



Determination of Sulfate Sources in Karst Springs in Southwest Iran Using Sulfur Isotope

N. Bayat¹, F. Alijani², and H.R Nasseri³

Abstract

Karstic springs, which are one of the main sources of drinking water supply in Khuzestan Province, are highly vulnerable and susceptible to contamination and their hydrochemistry is influenced by natural and anthropogenic factors. The aim of this research is to investigate the hydrogeochemistry of major ions and determine the origin of sulfates in sulfuric springs, non-sulfuric springs (springs contaminated with oil), and oil field water samples in southwestern Iran using stable sulfur isotopes. For this purpose, six samples of sulfuric groundwater, seven samples of non-sulfuric groundwater, and six samples of oil field waters were collected and analyzed for major ions and stable isotopes $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$. Hydrochemical composition diagrams were used to infer the rock/water interaction and identify hydrogeochemical processes. Isotopic diagrams of $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$, as well as combined diagrams of sulfates and major ions, were used to identify the origin of sulfates. Groundwater samples exhibit three specific anionic facies: sulfate - calcium resulting from gypsum dissolution, bicarbonate - calcium from calcite dissolution, and chloride-sodium from contamination by oil field waters. Based on hydrogeochemical and isotopic composition diagrams, three interacting processes of water and rock (gypsum dissolution, carbonate dissolution, and halite dissolution) were identified in the karstic aquifers under study. Among these processes, gypsum dissolution appears to be the primary contributor to the composition of solute in karstic aquifers. The isotopic values of $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ in groundwater range from 18.06 to 33.06, and the values of $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ range from 11.07 to 16.07, indicating that sulfate is derived from the interaction of water and evaporitic rocks (gypsum dissolution in the Gachsaran Formation or gypsum present in carbonate reservoirs). Considering the oxygen-18 and sulfur-34 isotopic values of sulfates, it was determined that the sulfate in the sulfuric springs of S2 and S6 samples (Garu sulfate spring and Dehloran bitumen spring) and in the oil field water from well W1 is influenced by the decomposition of petroleum substances. The geochemical dataset obtained from this study, along with previously published data, provides a comprehensive understanding of the origin of groundwater sulfates in this region.

Keywords: Sulfuric and Non-Sulfuric Springs, Oil Field Water, Hydrogeochemistry, Sulfur Isotopes, Southwest Iran.

Received: November 30, 2023

Accepted: March 24, 2024

تعیین منشأ سولفات در چشمه‌های کارستی با استفاده از ایزوتوپ سولفور، جنوب غرب ایران

نرگس بیات^۱، فرشاد علیجانی^{۲*} و حمیدرضا ناصری^۳

چکیده

آبخوان‌های کارستی که یکی از منابع اصلی تأمین آب شرب خوزستان هستند، بسیار آسیب‌پذیر هستند و هیدروژئوشیمی این آب‌ها تحت تأثیر عوامل طبیعی و آنتروپوژنیک قرار دارد. هدف از این تحقیق بررسی هیدروژئوشیمی یون‌های اصلی و تعیین منشأ سولفات در چشمه‌های گوگردی، چشمه‌های غیرگوگردی (چشمه‌های آلوده شده با نفت) و شورابه‌های نفتی در جنوب غرب ایران با استفاده از ایزوتوپ پایدار سولفور می‌باشد. بدین منظور پس از بررسی و مطالعات صحرایی شش نمونه آب زیرزمینی گوگردی، هفت نمونه آب زیرزمینی غیرگوگردی و شش نمونه شورابه نفتی جمع‌آوری و مورد سنجش یون‌های اصلی و ایزوتوپ‌های پایدار $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ و $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ قرار گرفت. نمودارهای ترکیبی هیدروژئوشیمی به منظور استنباط برهمکنش سنگ/ آب و شناسایی فرآیندهای هیدروژئوشیمی استفاده شد. نمودارهای ایزوتوپی $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ و $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ و نمودارهای ترکیبی سولفات و یون‌های اصلی به منظور شناسایی منشأ سولفات مورد استفاده قرار گرفتند. نمونه‌های آب زیرزمینی سه رخساره آنیونی خاص سولفات - کلسیک از انحلال گچ، بی کربناته - کلسیک از انحلال کلسیت و کلروه - سدیک از آلودگی شورابه‌های نفتی را نشان می‌دهند. با توجه به نمودارهای ترکیبی هیدروژئوشیمی و ایزوتوپی سه فرآیند برهمکنش آب و سنگ (انحلال ژپس، انحلال کربنات و انحلال هالیت) در آبخوان‌های کارستی مورد مطالعه مشخص شد که در میان این سه فرآیند، به نظر می‌رسد انحلال ژپس در درجه اول مسئول ترکیب املاح آبخوان‌های کارستی باشد. مقادیر ایزوتوپی $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ آب‌های زیرزمینی بین ۱۸/۰۶ تا ۳۳/۰۶ و مقادیر ایزوتوپی $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ بین ۱۱/۰۷ تا ۱۶/۰۷ تغییر می‌کند. نتایج نشان داد که سولفات حاصل برهم‌کنش آب و سنگ‌های تبخیری (انحلال گچ در سازند گچساران و یا گچ موجود در مخزن کربناته) است. با توجه به مقادیر ایزوتوپی $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ و $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ سولفات، مشخص شد که سولفات آب نمونه‌های S2 و S6 (چشمه گوگردی گرو و چشمه قیری دهلران) و شورابه نفتی چاه W1 متأثر از تجزیه مواد نفتی موجود بوده است. مجموعه داده‌های ژئوشیمیایی حاصل از این مطالعه، همراه با داده‌های منتشر شده قبلی، درک جامعی از منشأ سولفات آب زیرزمینی در این منطقه به دست داده است.

کلمات کلیدی: نمونه‌های آب زیرزمینی گوگردی و غیرگوگردی، شورابه نفتی، هیدروژئوشیمی، ایزوتوپ سولفور، جنوب غرب ایران.

تاریخ دریافت مقاله: ۱۴۰۲/۹/۹

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۴۰۳/۱/۵

1- Ph.D. Student in Hydrogeology, Department of Minerals and Groundwater Resources, Faculty of Earth Sciences, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran. Email: Nbayat87@yahoo.com

2- Assistant Professor, Department of Minerals and Groundwater Resources, Faculty of Earth Sciences, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran. Email: f_alijani@sbu.ac.ir

3- Professor, Department of Minerals and Groundwater Resources, Faculty of Earth Sciences, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran. Email: H-nassery@sbu.ac.ir

*- Corresponding Author

Doi: [10.22034/IWRR.2024.427890.2727](https://doi.org/10.22034/IWRR.2024.427890.2727)

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

۲- استادیار گروه زمین‌شناسی معدنی و آب، دانشکده علوم زمین، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران.

۳- استاد گروه زمین‌شناسی معدنی و آب، دانشکده علوم زمین، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران.

*- نویسنده مسئول

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



۱- مقدمه

سنگ‌های کربناته کارستی حدود ۲۵ درصد از سطح زمین را پوشانده‌اند (Ford and Williams, 2007; Goldscheider et al., 2020; Olarinoye et al., 2020) که میزان سیستم‌های آب زیرزمینی کارستی هستند که عمدتاً از طریق انحلال سنگ‌های کربناته (عمدتاً سنگ‌های آهکی و دولومیت‌ها) تشکیل شده‌اند. آب‌های زیرزمینی کارست منبع کلیدی آب آشامیدنی و فعالیت‌های انسانی برای یک چهارم جمعیت جهان است (Ford and Williams, 1989). آب‌های زیرزمینی کارستی در برابر آلاینده‌ها بسیار حساس هستند (Li et al., 2021; Wu et al., 2021). شوره‌های نفتی آلاینده‌های زیست‌محیطی هستند که در مکان‌های آلوده، برای تعیین وسعت فضایی توده‌های آلاینده، میزان آلودگی و تضعیف کوتاه مدت تا طولانی مدت آلودگی از شیمی یونی اصلی استفاده می‌شود (Atekwana and Seeger, 2015; Herkelrath et al., 2007; Kharaka et al., 2007; Whittemore, 2007). سازندهای آهکی (کربناته کارستی) دوران‌های دوم و سوم در حدود ۱۱/۱ درصد از مساحت کل ایران را دربر می‌گیرند (Nassery, 1991). در سال‌های اخیر بسیاری از مطالعات، توجه ویژه‌ای به تعیین منشأ سولفات آب‌های زیرزمینی داشته‌اند (Besser and Hamed, 2019; Wright et al., 2019; Li et al., 2017; Xiao et al., 2018; Pen et al., 2020) که منجر به تحقیقات کوچک مقیاس شده است که سعی در بررسی خصوصیات هیدروژئوشیمی و ایزوتوپی آب‌های زیرزمینی گوگردی در مکان‌های مختلف را داشته‌اند. اخیراً مطالعاتی در مورد تعیین منشأ سولفات توسط محققین مختلف انجام شده است (Alimoradi et al., 2020; Farhadi, 2021; Chitsazan et al., 2017; Gao et al., 2020; Skuce et al., 2015; Rezaei et al., 2021; Aboudi et al., 2020).

