

مطالعه ایزوتوپ‌های پایدار کربن و اکسیژن در نهشته تراورتن مجدر در جنوب شرق اردبیل

علی لطفی بخش^(*)

۱. استادیار گروه زمین‌شناسی اقتصادی، دانشکده علوم دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۹/۱۵

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۱۱/۱۱

چکیده

کربنات‌های آب شیرین از نظر ویژگی‌های ژئوشیمیایی و ایزوتوپی با یکدیگر متفاوت هستند. مطالعه ایزوتوپ‌های پایدار کربن و اکسیژن یکی از مهم‌ترین ابزارهای مطالعاتی کربنات‌ها از جمله نهشته‌های تراورتن است. در گستره‌ی مجدر که بر روی کمربند زمین ساختی البرز غربی-آذربایجان قرار دارد، نهشته‌هایی از تراورتن به سن کواترن در واحدهای آتشفشانی آندزیت پورفیری به سن ائوسن قرار می‌گیرند. تراورتن‌ها بر اساس مطالعات کانی‌شناسی به‌طور کلی از آراگونیت تشکیل یافته‌اند. مقادیر میانگین ایزوتوپ‌های $\delta^{13}\text{C}$ و $\delta^{18}\text{O}$ در تراورتن‌های پهنه مورد مطالعه به ترتیب در محدوده $+6/47\%$ و $-8/77\%$ قرار داشته و نشان‌دهنده منشأ ترموژن تراورتن‌های گستره‌ی مجدر است. همچنین مقدار میانگین $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ معادل $-2/73\%$ محاسبه شده است و منشأ غیرآلی و درونزادی برای CO_2 پیشنهاد می‌کند. تصور می‌شود سیالات گرمایی غنی از CO_2 پس از چرخش درون واحد آهکی موجود در پهنه و واکنش با آن، یون بی‌کربنات کلسیم لازم برای تشکیل تراورتن را فراهم کرده‌اند. سپس این سیالات از طریق سیستم‌های گسلی موجود در ناحیه به بالا صعود کرده و در سطح نهشته‌های تراورتن را برجای گذاشته‌اند.

واژه‌های کلیدی: ایزوتوپ پایدار، تراورتن، ترموژن، مجدر.

مقدمه

(Zhu and Ditttrich, 2016; al., 2011) و نهشته شدن آن در سطح زمین می‌تواند ناشی از کاهش دما، کاهش فشار، آشفته‌گی جریان سیال و فعالیت‌های بیولوژیکی باشد (Pentecost, 2005; Brogi and Capezuoli, 2009). برای تفکیک و شناسایی کربنات‌های غیردریایی، از شاخصه‌های ژئوشیمیایی مختلفی می‌توان استفاده کرد. به‌طور مثال تراورتن‌ها نسبت به دیگر انواع کربنات‌های آب شیرین، دارای مقادیر بالایی از سولفور و عناصر کمیاب هستند و در نتیجه فعالیت و ورود محلول‌های گرمایی اولیه

تراورتن همراه با تופا و اسپلیوتم مهم‌ترین ته‌نشست‌های کربناتی قاره‌ای هستند و تشکیل آنها به وسیله عوامل مختلفی کنترل می‌شود. تراورتن به تمام رسوبات کربناتی غیر دریایی ایجاد شده در محل چشمه‌ها، رودخانه‌ها، دریاچه‌ها و غارها گفته می‌شود (Fouke et al., 2000) که در طی تشکیل آن سیالات کلسیم‌دار و غنی از CO_2 در شرایط سطحی و فشار کم قرار می‌گیرند (Jamtveit et al., 2006). تشکیل تراورتن به دلیل نسبت دادن آن به هر دو فرآیند زیستی و غیر زیستی همواره بحث‌برانگیز می‌باشد (Fouke et

* نویسنده مرتبط: lotfibaikhsh@gmail.com

آندزیت، آندزی بازالت، بازالت، آگومرا و توف، ضخیم‌ترین و وسیع‌ترین واحدهای سنگی ناحیه را تشکیل می‌دهند (شکل ۲). بافت این سنگ‌ها اغلب پورفیری تا مگاپورفیری هستند و در سطح آنها درشت‌بلورهای پلاژیوکلاز و پیروکسن در زمینه ریزبلور تا شیشه‌ای پراکنده‌اند. فعالیت آتشفشانی گسترده در ناحیه همراه با دیگر نواحی البرز غربی-آذربایجان نتیجه جنبش‌های کششی در طی ائوسن می‌باشد (امامی، ۱۳۷۹) که در نتیجه آن یک خط آتشفشانی به طول ۲۰۰ کیلومتر در امتداد گسل اردبیل-میانه به وجود آمده است (Lescuyer and Riou, 1976).

قدیمی‌ترین واحد سنگی ناحیه را آهک بیواسپاریتی و سیلیسی توده‌ای تا ضخیم لایه همراه با میان‌لایه‌های شیلی پیریت‌دار به سن کرتاسه در جنوب غرب گستره مورد مطالعه تشکیل داده است. فعالیت‌های گرمایی در گستره مجدر در داخل واحدهای آتشفشانی ائوسن به‌طور کامل آشکار و نمایان است و علاوه بر تشکیل مناطق دگرسانی هیپوژن و سوپرژن در ناحیه مورد مطالعه با کانه‌زایی مس نیز همراه می‌باشد. دگرسانی هیپوژن شامل دو پهنه پروپیلیتی و ژئولیتی است و از مجموعه کانی‌های کلینوکلر، کلسیت، آنکریت، منگنوکلسیت، مونتموریلونیت، استیلریت و کلینوپیتیلولیت تشکیل یافته است. دگرسانی سوپرژن نیز شامل نواحی رسی متشکل از کائولینیت، ایلیت، مونتموریلونیت، کوارتز و اکسید آهن است و با کانی‌سازی ثانویه مس شامل ملاکیت، آزوریت، بروکانتیت و مس طبیعی همراه است (Lotfi Bakhsh, 2018; Lotfi Bakhsh, 2019 a, b). همان‌طور که در شکل ۱ مشخص است در گستره مورد مطالعه دو توده تراورتن وجود دارد و به فاصله نزدیکی از یکدیگر و در دو سمت رودخانه مسگر چای قرار دارند.

