karst aquifer characterization using physico-chemical spring data , Gran Sasso, Central Italy, groundwater past achievement and future challenges Sililo, et al., (eds) Balkema, Rotterdam. 629-634.

- Todd, D.K. and Mays, L.W., 2005. Groundwater Hydrology. 3rd ed. New York, John Wiley, 535.

- White, W.B., 1998. Groundwater flow in karstic aquifers. In: Delleur JW, editor, The Handbook of-Groundwater Engineering. 2nd ed. Boca Raton, CRC Press, 1-47.