Aboudi et al. (2020) پژوهش خود را در مورد آنالیز هیدروشیمیایی چشمه‌های گوگردی در استان خوزستان ارائه کردند و از روش‌های آنالیز مؤلفه‌های اصلی (PCA^1) و خوشه‌بندی سلسله‌مراتبی (HCA^2) برای شناسایی عوامل مؤثر بر کیفیت شیمیایی چشمه‌ها استفاده کردند. نتایج آنها نشان داد که نفوذ شوره‌های نفتی و اندرکنش آب-سنگ دو مؤلفه مؤثر بر کیفیت شیمیایی چشمه‌های گوگردی استان خوزستان هستند. بررسی چشمه‌های گوگردی استان ایلام توسط Alimoradi et al. (2020)، سازندهای تبخیری را منشأ شوری و سولفات این چشمه‌ها مشخص نموده است. (Rezaei et al., 2021) مطالعه خود را بر روی چشمه‌های شور استان خوزستان انجام دادند و بیان کردند که دو عامل مهم برای شوری چشمه‌های مورد مطالعه، انحلال توالی‌های تبخیری سازند گچساران و وجود شوره‌های میادین نفتی

است. (Farhadi et al., 2021) بیان کردند که در چشمه‌های کارستی بزرگ استان خوزستان آنیون بی‌کربنات غالب بوده و کیفیت آب زیرزمینی برخی از چشمه‌ها تحت تأثیر تغذیه سازند گچساران قرار گرفته است. نتایج مطالعات پیشین فقط از طریق دیتاهای هیدروژئوشیمی بوده و از داده‌های ایزوتوپی آب به منظور تأیید نتایج استفاده نشده است. استفاده از داده‌های ایزوتوپی $\delta^{34}S_{SO4}$ و $\delta^{18}O_{SO4}$ می‌تواند ابزاری مفید برای تعیین منشأ سولفات باشد (Bao et al., 2019; Yang et al., 2022). استفاده از این رویکرد در ردیابی آلاینده‌های طبیعی و آنتروپوژنیک ورودی به آبخوان‌های کارستی کاربردی است (Pu et al., 2012). محدوده مورد مطالعه در این پژوهش بر اساس تقسیم‌بندی واحدهای ساختمانی-رسوبی ایران در منطقه زاگرس چین‌خورده واقع می‌شود که به دلیل وجود سازندهای آهکی دارای چشمه‌های متعدد کارستی است. تعدادی از این چشمه‌ها دچار آلودگی هیدروکربنی شده و برخی نیز چشمه‌های گوگردی هستند. تحقیقات کمی در مورد هیدروژئوشیمی و ترکیبات ایزوتوپی S پایدار آب‌های زیرزمینی کارستی گوگردی، غیرگوگردی و شوره‌های نفتی در استان‌های جنوب غربی ایران، وجود دارد. در این تحقیق، منابع آب زیرزمینی مرتبط با مخازن هیدروکربنی شامل چشمه‌های گوگردی و نمونه‌های غیرگوگردی با احتمال آلودگی ناشی از نشت نفت سطحی به آبخوان و شوره‌های نفتی در مجاورت چاه‌های نفت جهت تعیین منشأ سولفات انتخاب شدند (شکل ۱ و جدول ۱). هدف از این مطالعه توصیف ویژگی‌های هیدروژئوشیمیایی نمونه‌های آب زیرزمینی گوگردی، غیرگوگردی و شوره‌های نفتی جنوب غرب ایران به منظور تشخیص منشأ سولفات با کمک ایزوتوپ سولفور و روش‌های ترکیبی هیدروشیمی است. مکان‌های نمونه‌برداری انتخاب شده با در نظر گرفتن تنوع زمین‌شناسی، انواع آب زیرزمینی (گوگردی و غیرگوگردی بودن)، وجود یا عدم وجود تأسیسات نفتی در نزدیکی محل نمونه‌برداری و عمق چاه شوره‌ای نفت برنامه‌ریزی شدند. چشمه‌های گوگردی حاوی سولفید هیدروژن با بوی تخم مرغ گندیده در منطقه شناخته می‌شوند که منشأ آن می‌تواند احیاء سولفات ناشی از انحلال ژئیس و یا ارتباط با مخازن هیدروکربنی باشد. نمونه‌های غیرگوگردی نمونه‌های آلوده نفتی هستند که به صورت طبیعی یا آنتروپوژنیک به نفت آلوده شده‌اند. تعدادی از این نمونه‌ها در نزدیکی تأسیسات نفتی و یا لوله‌های انتقال نفت قرار گرفته‌اند.

داده‌های منتشر شده در مورد هیدروژئوشیمی، تجزیه و تحلیل ایزوتوپی سولفات در جنوب غربی ایران محدود است و این مطالعه می‌تواند بینش‌های جدیدی در مورد وضعیت فعلی هیدروژئوشیمی آب‌های زیرزمینی ارائه دهد و پایه‌ای برای مقایسه داده‌های هیدروژئوشیمی آب زیرزمینی در آینده ایجاد کند. این مطالعه می‌تواند دانش آبخوان

کارستی پیچیده را برای شناسایی فرآیندهای انحلال گچ، انحلال کربنات، آلودگی شورابه نفتی در منطقه مورد مطالعه بهبود بخشد.

۲- مواد و روش‌ها

۱-۱- منطقه مورد مطالعه

گستره مورد مطالعه در جنوب غرب ایران و در استان‌های خوزستان، ایلام و لرستان در مختصات جغرافیایی ۳۰ درجه و ۴۵ دقیقه تا ۳۳ درجه و ۰۵ دقیقه شمالی و ۴۷ درجه و ۱۵ دقیقه تا ۵۰ درجه و ۳۵ دقیقه شرقی واقع شده است (شکل ۱). دما از بیش از ۵۰ درجه سانتیگراد در تابستان تا زیر صفر در زمستان متغیر است. حداکثر ارتفاع (حدود ۴۲۵۰ متر از سطح دریا) در قسمت‌های شمال شرقی گستره مورد مطالعه در استان خوزستان است. گستره مورد مطالعه به ویژه استان خوزستان مهمترین منطقه نفت‌خیز ایران است. شکل ۱ موقعیت چشمه‌های مورد مطالعه شامل سه گروه از نمونه‌های گوگردی (پتک جمال، گرو، برم جمال، تشان ۱، پاعلم، دهلران)، نمونه‌های غیرگوگردی (سی برنج، دهدز، عنبل، تنگ فنی، زیلابی، سرخون) و نمونه‌های چاه‌های شورابه نفتی (مسجد سلیمان، زیلابی و مرغاب، دره قیبر، سازند آسماری پرسیاه، سازند گچساران) مجاورت چاه‌های نفت، را نشان می‌دهد.