روش مطالعه

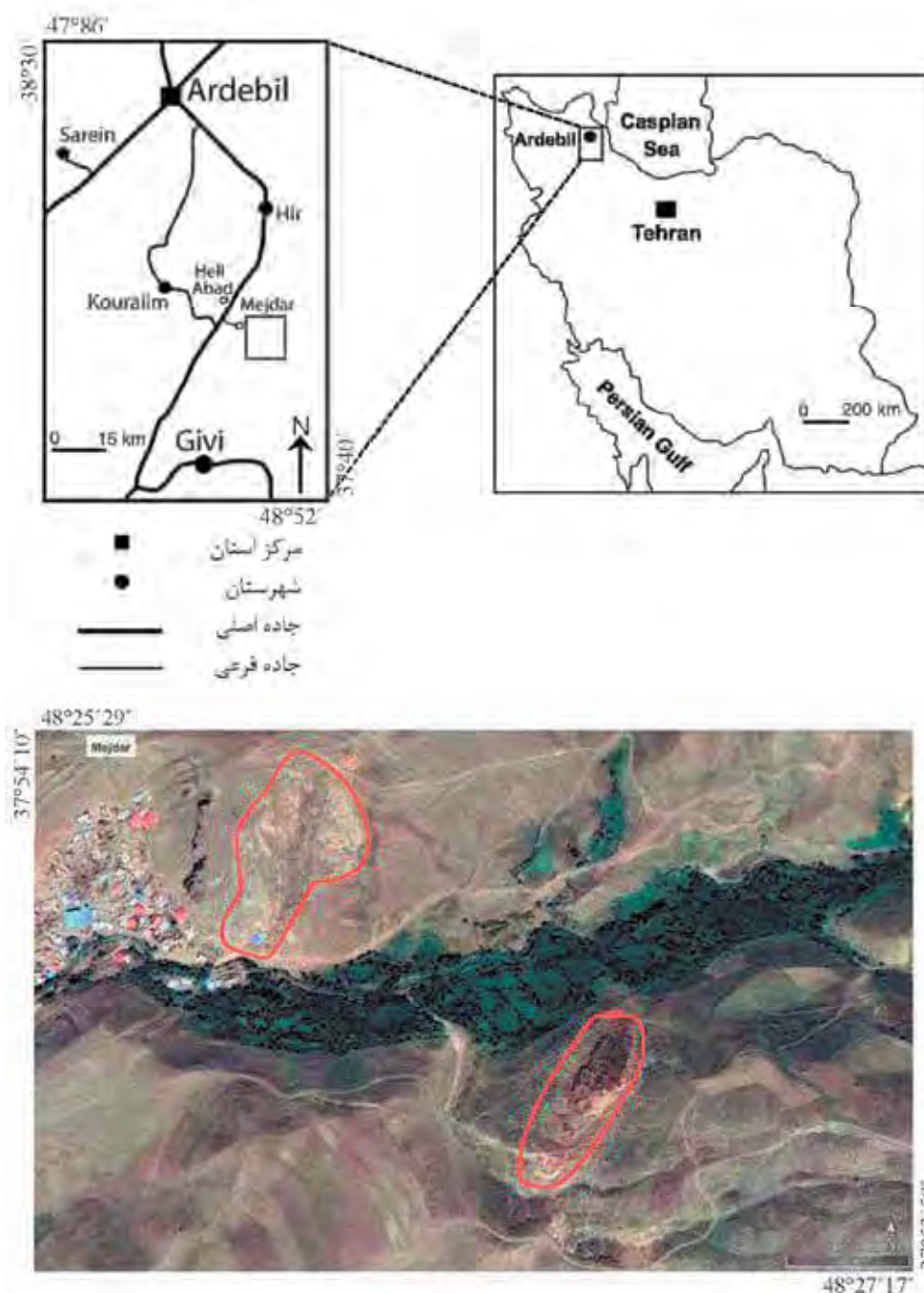
در طی پیمایش و بازدید میدانی از نهشته‌های تراورتن در مجموع تعداد ۲۱ نمونه به‌منظور مطالعات آزمایشگاهی برداشت شد. در مرحله نمونه‌برداری، سعی شد علاوه بر در نظر گرفتن پراکنش خوب نمونه‌ها، از سطوح ارتفاعی مختلف نیز نمونه‌برداری شود. پس از مطالعه مقاطع نازک تهیه شده از سنگ‌ها، تعداد ۱۰ نمونه (پنج نمونه از هر توده تراورتن)

ایجاد شده است. درحالی‌که توف نشانگر رسوبات متخلخل محیط آب سرد است و دارای مقادیر بالایی از قطعات گیاهی و جانوری است (Janssen et al., 1999). تراورتن که یک سنگ آهکی قاره‌ای رسوب کرده در اطراف چشمه‌های آبگرم موجود در مناطق آتشفشانی جوان و سیستم‌های زمین‌گرمایی است و بیشتر از کلسیت و آراگونیت تشکیل شده است (Pentecost, 2005). نهشت تراورتن در اثر تجزیه بی‌کربنات کلسیم و خروج گاز CO_2 صورت می‌گیرد و جوشش آب در چشمه‌های تراورتن‌ساز نیز به دلیل خروج این گاز است. به‌طور کلی صحبت در مورد شرایط تشکیل و خصوصیات تراورتن و سایر کربنات‌های آب شیرین از اواخر قرن نوزدهم آغاز شده است. اما مطالعه در مورد خصوصیات ژئوشیمیایی و ایزوتوپی و همچنین مطالعه آب و هوای دیرینه، مربوط به چند دهه گذشته است (Kele et al., 2011). با وجود پژوهش‌های روزافزون در مورد نهشته‌های تراورتن در جهان، مطالعات علمی بر روی ذخایر عظیم تراورتن در ایران اندک است. ایران با داشتن ذخایر و معادن کوچک و بزرگ تراورتن، یکی از کشورهای دارای پتانسیل اقتصادی سنگ‌های تراورتن و به‌عنوان یکی از بزرگ‌ترین صادرکنندگان تراورتن در جهان محسوب می‌شود. این سنگ‌ها در برخی نقاط همچون شهرستان محلات و آذرشهر (تقی‌پور، ۱۳۹۲ و ۱۳۹۸) شهرت جهانی داشته و خصوصیات منحصر به فردی دارند. هدف از این مقاله، بررسی نحوه تشکیل و منشأ تراورتن مجدر با استفاده از داده‌های ایزوتوپ پایدار کربن و اکسیژن است.

جایگاه زمین‌شناسی ناحیه

از نظر جغرافیایی گستره مورد مطالعه در استان اردبیل و در ۵۵ کیلومتری جنوب شرق اردبیل در مسیر ارتباطی اردبیل به خلخال در مجاورت روستای مجدر قرار دارد (شکل ۱).

این گستره بر اساس تقسیم‌بندی واحدهای ساختمانی ایران (آقاناتی، ۱۳۸۳) در روی پهنه البرز غربی-آذربایجان و همچنین بر طبق نقشه زیر تقسیمات اصلی تکتونیکی ایران (Stocklin, 1977) در پهنه آتشفشانی ترشیر-کواترن واقع می‌شود. واحدهای آتشفشانی ائوسن متشکل از



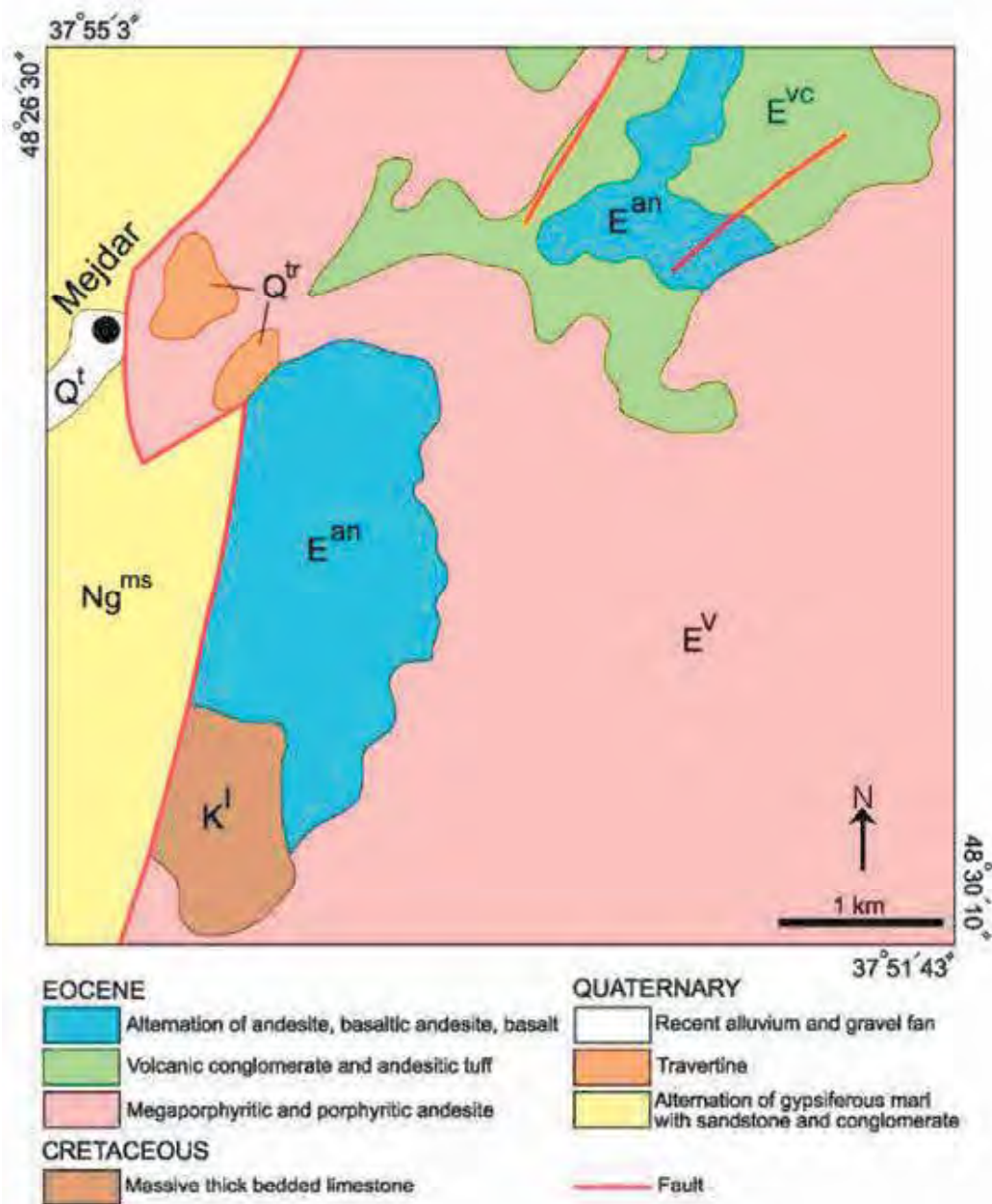
شکل ۱. موقعیت منطقه مورد مطالعه و راه‌های ارتباطی آن و تصویر هوایی از روستای مجدر و نهشته‌های تراورتن مجاور آن

در هزار برای $\delta^{18}\text{O}$ است. نتایج نمونه‌ها طبق رابطه ۱ نسبت به استاندارد مرجع سنجدیده شده و برحسب در هزار (% δ) بیان شده‌اند:
 رابطه ۱.

$$\delta^{13}\text{C} = \left[\frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{Sample}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{Standard}}} - 1 \right] (1000)$$
 برای $\delta^{13}\text{C}$ استاندارد مرجع^۱ VPDB است و برای $\delta^{18}\text{O}$

1. Vienna Pee Dee Belemnite (VPDB)

برای مطالعه ایزوتوپ پایدار کربن و اکسیژن انتخاب شدند. نمونه‌ها پس از پودر شدن به دانشگاه فلورانس در ایتالیا ارسال شدند. نمونه‌ها تحت تأثیر اسید فسفریک در دمای بالای ۲۵ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند تا گاز CO_2 متصاعد شده از هر نمونه توسط دستگاه طیف‌سنج جرمی اندازه‌گیری شود. اندازه‌گیری با استفاده از دستگاه Finnigan MAT-۲۵۰ صورت گرفت و دقت آن ۰/۰۵ در هزار برای $\delta^{13}\text{C}$ و ۰/۱



شکل ۲. نقشه زمین‌شناسی محدوده مجدر (با تغییرات از حاجی‌علیلو و رضایی، ۱۳۸۰)

نتایج تجزیه ایزوتوپ‌های پایدار کربن و اکسیژن نمونه‌ها از دو توده تراورتن در گستره مجدر در جدول ۱ ارائه شده است. نمونه‌های A و B به ترتیب متعلق به تراورتن شمالی و جنوبی هستند.^۱

استاندار مرجع علاوه بر VPDB استاندارد SMOW می‌باشد (آدابی، ۱۳۹۰) که در رابطه ۱ به جای $^{13}C/^{12}C$ مقادیر $^{18}O/^{16}O$ جایگزین می‌شود. مقادیر $\delta^{18}O$ بر مبنای استاندارد SMOW طبق رابطه ۲ (Pentecost, 2005) محاسبه شده و برحسب در هزار بیان شده‌اند: رابطه ۲.

$$\delta^{18}O(SMOW) = 1.0309 \delta^{18}O(VPDB) + 30.92$$

1. Standard Mean oceanic Water (SMOW)

جدول ۱. نتایج تجزیه ایزوتوپ‌های پایدار کربن و اکسیژن نمونه‌ها از دو توده تراورتن مجدر

نمونه	$\delta^{13}\text{C}(\text{VPDB})$ ‰	$\delta^{18}\text{O}(\text{VPDB})$ ‰	$\delta^{18}\text{O}(\text{SMOW})$ ‰	$\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ ‰
Tra-A1	+6.54	-7.20	+25.95	-2.65
Tra-A2	+6.15	-10.04	+21.91	-3.12
Tra-A3	+7.14	-9.22	+22.73	-1.93
Tra-A4	+5.98	-8.47	+23.48	-3.32
Tra-A5	+6.07	-7.89	+24.06	-3.21
Average	+6.37	-8.56	+23.63	-2.85
Tra-B1	+6.49	-9.12	+22.83	-2.71
Tra-B2	+6.74	-8.54	+23.41	-2.41
Tra-B3	+7.22	-11.14	+20.81	-1.83
Tra-B4	+7.18	-7.45	+24.50	-1.88
Tra-B5	+5.25	-8.71	+23.24	-4.20
Average	+6.57	-8.99	+22.95	-2.61

بحث

تخلخل و شکستگی فراوان، استخراج آن را مقرون به‌صرفه نمی‌کند. تراورتن‌ها دارای لایه‌بندی افقی هستند و حداکثر ضخامت آنها ۴۵ متر است. تراورتن‌ها در سطح دارای لایه‌بندی مشخص با تخلخل بالا است درحالی‌که در عمق حالت توده‌ای و متراکم دارند (شکل ۳).

نهشته‌های تراورتنی به رنگ لیمویی و قرمز در نزدیکی روستای مجدر و در مجاورت گسل اصلی ناحیه تشکیل شده‌اند. نهشته شمالی به مقدار قابل توجهی استخراج شده است اما محدود بودن ضخامت نهشته جنوبی، همراه با