۲-۲- زمین‌شناسی

منطقه مورد مطالعه در منطقه زمین‌شناسی زاگرس چین خورده که با نادرین‌ها و تاقدیس‌های کشیده و یک توالی رسوبی از کرتاسه تا عهد حاضر متمایز می‌شود، قرار دارد. نهشته‌های اصلی در این تحقیق که در ارتباط با منابع هیدروکربنی هستند عمدتاً از کربنات‌های کم عمق و عمیق (سازند آسماری با سن الیگو-میوسن) همراه با تناوب مارن و گچ و نمک (سازند گچساران با سن میوسن) تشکیل شده است (شکل ۱). سازند آسماری جوان‌ترین و بزرگ‌ترین سنگ میزبان مخزن نفتی است که در رخساره‌های دریایی باز تا تالاب در جنوب شرقی ایران نهشته شده است (Khalili et al., 2021; Mohammadi et al., 2022; Mirzaee Mahmoodabadi and zahiri, 2023; Noorian et al., 2023). سازند آسماری توسط سازند گچساران که در محیط‌های تالاب سیخا و بسیار کم عمق نهشته شده پوشیده شده است. رسوبات تبخیری سازند گچساران عمدتاً از انیدریت، گچ، هالیت و مارن خاکستری/قرمز تشکیل شده است. خروجی همه چشمه‌های مورد مطالعه در سنگ‌های کربنات کارست سازند آسماری یا فصل مشترک سازندهای آسماری و گچساران است که برخی در حین حرکت به سطح زمین توسط سازند گچساران آلوده شده‌اند.

۲-۳- جمع‌آوری داده‌ها

در این مطالعه ۱۹ نمونه آب زیرزمینی و شورابه نفتی در اسفند ماه ۱۳۹۹ از چشمه‌ها و چاه‌های شورابه نفتی، شامل هفت نمونه آب زیرزمینی گوگردی، شش نمونه آب زیرزمینی آلوده به نفت از آبخوان‌های کارستی و شش نمونه شورابه نفتی از مناطق نفت‌خیز جنوب غرب ایران جمع‌آوری شد (شکل ۱ و جدول ۱). همچنین، هیدروژئوشیمی این چشمه‌های کارستی تعیین و با نتایج تحقیقات مرتبط با مطالعات قبلی مقایسه شده است. نمونه‌های جمع‌آوری شده در این مطالعه به صورت گروه A (چشمه‌های گوگردی)، گروه B (چشمه‌های غیرگوگردی) و گروه C (شورابه‌های نفتی) و مطالعات قبلی به صورت گروه D (Farhadi et al., 2021)، گروه E (Rezaei et al., 2021) و گروه F (Aboudi et al., 2019) دسته‌بندی شده است.

اندازه‌گیری‌های انجام شده در محل شامل ثبت دما، هدایت الکتریکی (EC^3) و pH بود. قبل از نمونه‌برداری، از فیلترهای غشایی ۰/۴۵ میکرومتری برای فیلتر کردن آب استفاده شد. بطری‌های پلی اتیلن با چگالی بالا ($HDPE^4$) با حجم‌های ۵۰ میلی لیتر و ۱۰۰۰ میلی لیتر، به ترتیب برای اندازه‌گیری یون‌های اصلی و ترکیبات ایزوتوپی پایدار آب ($\delta^{32}S-SO_4, \delta^{18}O-SO_4$) استفاده شدند. تمام نمونه‌های آب زیرزمینی و شورابه‌های نفتی در طول حمل و نقل صحرائی در یخچال نگهداری شد.

جهت آنالیز کاتیون‌های اصلی (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+ و K^+) آب، نمونه‌ها در بطری‌های HDPE در محل فیلتر شدند. آنالیز مربوطه توسط اسپکتروفتومتر جذب اتمی شعله‌ای^۵ در آزمایشگاه شرکت ملی نفت ایران (NIOC⁶) تعیین شدند. نمونه‌های فیلتر شده با HNO_3 تقطیر شده به pH=2 اسیدی شدند. آنیون تمام نمونه‌های آب با کروماتوگرافی یونی^۷ تعیین شدند.

دقت تجزیه و تحلیل داده‌های آزمایشگاهی از طریق درصد خطای تعادل بار^۸ (CBE%) با معادله ۱ بررسی شد (۱):

$$CBE \% = \frac{(\sum_i^m ce_i^+ - \sum_i^m ce_i^-)}{(\sum_i^m ce_i^+ + \sum_i^m ce_i^-)} \quad (1)$$

Ce_i^+ و Ce_i^- نشان دهنده غلظت کاتیون‌ها و آنیون‌ها بر حسب میلی اکی‌والان بر لیتر هستند.

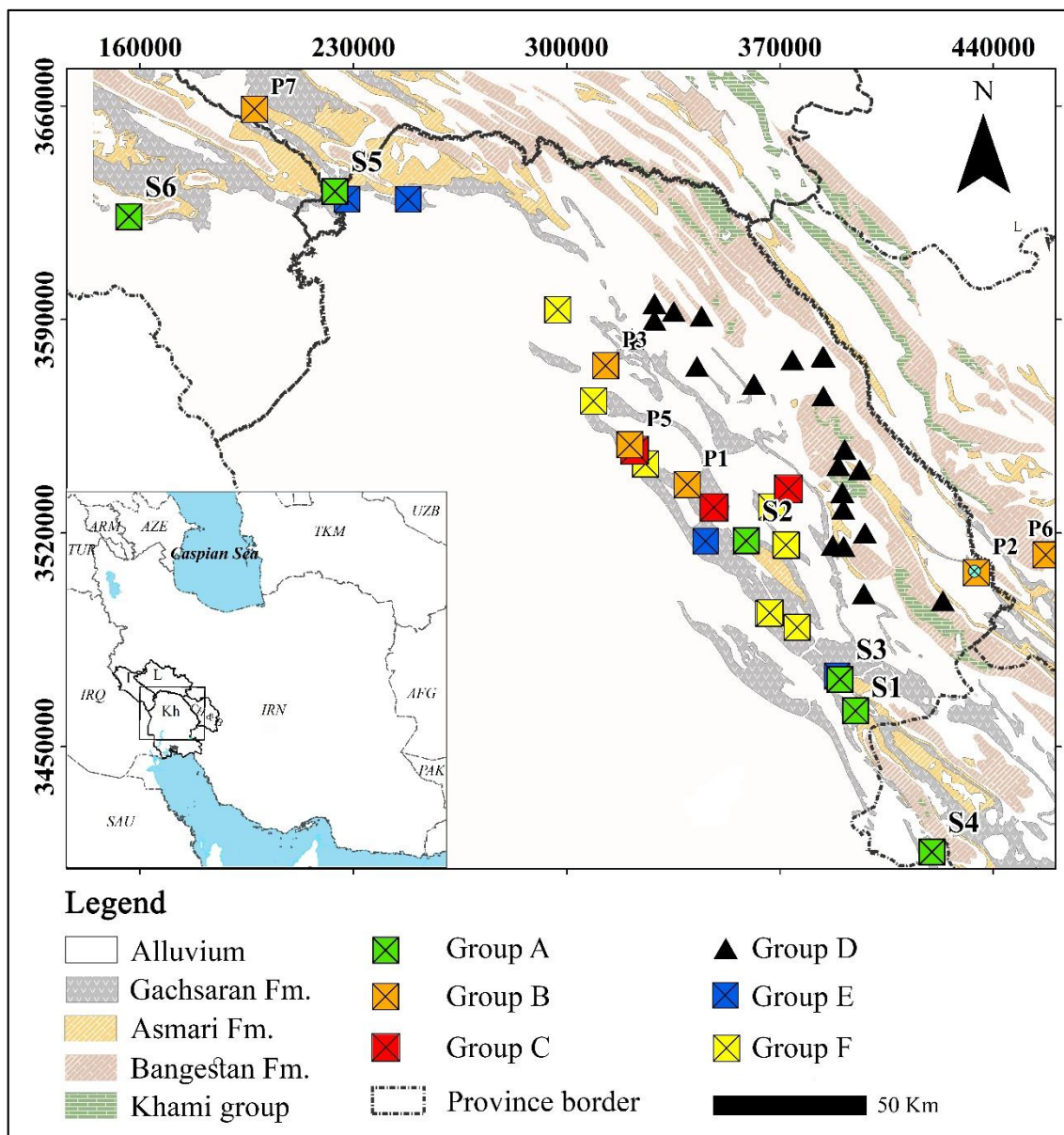


Fig. 1- The location of sulfuric samples (Group A), non-sulfuric samples (Group B) and oil field water samples (Group C) studied in Khuzestan province and the studied springs from previous studies including large karst springs (Group D, Farhadi, 1400), sulfuric springs (Group E, Aboudi et al., 2019), salt springs (Group F, Rezaei et al., 2021)

شکل ۱- موقعیت چشمه‌های گوگردی (گروه A)، غیرگوگردی (گروه B) و شورابه‌های نفتی (گروه C) مورد مطالعه در استان‌های جنوب غربی. چشمه‌های مطالعه شده از مطالعات قبلی شامل چشمه‌های بزرگ کارستی (گروه D، Farhadi, 1400)، چشمه‌های گوگردی (گروه E، Aboudi et al., 2019)، چشمه‌های شور (گروه F، Rezaei et al., 2021).