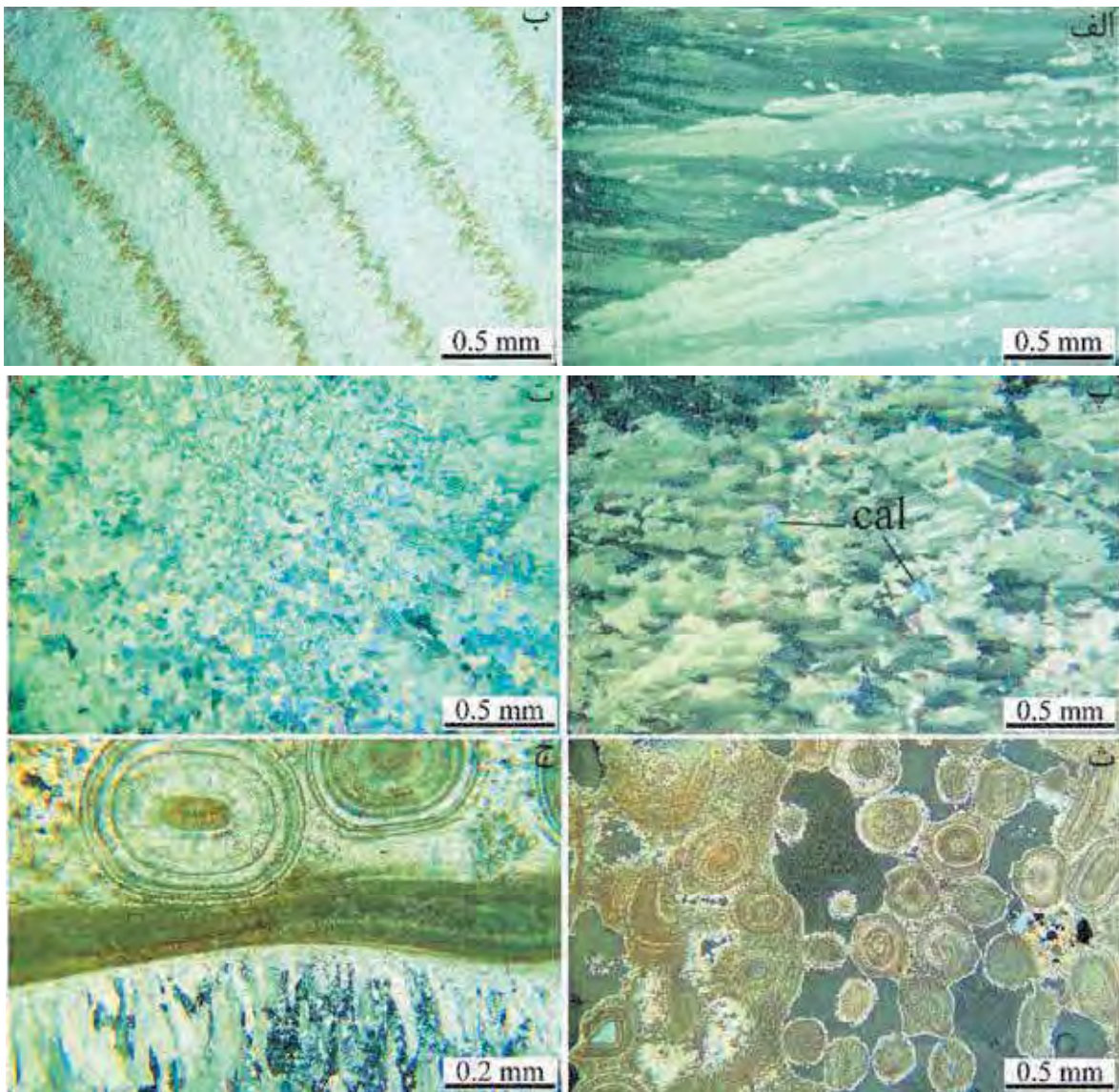


شکل ۳. تعدادی از نمونه‌های برداشت شده از نهشته‌های تراورتن در سطح با ساختار لایه‌ای، دروزی و نواری متحدالمرکز

کربنات‌های کلسیم دارای بافت لایه‌ای، توده‌ای و آئیدی هستند (شکل ۴).

تراورتن‌ها دارای شکل‌های متنوعی هستند و بر اساس معیارهای مختلفی رده‌بندی می‌شوند. به‌طور کلی فرآیند ته‌نشست، ژئوشیمی دی‌اکسید کربن، فابریک و ریخت‌شناسی مهم‌ترین ویژگی‌هایی هستند و بر مبنای آنها رده‌بندی تراورتن‌ها صورت می‌گیرد (صالحی و محمدی سیانی، ۱۳۹۲). گروه کربنات‌ها همگی دامنه وسیعی از تغییرات ایزوتوپ کربن $\delta^{13}C_{(VPDB)}$ (+۱۵‰ تا -۲۵‰) و ایزوتوپ اکسیژن $\delta^{18}O_{(SMOW)}$ (+۳۵‰ تا ۰‰) را به

تراورتن‌ها می‌توانند از هر دو کانی کلسیت و آراگونیت تشکیل شوند. به‌طور ترجیحی کلسیت از سیالات با دمای پایین‌تر و آراگونیت از سیالات با دمای بالاتر ترسیب می‌شوند (Fouke et al., 2000; Pentecost, 2005). بر اساس دمای آب، کلسیت از سیالات با دمای پایین‌تر از ۳۰ درجه، کلسیت به همراه آراگونیت از سیالات با دمای ۳۰ تا ۴۳ درجه و آراگونیت تنها از سیالات با دمای بالاتر از ۴۴ درجه رسوب می‌کند (Fouke et al., 2000). مطالعه مقاطع نازک نشان‌دهنده ترکیب غالب آراگونیتی تراورتن‌ها هستند و به‌طور محدود در برخی مناطق به کلسیت تبدیل شده‌اند.



شکل ۴. مقاطع نازک تهیه شده از توده تراورتن، الف) بلورهای تیغه‌ای آراگونیت با آرایش بادبزنی، ب) نواربندی متناوب بلورهای آراگونیت با اکسیدهای آهن، پ) زمینه متشکل از بلورهای آراگونیت که در برخی نقاط به کلسیت تبدیل شده‌اند، ت) زمینه متشکل از بلورهای دانه‌ای کلسیت، ث) آئیدهای کربنات کلسیم، ج) مرز مشخص میان بلورهای آراگونیت در پایین و آئیدهای کربنات‌های کلسیم در بالا

تفسیر نشانه‌های ژئوشیمیایی تراورتن‌ها نیاز به توجه خاص دارد (Pentecost, 2005).

تراورتن‌ها را بر اساس ژئوشیمی عنصری، منشأ گاز دی‌اکسید کربن و ترکیب ایزوتوپ‌های پایدار، به دو گروه درون‌زاد یا ترموژن^۱ و برون‌زاد یا متئوژن^۲ تقسیم می‌کنند (Mohammadi et al., 2020; Jones and Renaut, 2010). مطالعات ایزوتوپ‌های پایدار کربن و اکسیژن برای شناسایی تراورتن از سال ۱۹۵۰ منشأ آغاز شد (Kele et al., 2003). برای تعیین منشأ و نوع تراورتن، تجزیه ژئوشیمیایی ایزوتوپ پایدار نقش اساسی را ایفا می‌کند. در جدول ۲ مشخصات هر دو گروه تراورتن ارائه شده است.

جدول ۲. مشخصات تراورتن‌های ترموژن و متئوژن (Turi, 1986; Pentecost, 1995)

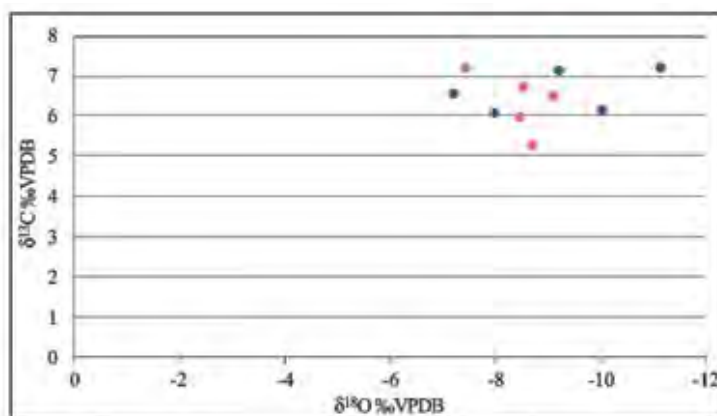
تراورتن نوع ترموژن	تراورتن نوع متئوژن
مرتبط با عوامل آب و هوایی	مرتبط با محیط‌های زمین گرمایی
$-11\% < \delta^{13}\text{C}(\text{VPDB}) < 0\%$	$-4\% < \delta^{13}\text{C}(\text{VPDB}) < +8\%$
دارای تمرکز بالایی از کربن آلی	دارای تمرکز بالایی از کربن غیر آلی
سیال مادر با درجه حرارت پایین	سیال مادر با درجه حرارت بالا
نرخ پایین رسوب‌گذاری (کمتر از ۱۰ میلی‌متر در سال)	نرخ بالای رسوب‌گذاری (بیشتر از ۱۰ میلی‌متر در سال)
لایه‌بندی‌های ظریف فصلی، حفرات زیاد و ساخت‌های متخلخل	شواهد گاززدایی سریع: ایجاد بلورهای حبابی شکل و شعاعی
همواره مرتبط با آب و جریان‌های آشفته (شبه آبشارها)	همواره مرتبط با فعالیت‌های تکتونیکی یا آتشفشانی حاضر یا گذشته
بستگی و وسعت رسوبات به میانگین سالانه ته‌نشست، درجه حرارت و تخلخل خاک	

نهشته‌های تراورتن مجدر دارد. همچنین این دامنه تغییرات با نمودار توزیع $\delta^{13}\text{C}_{(\text{VPDB})}$ در تراورتن‌های ترموژن از نقاط مختلف جهان به‌طور کامل انطباق دارند (شکل ۶). مقادیر بالای $\delta^{13}\text{C}$ می‌تواند نشان‌دهنده ارتباط سیال با منشأ عمیق CO_2 مرتبط با کربن‌زدایی کربنات‌ها، فرآیندهای حرارتی، دگرگونی و ماگمایی و یا انتشار CO_2 حاصل از ولکانسیسم فعال باشد (Karaisaoglu and Orhan 2018; Teboul et al. 2016; Beradi et al. 2016). همچنین مقادیر بالای $\delta^{13}\text{C}$ در برخی تراورتن‌ها نتیجه افزایش فرآیندهای گاززدایی CO_2 و یا وجود آب‌های سطحی و زیرزمینی غنی از ^{13}C است (Ibrahim et al., 2017; Turi, 1986).

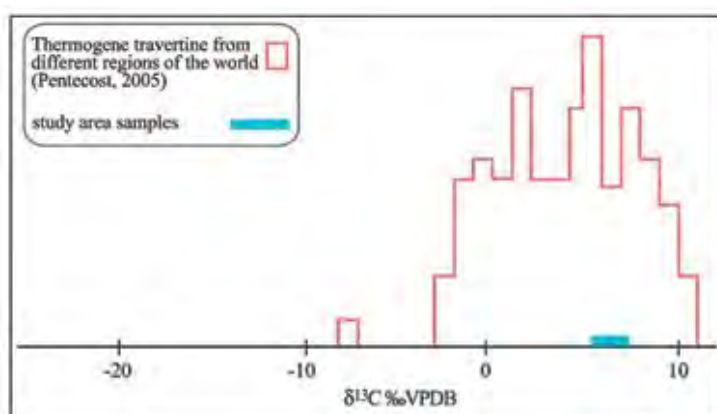
نمایش می‌گذارد (Pentecost, 2005). تراورتن‌ها نسبت به $\delta^{13}\text{C}$ غنی‌شدگی نسبی نشان داده و این ویژگی یکی از ابزارهای مورد استفاده در تمایز آنها از دیگر سنگ‌های کربناتی است (Pedley, 2009). همچنین فرآیند تفکیک ایزوتوپی کربن و اکسیژن در نهشته‌های تراورتن مهم است. زیرا این تفکیک، اطلاعاتی را در مورد منبع دی‌اکسید کربن، شرایط فیزیکیوشیمیایی ترسیب (نرخ درجه حرارت) و تأثیر فرآیندهای زیستی بیان می‌کند. با توجه به اینکه دی‌اکسید کربن موجود برای تشکیل تراورتن ممکن است از منابع گوناگونی همچون کربن‌زدایی سنگ‌آهک، گاززدایی جبهه، هیدرولیز و اکسیداسیون کربن احیایی مشتق شده باشد،

مقادیر ایزوتوپی کربن و اکسیژن در تراورتن‌ها در نتیجه عواملی نظیر دمای آب، سرعت جریان، فاصله از چشمه و فعالیت‌های زیستی می‌تواند تغییر کند. همان‌گونه که در جدول ۱ مشاهده می‌شود، دامنه تغییرات مقادیر ایزوتوپ $\delta^{13}\text{C}_{(\text{VPDB})}$ نمونه‌ها از $+5/25\%$ تا $+7/22\%$ متغیر است و میانگین آنها $+6/47\%$ می‌باشد. همچنین تغییرات مقادیر ایزوتوپ $\delta^{18}\text{O}_{(\text{VPDB})}$ نمونه‌ها دامنه‌ای از $-7/20\%$ تا $-17/14\%$ نشان داده و میانگین آنها $-8/77\%$ است. با توجه به شکل ۵ مقادیر و دامنه تغییرات $\delta^{13}\text{C}$ و $\delta^{18}\text{O}$ دو توده تراورتن نزدیک هم می‌باشد و در یک محدوده قرار دارند. علاوه بر این، مقادیر $\delta^{18}\text{O}_{(\text{SMOW})}$ که بر اساس رابطه ۲ محاسبه شده است، تغییراتی از $+20/81\%$ تا $+24/50\%$ نشان داده و میانگین آنها $+23/29\%$ است. مقادیر مثبت ایزوتوپ $\delta^{13}\text{C}_{(\text{VPDB})}$ نمونه‌ها دلالت بر ترموژن بودن

1. Thermogene
2. Meteogene



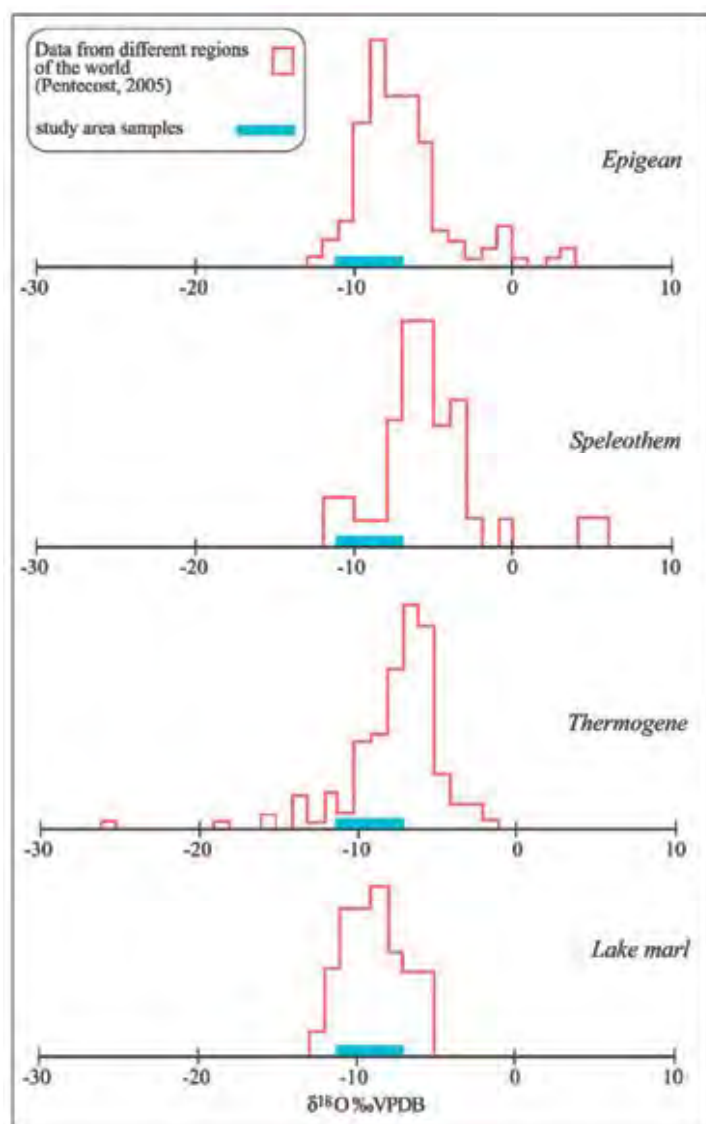
شکل ۵. نمودار تغییرات ترکیب ایزوتوپی $\delta^{13}\text{C}$ و $\delta^{18}\text{O}$ دو توده تراورتن در گستره مجدر، نقاط آبی مربوط به توده شمالی و قرمز مربوط به توده جنوبی هستند