Table 1- Sampling points located in the SW Provinces of Iran
جدول ۱- مشخصات منابع آب زیرزمینی نمونه برداری شده در جنوب غرب ایران

Samples			Coordinate	Type	Formation	Maximum discharge (L/sec)	Water type
Group	Name	ID					
Group A	Potak Jamal	S1	39R 394789 3461641	Spring	Gachsaran	120	Ca-SO ₄
	Garu	S2	39R 358933 3517431	Spring	Asmari	80	Na-Cl
	Berm Jamal	S3	39R 389737 3472041	Spring	Asmari	2800	Ca-SO ₄
	Teshan	S4	39R 419882 3415365	Spring	Asmari	200	Ca-SO ₄
	Pa alam	S5	39R 224003 3631995	Spring	Gachsaran	100	Ca-SO ₄
	Dehloran	S6	38R 718946 3620221	Spring	Gachsaran		Ca-SO ₄
Group B	C Berenj	P1	39R 339545 3535919	Spring	Gachsaran	1	Ca-SO ₄
	Ab Niro Dehdez	P2	39R 434446 3507027	Well	Asmari		Ca-HCO ₃
	Anbar	P3	39R 312804 3574830	Spring	Gachsaran	2	Ca-SO ₄
	Zillaei	P4	39R 320744 3548912	Spring	Gachsaran	1	Ca-SO ₄
	Tang fani	P5	38R 757996 3657711	Spring	Asmari	3	Ca-SO ₄
	Sarkhone	P6	39R 457210 3512838	Spring	Illam Sarvak	1000	Ca-HCO ₃
	Dehdez	P7	39R 433793 3507511	Well	Asmari		Ca-HCO ₃
Group C	Masjed Soleiman	O1	39R 348294 3528393	Well	Gachsaran	-	NaCl
	Zilaei	O2	39R 322197 3547127	Well	Gachsaran	-	NaCl
	Marghab	O3	39R 372795 3534496	Well	Alluvium	-	NaCl
	Sazand asmari- par siyah	O4		Well	Gachsaran	-	NaCl
	Dare qira	O5		Well	Gachsaran	-	NaCl
	Sazand Asmari	O6		Well	Gachsaran	-	NaCl

و برای درک و نشان دادن فرآیندهای هیدروژئوشیمیایی و منشأ ترکیب شیمیایی آب زیرزمینی استفاده کرد (Kumar et al., 2014; Wang et al., 2014). نمودار پایپر (Piper, 1944) یکی از مفیدترین نمایش‌های گرافیکی در مطالعات کیفیت آب‌های زیرزمینی است و به درک ژئوشیمیایی آب‌های زیرزمینی کم عمق کمک می‌کند (Purushotham et al., 2011). تکامل ژئوشیمیایی آب‌های زیرزمینی را می‌توان با ترسیم غلظت کاتیون‌ها و آنیون‌های اصلی در نمودار پایپر درک کرد (Chidambaram et al., 2011). نمودارهای ترکیبی Na در مقابل Cl، Ca در مقابل SO₄، Ca در مقابل HCO₃، Ca+Mg در مقابل HCO₃، Ca+Mg در مقابل SO₄+HCO₃ و Mg در مقابل HCO₃ مورد استفاده قرار گرفت. مهمترین کاربرد نمودارهای ترکیبی شناخت فرآیندهای ژئوشیمیایی مؤثر بر کیفیت آب‌های زیرزمینی است (Wang et al., 2010; Mazor, 2003). نمودار Na⁺ در مقابل Cl⁻ به طور گسترده‌ای برای شناسایی مکانیسم شوری استفاده شده است (Richter et al., 1991; Dixon and Chiswell, 1992; Zarei et al., 2013; Zhao et al., 2017; Steinmetz et al., 2018).

خطای تعادل بار از ۰/۰۵- تا ۴/۸۲+ در نمونه‌های مورد مطالعه تغییر می‌کند (جدول ۲). مقادیر مطلق CBE% برای همه نمونه‌ها همگی کمتر از ۵ درصد بود که نشان می‌دهد داده‌های اندازه‌گیری شده صحیح هستند. برای اندازه‌گیری ایزوتوپ‌های $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ و $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ محلول BaCl₂ (۱۰ درصد) به نمونه‌ها اضافه شد و SO₄²⁻ محلول از رسوب BaSO₄ بازیابی شد، که روی فیلتر غشایی (۰/۴۵ میکرومتر) جمع‌آوری و خشک شد (شکل ۲). دقت تعیین ترکیب ایزوتوپ برای گوگرد و اکسیژن $\pm 0/5\%$ برای $\delta^{34}\text{S}$ و $\pm 0/5\%$ برای مقادیر $\delta^{18}\text{O}$ است. همچنین، این ایزوتوپ‌ها توسط طیف‌سنجی جرمی نسبت ایزوتوپی^۹ در آزمایشگاه Hydroisotop GmbH (آلمان) تعیین شدند.

۴-۲- روش‌شناسی

در مطالعه حاضر از روش‌های هیدروژئوشیمیایی (نمودار پایپر و نمودار نسبت یونی) برای تعیین انواع تیپ آب، برهمکنش آب و سنگ، فرآیندهای تبادل یونی، منشأ سولفات در آبخوان‌های کارستی استان‌های جنوب غربی استفاده شد. نسبت یون‌های اصلی را می‌توان برای تجزیه و تحلیل غلظت عناصر اصلی مختلف و روابط متقابل آن‌ها

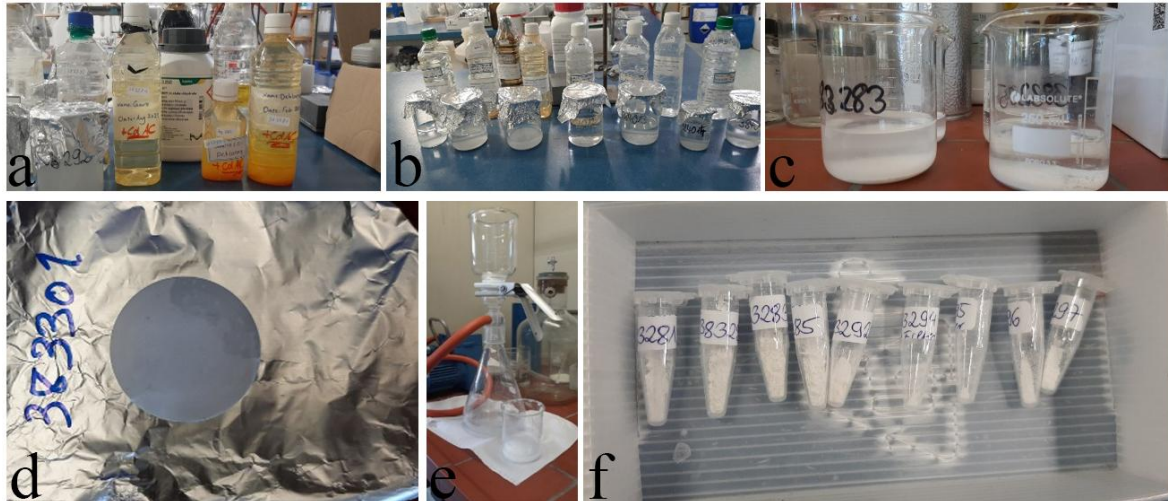


Fig. 2- Sulfate precipitation steps for measuring $\delta^{32}\text{S-SO}_4$ and $\delta^{18}\text{O-SO}_4$ isotopes, adding cadmium acetate to precipitate H_2S in sulfuric samples (a), adding ten percent BaCl_2 for sulfate precipitation (b), sulfate precipitation (c), separating the precipitated sulfate from the solution (d), sulfate precipitation on the 0.45 micrometer filter (e), separating barium sulfate from the filter (f)