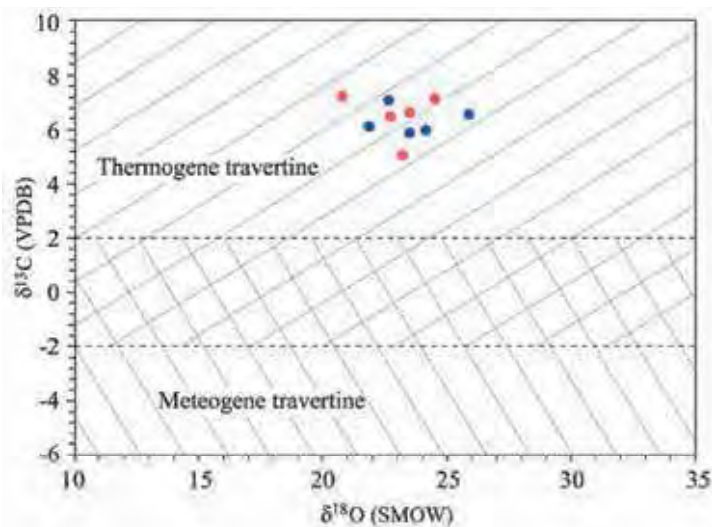
شکل ۶. توزیع مقادیر $\delta^{13}\text{C}$ در تراورتن‌های ترموژن از مناطق مختلف جهان و دامنه تغییرات آن در تراورتن‌های گستره مجدر

آب‌های ناحیه‌ای عمیق دارای دامنه تغییرات $\delta^{18}\text{O}$ بین -5% تا -8% هستند (Hoefs, 2004) که با توجه به مقدار میانگین $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$ ($-8/77\%$) به نظر می‌رسد آب چشمه تراورتن‌ساز در گستره مجدر مرتبط با سیالات عمقی باشند. به منظور تعیین نوع تراورتن با استفاده از داده‌های ایزوتوپ اکسیژن می‌توان از مقادیر $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ محاسبه شده بر اساس رابطه ۲ در مقابل $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ استفاده کرد (شکل ۸). همان‌طور که در شکل ۸ مشخص است تراورتن‌های صرفاً ترموژن دارای مقادیر $\delta^{13}\text{C}$ بالای $+2$ هستند. بنابراین تمامی نمونه‌های برداشت شده از تراورتن‌های مجدر (جدول ۱) دارای $\delta^{13}\text{C}$ بالا و سنگین هستند. با توجه به شکل ۸ رسم داده‌های ایزوتوپی به دست آمده و محاسبه شده از محدوده مجدر منطبق با تراورتن‌های ترموژن است.

مقادیر $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$ به دلیل تغییرات در ترکیب و دمای آب، غلظت کربن و گونه یونی (H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-}) دامنه گسترده‌ای دارد (Kele et al., 2008). دامنه تغییرات $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$ نمونه‌های مطالعه شده علاوه بر تراورتن‌های ترموژن، با مقادیر سایر کربنات‌های آب شیرین نظیر متئوزن، اسپلتوم و مارن دریاچه‌ای نیز انطباق دارد (شکل ۷). به همین دلیل تفسیر داده‌های $\delta^{18}\text{O}$ به دلیل امکان تبادل اکسیژن موجود در ساختمان کربنات‌ها با اکسیژن مولکول‌های آب تا حدودی پیچیده‌تر از تفسیر داده‌های $\delta^{13}\text{C}$ است (Pentecost, 2005). مقادیر پایین 18O با فرآیند تبخیر ضعیف و دمای بالای آب در هنگام تشکیل تراورتن مرتبط است. همچنین کاهش مقدار 18O در نهشته‌های ترموژنی می‌تواند در نتیجه تبادل ایزوتوپی با سنگ میزبان صورت بگیرد (Fritz, 1968). به‌طور معمول



شکل ۷. توزیع مقادیر $\delta^{18}\text{O}$ در کربنات‌های آب شیرین از مناطق مختلف جهان و دامنه تغییرات آن در تراورتن‌های گستره مجدر



شکل ۸. نمودار مقادیر $\delta^{18}\text{O}$ (SMOW) در مقابل $\delta^{13}\text{C}$ (VPDB) نقاط آبی مربوط به توده شمالی و قرمز مربوط به توده جنوبی هستند (Pentecost, 2005)

منشاء دی‌اکسید کربن در تشکیل تراورتن

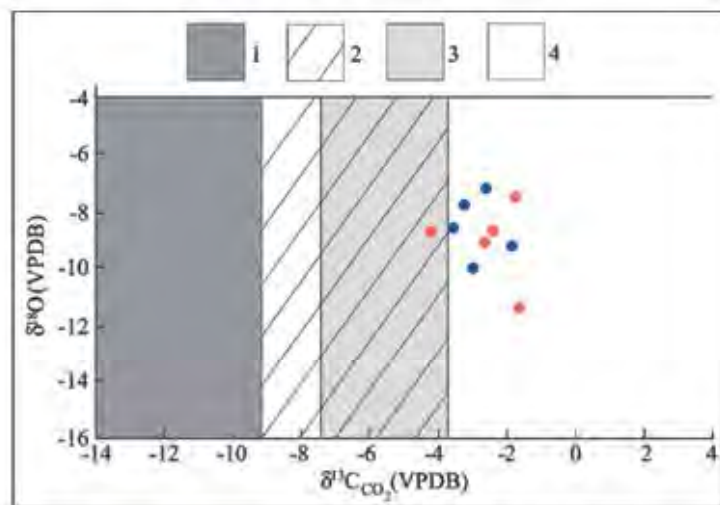
ترسیب کلسیت نتیجه کاهش pH حاصل از خروج CO₂ در ضمن به تعادل رسیدن سیال با اتمسفر است (Rodrigo-Naharro et al., 2013; Dreybrodt et al., 1992). به نظر می‌رسد تشکیل تراورتن با تأثیر از دو عامل اصلی است: (۱) کاهش سریع فشار هیدرواستاتیک و pCO₂ در نتیجه یک فرآیند گاززدایی سریع و (۲) فعالیت میکروب‌ها و جلبک‌ها (Rodrigo-Naharro et al., 2013). تراورتن‌های ترموزن همواره حاوی برخی از حامل‌های جوی هستند و در ارتباط با انحلال سنگ‌آهک در سیستم‌های هیدروژئولوژیکی عمقی می‌باشند و حجم زیاد دی‌اکسید کربن آنها از فرآیندهای حرارتی درون زمین یا حتی از زیر پوسته زمین منشأ می‌گیرد (Jones and Renaut, 2010; Kele et al. 2011; Beradi et al. 2016). با وجود این، انواع مختلفی از سایر سنگ‌ها می‌توانند به‌عنوان منشأ عناصر سازنده تراورتن‌ها نقش داشته باشند. مطالعات بسیاری نشان داده‌اند، سنگ‌های آذرین نظیر بازالت، ریولیت، کربناتیت، الترامافیک، سینیت و گرانیت و سایر سنگ‌های رسوبی نظیر آهک، دولومیت، سنگ‌های تبخیری و مارن نیز می‌توانند به‌عنوان منشأ کلسیم و سایر عناصر سازنده تراورتن‌ها ایفای نقش کنند (Teboul et al. 2016).