شکل ۲- مراحل ته‌نشست سولفات به منظور اندازه‌گیری ایزوتوپ‌های $\delta^{18}\text{O-SO}_4$ و $\delta^{32}\text{S-SO}_4$ ، اضافه کردن کادمیوم استات به منظور رسوب H_2S در نمونه‌های گوگردی (a)، اضافه کردن BaCl_2 ده درصد به منظور ته‌نشست سولفات (b)، ته‌نشست سولفات (c)، جدا کردن سولفات ته‌نشست شده از محلول (d)، ته‌نشست سولفات بر روی فیلتر $0.45 \mu\text{m}$ میکرومتر (e)، جدا کردن باریوم سولفات از فیلتر (f)

($29/5$ درجه سانتیگراد) نسبت به بقیه نمونه‌ها داشت. آب این چشمه گوگردی و آلوده به قیر است. هدایت الکتریکی (EC) و pH به ترتیب از $650 \mu\text{S/cm}$ تا $5704 \mu\text{S/cm}$ و 7 تا $8/05$ بود. بیشترین pH در P2 مشاهده شد که به نفت آلوده است. برای کاتیون‌ها، غلظت Ca^{2+} از $4/74$ تا $13/97 \text{ meq/L}$ و $3/07$ تا $8/38 \text{ meq/L}$ در نمونه‌های گروه A (نمونه‌های گوگردی) گروه B (نمونه‌های غیرگوگردی) تغییر می‌کند. در حالی که در گروه C (شورابه‌های نفتی) از $79/84$ تا $1497/08 \text{ meq/L}$ متغیر بود. غلظت Mg^{2+} از $2/05$ تا $6/32$ meq/L و $0/52$ تا $5/1 \text{ meq/L}$ در نمونه‌های گروه A و گروه B، در حالی که در گروه C از $79/98$ تا $425/58 \text{ meq/L}$ بود. غلظت $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ از $0/04$ تا $33/22 \text{ meq/L}$ و $0/08$ تا $8/92 \text{ meq/L}$ در نمونه‌های گروه A و گروه B، متغیر بود. غلظت $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ از 2538 تا 5288 meq/L در گروه C متغیر بود.

برای آنیون‌ها، غلظت Cl^- از $2/16$ تا $31/05 \text{ meq/L}$ ، $0/09$ تا $10/01$ meq/L در نمونه‌های گروه A و گروه B، 5907 تا 2653 meq/L گروه C متفاوت است. غلظت HCO_3^- از $0/61$ تا $5/95$ meq/L و $3/82$ تا $79/98 \text{ meq/L}$ در نمونه‌های گروه A و گروه B، در گروه C متغیر است. غلظت SO_4^{2-} از $1/71$ تا $15/24 \text{ meq/L}$ و $0/13$ تا $7/91 \text{ meq/L}$ در نمونه‌های گروه A و گروه B و

انحلال‌پذیری غلظت‌های مولی برابر Na^+ و Cl^- را در محلولی آزاد می‌کند که در آن نسبت معادل Na^+/Cl^- به دلیل انحلال‌پذیری تقریباً برابر با ۱ است. در مقابل، نمونه‌های آب غنی از کلراید اندکی زیر خط نسبت ۱:۱ است که نشان دهنده حذف جزئی Na^+ است، شاید با تبادل یونی معکوس از آب‌های زیرزمینی آلوده به شورابه نفتی مرتبط باشد (Richter et al., 1991; Hounslow, 1995; Cates et al., 1996; Dreyer, 1997; Appelo and Postma, 2005).

به منظور بررسی تأثیر احتمالی شورابه‌های نفتی بر هیدروژن‌شیمی آب‌های زیرزمینی آبخوان‌های کارستی جنوب غرب ایران نمودار ایزوتوپی $\delta^{18}\text{O-SO}_4$ و $\delta^{34}\text{S-SO}_4$ و نمودارهای ترکیبی سولفات و یون‌های اصلی به منظور شناسایی منشأ سولفات از تجزیه هیدروکربن‌های نفتی موجود و یا انحلال ژئیس در سازند تبخیری گچساران مورد استفاده قرار گرفتند.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- نتایج

بر اساس خلاصه پارامترهای اندازه‌گیری شده چشمه‌های نمونه‌برداری شده (جدول ۲)، دمای اکثر نمونه‌های آب زیرزمینی بین 19°C تا 23°C متغیر بوده است. با این حال، یک چشمه (S6) دمای بالاتری

ورودی به آب‌های زیرزمینی تبدیل شوند. با این حال، Farhadi (2021) گزارش داد که انحلال ژینس در آب‌های زیرزمینی کارست ممکن است باعث رخداد نوع آب Ca-SO₄ باشد که با سطوح بالای، SO₄²⁻ مشخص می‌شوند. گروه E نمونه‌های فوق شور (کلرید ۲۰۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر) بوده و در توالی‌های تبخیر، مارن و گچ سازند گچساران میوسن پایینی پدید می‌آیند (Rezaei et al., 2021). ارزیابی ویژگی‌های هیدروشیمیایی نشان داد که اغلب چشمه‌ها از نوع Na-Cl هستند، احتمالاً تحت تأثیر شورابه‌های مربوط به میدان نفتی قرار گرفته‌اند (Rezaei et al., 2019). نمونه‌های گروه F نمونه‌های گوگردی با تیپ غالب Ca-SO₄ می‌باشند. بررسی نمودار پایپر روند اختلاط نمونه‌های با آنیون غالب سولفات و کربنات با شورابه‌های نفتی را نشان می‌دهد.

جدول ۳ پارامترهای C متفاوت است. جدول ۳ پارامترهای فیزیوشیمیایی مطالعات پیشین، گروه D (Farhadi et al., 2021)، گروه E (Rezaei et al., 2021)، گروه F (Aboudi et al., 2019) را نشان می‌دهد.

بر اساس نمودار پایپر (شکل ۳)، نمونه‌های مورد مطالعه در این تحقیق (گروه A و گروه B) تیپ آب Ca-SO₄، CaHCO₃ و (گروه C) تیپ Na-Cl دارند. اکثر نمونه‌های آب زیرزمینی کارستی گروه D در ناحیه Ca-HCO₃ روی نمودار پراکنده شده‌اند. شباهت بین این نمونه‌ها از نظر هیدروشیمی یون‌های اصلی نشان دهنده برهمکنش قوی آب و سنگ‌های کربناته در منطقه مورد مطالعه است. انحلال کلسیت در طولانی مدت باعث می‌شود که Ca²⁺ و HCO₃⁻ به یون‌های غالب

Table 2- Physicochemical parameters measured on site and laboratory

جدول ۲- پارامترهای فیزیوشیمیایی اندازه‌گیری شده در محل و آزمایشگاه

Group		CBE %	EC (μS cm ⁻¹)	TDS (mg L ⁻¹)	T (°C)	pH	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ +K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻
							(meq L ⁻¹)					
Group A	Min	0.16	1413	918	22	7.1	4.74	2.05	0.04	0.61	1.71	2.16
	Max	2.48	5704	3632	29.5	7.8	13.97	6.32	33.22	5.95	15.24	31.05
	Mean	1.1	3102.5	2058.83	24.5	7.36	9.83	4.08	8.62	2.83	9.16	10.38
	SD	0.94	1699.6	1046.02	2.5	0.28	3.66	1.55	11.37	1.93	5.28	9.44
Group B	Min	0.89	400	260	19	7	3.07	0.52	0.08	0.8	0.013	0.09
	Max	4.82	3560	2300	24	8	8.38	5.1	8.92	8.55	7.91	10.01
	Mean	2.13	1483.4	958.42	22.5	7.51	5.22	3.22	1.97	3.25	2.62	4.56
	SD	1.18	1303.1	845.83	1.89	0.36	2.09	1.41	2.89	2.71	2.92	3.86
Group C	Min	-0.05	157520	102000	-	6.1	79.84	79.98	2538.2	3.82	6.25	2653.51
	Max	1.31	380000	266000	-	6.8	1497.08	425.58	5288.6	79.98	30.44	5907.82
	Mean	0.22	270013	183144	-	6.36	519.7	191.5	3503.5	25.15	20.84	4151.63
	SD	0.49	80290.4	58351.8	-	0.23	470.625	110.7	883.13	25.40	7.80	1123.8

Table 3- Physicochemical parameters of previous studies; Group D (Farhadi et al., 2021), Group E (Rezaei et al., 2021), and Group F (Aboudi et al., 2021)

جدول ۳- پارامترهای فیزیوشیمیایی مطالعات پیشین، گروه D (Farhadi et al., 2021)، گروه E (Rezaei et al., 2021)، گروه F (Aboudi et al., 2021)

Group	Type		CBE %	TDS (mg L ⁻¹)	pH	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ +K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻
						(meq L ⁻¹)					
Group D	CaHCO ₃	Min	-2.30	248	6.39	2.43	0.72	0.09	2.87	0.11	0.08
		Max	2.74	3542	7.88	10.20	3.60	33.46	6.62	10.82	35.40
		Mean	-0.05	646.4	7.25	4.39	1.66	3.89	4.42	1.76	3.84
		SD	1.15	731.86	0.31	1.68	0.75	8.04	1.02	2.41	8.23
Group E	Na-Cl	Min	-4.83	42269	-	71.86	31.60	575.65	1.20	29.17	599.10
		Max	4.18	402911	-	1724.64	545.07	4595.3	18.83	158.8	5631.57
		Mean	-1.02	179640.9	-	215.58	136.10	2559.7	2.61	92.94	2869.99
		SD	2.52	107834.7	-	418.84	118.74	1244.1	0.78	30.34	1456.50
Group F	CaSO ₄	Min	-0.64	563.5	7	22.40	4.75	23.26	0.02	0.08	24.44
		Max	-0.03	133000	8	66.75	22.30	143.69	51.19	69.52	99.89
		Mean	-0.22	17071.06	7.66	46.91	11.54	49.50	18.8	29.43	51.73
		SD	0.16	41088.67	0.47	13.73	5.46	39.37	16.67	23.64	24.04

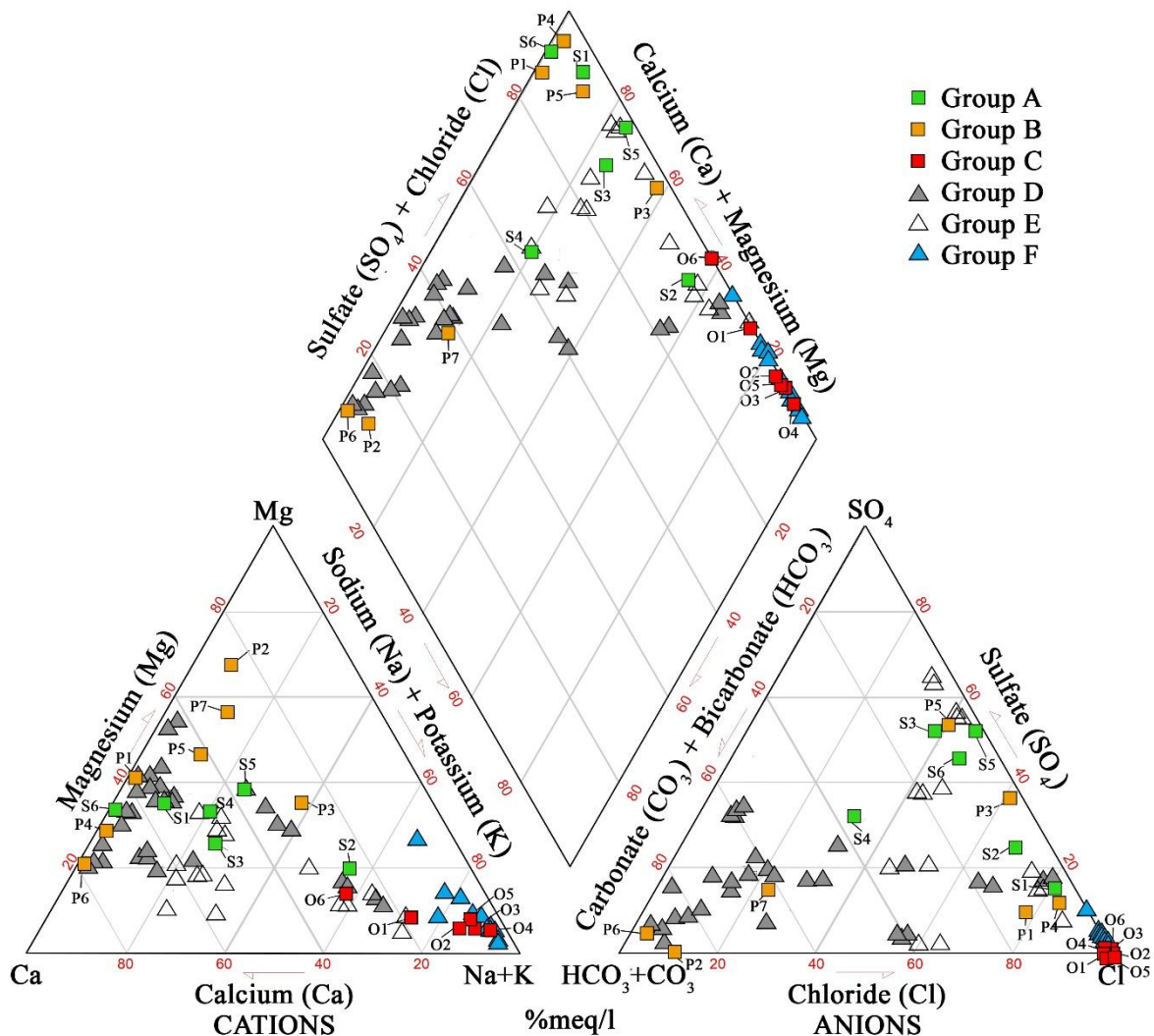


Fig. 3- Piper diagram of karst groundwater samples and oil field water samples. The present study includes group A (sulfuric samples), group B (non-sulfuric samples), group C (oil field water), group D (Farhadi, 1401), group E (Aboudi et al., 2019) and group F (Rezaei et al., 2021).

شکل ۳- نمودار پایپر نمونه‌های آب زیرزمینی کارستی و شورابه‌های نفتی. مطالعه حاضر شامل گروه A (نمونه‌های گوگردی)، گروه B (نمونه‌های غیر گوگردی)، گروه C (نمونه‌های شورابه نفتی)، گروه D (Farhadi et al., 2021)، گروه E (Rezaei et al., 2021) و گروه F (Aboudi et al., 2019) هستند.

هیدروشیمیایی تعیین کرد (Liu et al., 2017). در این نمودار عضو نهایی با ترکیب کلروسدیک در خط اختلاط بین آب‌های شور و شیرین معمولاً آب دریا در نظر گرفته می‌شود (Giménez-Forcada, 2010). عمدتاً جانشینی رخساره‌ها در امتداد خط اختلاط نشان‌دهنده اختلاط دوتایی ساده با دخالت اندک یا بدون واکنش‌های تبادل یونی است. با توجه به شکل ۴ تغییرات نمونه‌ها به سمت شور شدگی در نمونه‌های گروه B (نمونه‌های آلوده نفتی) دیده می‌شود.