از داده‌های ایزوتوپی می‌توان برای تعیین منشأ CO₂ در تراورتن‌ها استفاده کرد. برای این منظور باید $\delta^{13}\text{C}$ دی‌اکسید

کربن بر اساس رابطه ۳ محاسبه شود (Panichi and Tongiorgi, 1976; Kele et al., 2011). بر اساس این رابطه، $\delta^{13}\text{C}$ دی‌اکسید کربن آزاد شده از آب در هنگام رسوب تراورتن را می‌توان از مقادیر اندازه‌گیری شده $\delta^{13}\text{C}$ تراورتن به دست آورد (Kele et al. 2003; Minissale, 2004).

$$\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2) = 1.2 \delta^{13}\text{C}(\text{Travertine}) - 10.5$$

دامنه تغییرات مقادیر $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ با توجه به نتایج به دست آمده بر اساس رابطه ۳ از $-1/83\%$ تا $4/3\%$ متغیر می‌باشد و میانگین آنها $2/73\%$ است (جدول ۱). دگرگونی حرارتی سنگ‌های آهکی (Hoefs, 2009), $\delta^{13}\text{C} \sim 0\%$ ، اتمسفر (Pentecost, 2005), $\delta^{13}\text{C} \sim -7\%$ ، ترکیبات آلی (Hoefs, 1974; Deines et al., 1974), $\delta^{13}\text{C} \sim -20\%$ ، کربن ماگمایی-گوشته‌ای (Hoefs, 2009), $\delta^{13}\text{C} < -8\%$ تا -3% ، CO₂ در سیال کانی‌ساز احتمالی برای منشأ CO₂ در سیال کانی‌ساز هستند. همچنین مقادیر $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ بین 3% تا 8% نشانگر منشأ غیر آلی و ماگمایی CO₂ در سیال کانی‌ساز می‌باشد و از پوسته مشتق شده است در حالی که مقادیر منفی‌تر نشان دهنده منشأ آلی CO₂ است (Hoefs, 2004). با توجه به مقدار میانگین $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ می‌توان منشأ CO₂ را به فرآیندهای ماگمایی نسبت داد. همچنین بر طبق نمودار شکل ۹ که منتج شده از مقادیر داده‌های $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ و $\delta^{18}\text{O}_{(\text{VPDB})}$ است نیز CO₂ مرتبط

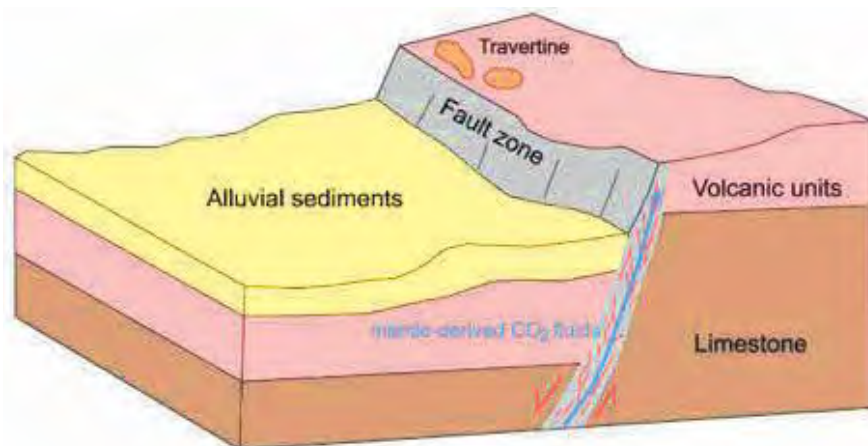


شکل ۹. نمودار مقادیر $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ در برابر $\delta^{18}\text{O}_{(\text{VPDB})}$ (Milivojevic, 2003) برای CO₂ آلی و ارگانیک (۱)، CO₂ ماگمایی-درون‌زادی (۲)، CO₂ ماگمایی-درون‌زادی (Fournier, 1989), (۳)، CO₂ تولید شده به وسیله هیدرولیز سنگ‌های کربناته (Blavoux et al., 1982), (۴) است.

با فرآیندهای درون زادی است. به این ترتیب سیالات گرمایی حاوی CO_2 پس از چرخش درون واحد آهکی موجود در گستره و واکنش با آن، یون بی کربنات کلسیم لازم برای تشکیل تراورتن را فراهم کرده اند (رابطه ۴ و ۵ و شکل ۱۰).

رابطه ۴.
 $\text{CaCO}_2(\text{Limestone}) + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$

رابطه ۵.
 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 = \text{CaCO}_3(\text{Travertine}) + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$



شکل ۱۰. انگاره بیانگر ارتباط میان ترسیب نهشته‌های تراورتن با صعود سیالات گرمایی حاوی CO_2 از میان واحد آهکی از طریق مجرای گسلی

نتیجه‌گیری

آنها را فراهم نموده و با کربن زدایی کربنات‌ها یون بی کربنات لازم برای تشکیل تراورتن‌ها را تأمین کرده است. به نظر می‌رسد که سیستم گسلی به عنوان مجرای برای مهاجرت و صعود سیالات حاوی بی کربنات کلسیم به سمت سطح زمین عمل کرده است.

منابع

- آدابی، م.، ح.، ۱۳۹۰. ژئوشیمی رسوبی. انتشارات آریز زمین، چاپ دوم، ۴۷۶.
- آقانباتی، س.ع.، ۱۳۸۳. زمین‌شناسی ایران. انتشارات سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور، ۵۸۶.
- امامی، م.ه.، ۱۳۷۹. ماگماتیسم در ایران. سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور، ۶۲۲.
- حاجی‌علی‌لو، ب. و رضایی، ج.، ۱۳۸۰. نقشه زمین‌شناسی ۱:۱۰۰،۰۰۰ کیوی. سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور.
- تقی‌پور، ک.، خطیب، م.م.، هیهات، م.ر.، واعظی هیر، ع. و شبانیان، ا.، ۱۳۹۸. نقش کنترل‌کننده‌های ساختاری در هیدروژئوشیمی چشمه‌های تراورتن‌ساز منطقه آذرشهر، آذربایجان، شمال باختر ایران. زمین‌شناسی ایران، ۱۳(۵۲)، ۱۰۵-۱۲۱.

با توجه به شباهت نزدیک ترکیب ایزوتوپی نمونه‌های هر دو توده تراورتن، به نظر می‌رسد که هر دو آنها متعلق به یک توده واحد است و فقط توسط دره رودخانه‌ای به مرور زمان فرسایش یافته و تشکیل دو توده مجزا را داده‌اند. نتایج حاصل از بررسی مطالعات ایزوتوپی ($\delta^{13}\text{C}(\text{travertine})$) دلالت بر ترموژن بودن تراورتن‌های مجدر دارد. همچنین مقادیر $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ محاسبه شده برای نمونه‌ها نشان دهنده مرتبط بودن منشأ CO_2 با فرآیندهای عمقی و درون‌زادی دارد. آراگونیتی بودن تراورتن‌ها حکایت از تشکیل آنها در دمای بالاتر از ۴۴ درجه دارد. با توجه به تشکیل اغلب تراورتن‌های ترموژن در مناطق آتشفشانی جوان و یا به شدت فعال تکتونیکی جدید، می‌توان فعالیت گرمایی انجام شده در پهنه که با ایجاد دگرسانی و کانی‌سازی در سنگ‌های آتشفشانی ائوسن همراه هستند را نیز به عنوان یک دلیل میدانی برای ترموژن بودن تراورتن‌ها در کنار نتایج حاصل از مطالعات ایزوتوپی مطرح کرد. تصور می‌شود که حضور واحدهای آهکی در منطقه و همبری آنها با سیستم گسلی، امکان نفوذ و چرخش سیالات گرمایی حاوی CO_2 در داخل