به منظور بررسی اختلاط آب‌های شور عمیق با آب‌های زیرزمینی کارستی استان‌های جنوبی و بررسی نفوذ شورابه‌های نفتی عمیق به آبخوان‌های کارستی و اثر آن بر رخساره‌های هیدروژئوشیمیایی نمونه‌های آب زیرزمینی، از نمودار تحولات رخساره‌های هیدروشیمیایی (HFED¹⁰) استفاده شده است (شکل ۴). کاربرد این روش نشان می‌دهد که تغییرات هیدروشیمیایی را می‌توان در قالب الگویی از نفوذ آب شور، وضعیت کیفی آب زیرزمینی، رفتار آبخوان و شرایط

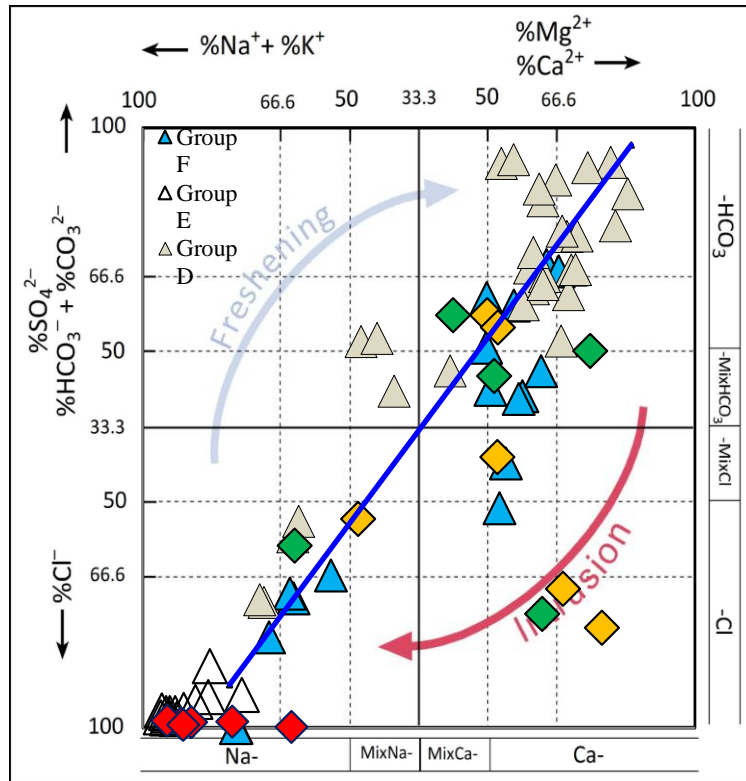


Fig. 4- Hydrochemical facies evolution diagram (HFE-Diagram) of studies samples

شکل ۴- تحولات رخساره‌های - هیدروشیمیایی (HFED) نمونه‌های مورد مطالعه

قیری است (Aghanabati, 2004). با این حال، برخی از چشمه‌ها عموماً در لبه انحلال سازند تبخیری گچساران قرار دارند.

نمونه‌های گروه C و گروه E، دارای غلظت کل جامدات محلول (TDS^{11}) و کلر بالایی هستند. با توجه به شکل ۶A نسبت مولی Na/Cl در برابر TDS، دو دسته مجزا مشاهده می‌شود. دسته A مربوط به آب‌های زیرزمینی با انحلال هالیت و دسته B مربوط به شورابه‌های نفتی است. نسبت مولی Na/Cl در شورابه‌های نفتی کمتر از آب‌های زیرزمینی است. مشاهده می‌شود که نمونه‌های گروه A، گروه B، گروه D، گروه F در یک دسته و نمونه‌های گروه C و گروه E در دسته دیگر قرار می‌گیرند. با توجه به نمودار شکل ۶B نسبت Cl در برابر TDS در همه نمونه‌ها روند افزایشی و شکل ۶C نسبت SO_4 به Cl در نمونه‌های گروه A، گروه B، گروه D، گروه F روند افزایشی و در نمونه‌های گروه C و گروه E روند کاهشی دارند.

۳-۱-۲- انحلال کربنات‌ها و تبخیری‌ها

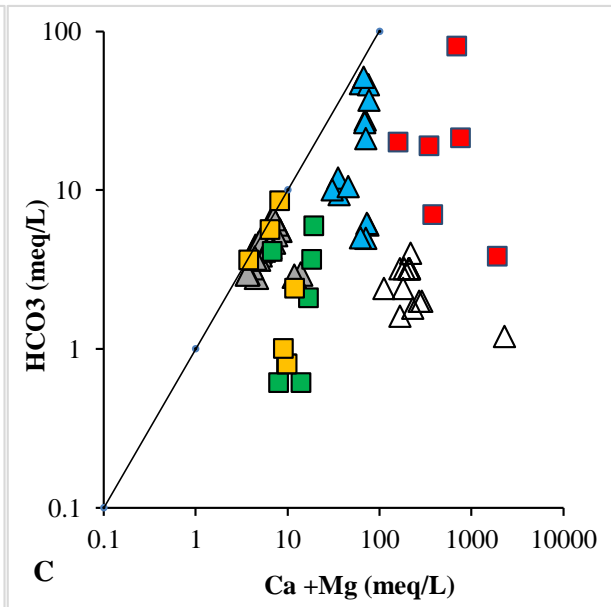
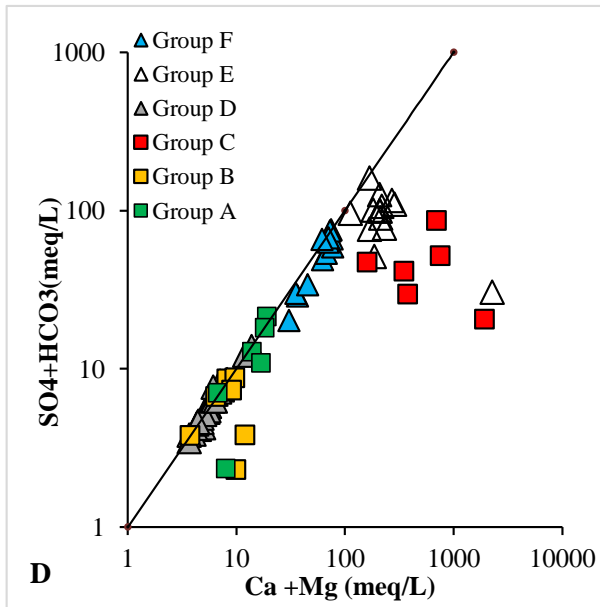
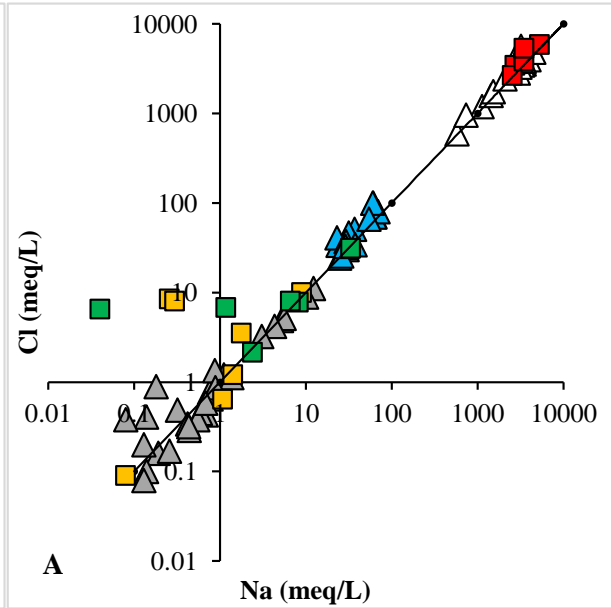
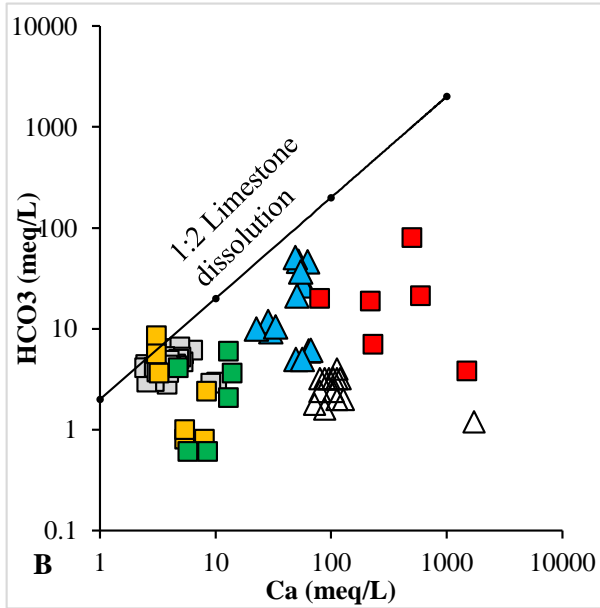
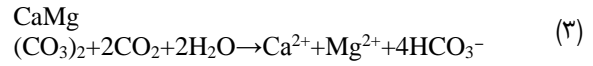
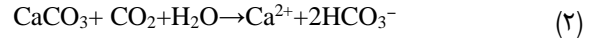
واکنش‌های زیر انحلال کلسیت (معادله (۲))، کانی غالب در سنگ آهک و دولومیت (معادله (۳)) را که اغلب با کلسیت همراه است، توصیف می‌کند:

اکثر نمونه‌های گروه A، گروه B، گروه D و گروه F در رخساره $CaHCO_3$ قرار دارند که این نمونه‌ها در زیر خط قرار گرفته‌اند که نشان‌دهنده تغییرات به سمت شوری است.