- Fouke, B.W., 2011. Hot-spring systems geobiology: Abiotic and biotic influences on travertine formation at Mammoth hot springs, Yellowstone National Park, USA. *Sedimentology*, 58, 1, 170-219.
- Fouke, B.W., Farmer, J.D., Des Marais, D.J., Pratt, L., Sturchio, N.C., Burns, P.C. and Discipulo, M.K., 2000. Depositional facies and aqueous-solid geochemistry of travertine-depositing hot springs (Angel Terrace, Mammoth Hot Springs, Yellowstone National Park, USA). *Sedimentary Research*, 70, 3, 565-585.
- Fournier, R.O., 1989. Geochemistry and dynamics of the Yellowstone National Park hydrothermal system. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 17, 13-53.
- Fritz, P., 1968. Der Isotopengehalt der Mineralwasserquellen von Stuttgart und Umgebung und ihrer ittel pleistozaenen Travertin-Ab lagerungen. *Jahresberichte und Mitteilungen des Oberrheinischen Geologischen Vereins*, 50, 53-69.
- Hoefs, J., 2009. *Stable Isotope Geochemistry*. 6th Edition. Berlin, Germany: Springer-Verlag. 286.
- Hoefs, J., 2004. *Stable Isotope Geochemistry*. 5th Edition. Berlin, Germany: Springer-Verlag. 244.
- Ibrahim, K.M., Makhlof, I.M., ElNaqah, A.R. and Al-Thawabteh, S.M., 2017. Geochemistry and stable isotopes of travertine from Jordan Valley and Dead Sea areas, *Minerals*, 7, 5, 82-98.
- Jamtveit, B., Hammer, Ø., Andersson, C., Dysthe, D.K., Heldmann, J. and Vogel, M.L., 2006. Travertines from the Troll thermal springs, Svalbard. *Norwegian Journal of Geology*, 86, 387-395.
- Janssen, A., Swennen, R., Podoor, N. and Keppens, E., 1999. Biological and diagenetic influence in recent and fossil tuffa from Belgium. *Sedimentary Geology*, 126, 74-95.
- تقی‌پور، ک. و محجل، م.، ۱۳۹۲. ساختار و نحوه تشکیل پشته‌های تراورتن در منطقه آذرشهر، آذربایجان، شمال باختر ایران. *زمین‌شناسی ایران*، ۷(۲۵)، ۳۳-۱۵.
- صالحی، ل. و محمدی‌سیانی، م.، ۱۳۹۲. مطالعات ژئوشیمیایی ایزوتوپ پایدار کربن و اکسیژن در نهشته‌های تراورتن محلات (جنوب شرق اراک). *زمین‌شناسی ایران*، ۷(۲۱)، ۴۰-۳۱.
- Berardi, G., Vignaroli, G., Billi, A., Rossetti, F., Soligo, M., Kele, S., Baykara, M., Bernasconi, S.M., Castorina, F., Tecce, F. and Shen, C., 2016. Growth of a Pleistocene giant carbonate vein and nearby thermogene travertine deposits at Semproniano, southern Tuscany, Italy: Estimate of CO₂ leakage. *Tectonophysics*, 690, 219-239.
- Blavoux, B., Dazy, J. and Sarrot, J., 1982. Information about the origin of thermomineral waters and gas by means of environmental isotopes in eastern Azerbaijan, Iran, and southeast France. *Journal of Hydrology*, 56, 23-38.
- Brogi, A. and Capezzuolli, E., 2009. Travertine deposition and faulting: the fault-related travertine fissureridge at Terme S. Giovanni, Rapolano Terme (Italy). *International Journal of Earth Sciences*, 98, 931-947.
- Caracausi, A., Paternoster, M. and Nuccio, P.M., 2015. Mantle CO₂ degassing at Mt. Vulture Volcano (Italy): relationship between CO₂ outgassing of volcanoes and the time of their last eruption. *Earth and Planetary Science Letter*, 411, 268-280.
- Deines, P., Langmuir, D. and Harmon, R.S., 1974. Stable carbon isotope ratios and the existence of a gas phase in the evolution of carbonate groundwaters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 38, 7, 1147-1164.
- Dreybrodt, W., Buhmann, D., Michaelis, J. and Usdowski, E., 1992. Geochemically controlled calcite precipitation by CO₂ outgassing: Field measurements of precipitation rates in comparison to theoretical predictions. *Chemical Geology*, 97, 3-4, 285-294.

- Jones, B. and Renaut, R.W., 2010. Calcareous spring deposits in continental settings. In: *Developments in Sedimentology*. In: Alonso-Zarza A. M. and Tanner L.H. (Eds.) *Carbonates in Continental Settings: Facies, Environments and Processes*, Elsevier, Amsterdam, 177-224.
- Karaisaoglu, S. and Orhan, H., 2018. Sedimentology and geochemistry of the Kavakköy Travertine (Konya, central Turkey). *Carbonates and Evaporites*, 33, 3, 783-800.
- Kele, S., Özkul M. and Főrizs I., 2011. Stable isotope geochemical study of Pamukkale travertines: New evidences of low-temperature non-equilibrium calcite-water fractionation. *Sedimentary Geology*, 238, 1-2, 191-212.
- Kele, S., Demény, A., Siklósy, Z., Németh, T., Tóth, M. and Kovács, M.B., 2008. Chemical and stable isotope compositions of recent hot-water travertines and associated thermal waters, from Egerszalók, Hungary: depositional facies and non-equilibrium fractionations. *Sedimentary Geology*, 211, 3-4, 53-72.
- Kele, S., Vaselli O., Szabó C. and Minissale, A., 2003. Stable isotope geochemistry of Pleistocene travertine from Budakalász (Buda Mts, Hungary). *Acta Geologica Hungarica*, 46, 2, 161-175.
- Lescuyer, J.L. and Riou, R., 1976. *Géologie de la région de Mianeh (Azerbaïdjan)*. Contribution à l'étude du volcanisme tertiaire de l'Iran. Thèse 3 ème cycle. Grenoble, 233.
- Lotfi Bakhsh, A., 2019. Characteristics of supergene alteration in Binamar Area, Ardabil, NW Iran. *Journal of Multidisciplinary Engineering Science Studies*, 5, 3, 2535-2539.
- Lotfi Bakhsh, A., 2018. Mineralogy and geochemical characteristics of the propylitic alteration in Mejdardar Area, Ardabil, NW Iran. *Journal of Multidisciplinary Engineering Science Studies*, 4, 12, 2330-2335.
- Milivojevic, M., 2003. Carbogaseous mineral water in Serbia and BiH as indicator of deep hydrogeothermal resources. International Geothermal Association, European Geothermal Conference, Szeged, 1-8.
- Minissale, A., 2004. Origin, transport and discharge of CO₂ in central Italy. *Earth-Science Reviews*, 66, 89-141.
- Mohammadi, Z., Claes, H., Capezzuoli, E., Mozafari, M., Soete, J., Aratman, C. and Swennen, R., 2020. Lateral and vertical variations in sedimentology and geochemistry of sub-horizontal laminated travertines (Çakmak quarry, Denizli Basin, Turkey). *Quaternary International*, 540, 146-168.
- Panichi, C. and Tongiorgi, E., 1976. Carbon isotopic composition of CO₂ from springs, fumaroles, mofettes and travertines of Central and Southern Italy: a preliminary prospection method of geothermal area. *Proceedings of the 2nd U.N. Symposium on Development and Use of Geothermal Resources*, 1975: San Francisco, 815-825.
- Pedley, M., 2009. Tufas and travertines of the Mediterranean region: a testing ground for freshwater carbonate concepts and developments. *Sedimentology*, 56, 1, 221-246.
- Pentecost, A., 2005. *Travertine*. Reader in Geomicrobiology School of Health and Life Sciences King's College London, Springer, ISBN 978-1-4020-3606-4.
- Pentecost, A., 1995. The Quaternary travertine deposits of Europe and Asia. *Quaternary Science Review*, 1005-1028.
- Rodrigo-Naharro, J., Delgado, A., Herrero, M.J., Granados, A. and Pérez del Villar, L., 2013. Current travertines precipitation from CO₂-rich groundwaters as an alert of CO₂ leakages from a natural CO₂ storage at Gañuelas-Mazarrón Tertiary Basin (Murcia, Spain). *Informes Técnicos Ciemat*, 1279, 1-53.
- Stocklin, J., 1977. Structural correlation of the Alpine ranges between Iran and central Asia,

Mem. Ser. Society of Geology of France, 8, 333-353.

- Teboul, P.A., Durllet, C., Gaucher, E.C., Virgone, A., Girard, J.P., Curie, J., Lopez, B. and Camoin, G.F., 2016. Origins of elements building travertine and tufa: new perspectives provided by isotopic and geochemical tracers. *Sedimentary Geology*, 334, 97-114.

- Turi, B., 1986. *Stable Isotope Geochem-*

istry of Travertine. Handbook of Environmental Isotopic Geochemistry, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 207-208.

- Zhu, T. and Dittrich, M., 2016. Carbonate precipitation through microbial activities in natural environment, and their potential in biotechnology: A review. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 4, 4.