۳-۱-۱- انحلال هالیت

نسبت کاتیون‌ها و آنیون‌ها (شکل ۵) را می‌توان برای استنباط برهمکنش سنگ-آب و تکامل شیمیایی آب‌های زیرزمینی استفاده کرد (Drever, 1997). رابطه بین Na^+ و Cl^- در شکل ۵A نشان می‌دهد که نمونه‌های آب زیرزمینی و شورابه‌های نفتی در امتداد خط نسبت $Cl^-:Na^+$ 1:1 قرار دارند. نسبت مولی Na/Cl ۱:۱ آب چشمه‌ها از شورابه‌های نفتی و چشمه‌های شور متمایز است (میانگین نسبت مولی Na/Cl بین ۰/۲ و ۱/۶ محاسبه شده است). نسبت تقریباً یکسان Na/Cl در چشمه‌ها نشان می‌دهد که انحلال هالیت سازندهای رسوبی سنگ مخزن، منبع اصلی این یون‌ها است که بر شیمی آب چشمه تأثیر می‌گذارد و نمونه‌ها در نمودار حول خط ۱:۱ ترسیم می‌شود. محتمل‌ترین منبع هالیت سازند تبخیری گچساران است که در بالای کربنات الیگومیوسن (آسماری) قرار گرفته و متشکل از سنگ‌های نسبتاً نمکی، گچ، انیدریت، مارن‌های رنگارنگ، سنگ آهک و مقداری شیل

با ادامه این واکنش‌ها، غلظت کل یون‌های کلسیم و منیزیم بر حسب meq/L با غلظت HCO_3^- حاصل از انحلال این مواد معدنی توسط اسید کربنیک متعادل می‌شود (شکل ۵B).



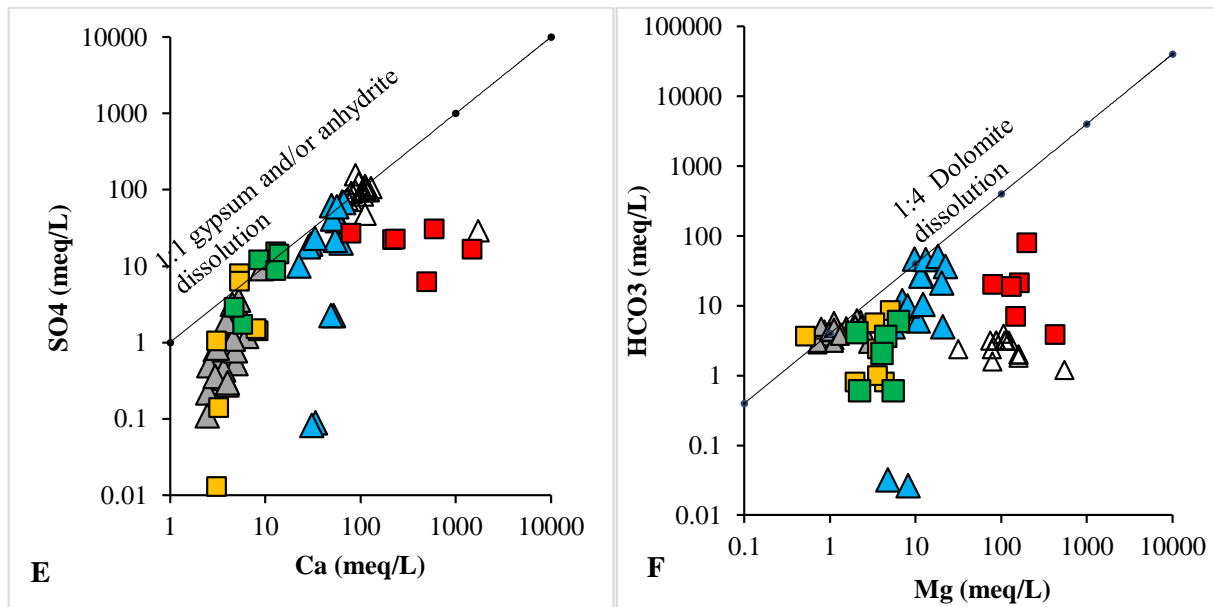
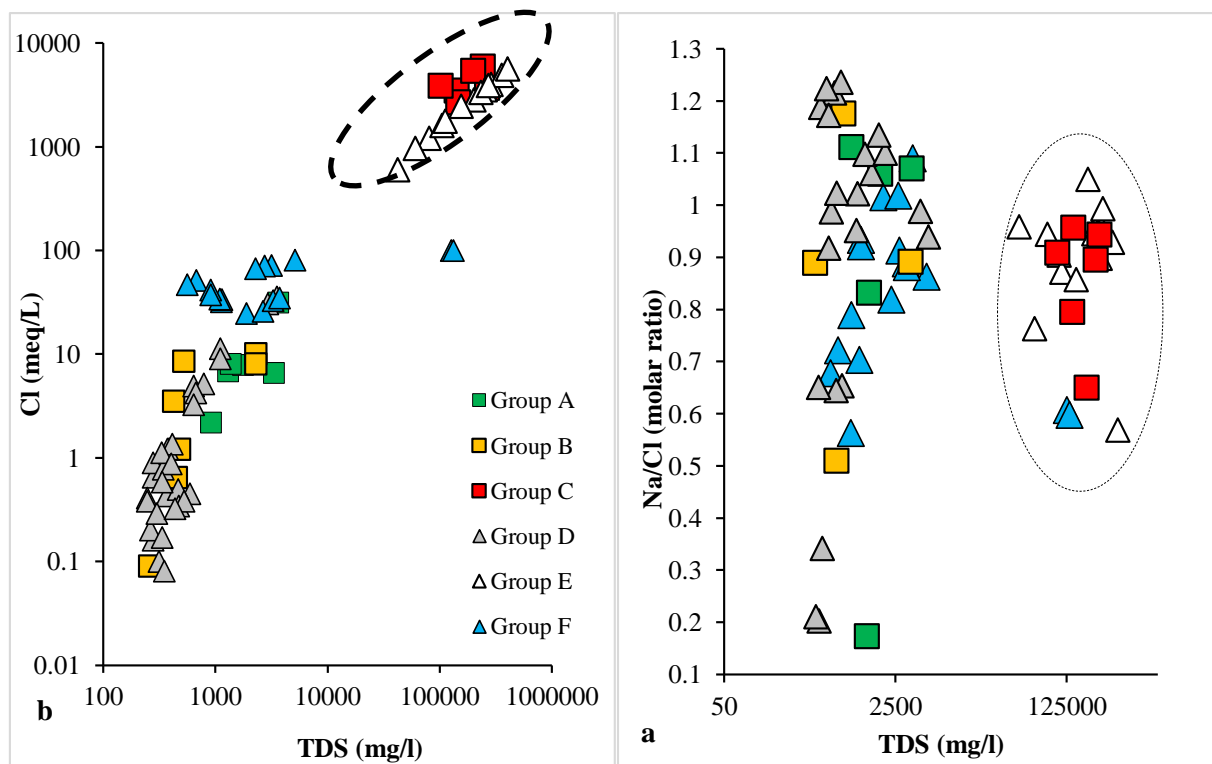


Fig. 5- Scatter plots of major ions, Na/Cl, Ca/HCO₃, Ca+Mg/HCO₃, Ca+Mg/SO₄+HCO₃, Ca/SO₄, Mg/HCO₃ با شکل ۵- نمودارهای ترکیبی یونهای اصلی Na/Cl، Ca/HCO₃، Ca+Mg/HCO₃، Ca+Mg/SO₄+HCO₃، Ca/SO₄، Mg/HCO₃ و Mg/HCO₃ توجه به محدوده وسیع تغییرات آبهای زیرزمینی و شورابه‌های نفتی نمودارها به صورت لگاریتمی رسم شده‌اند



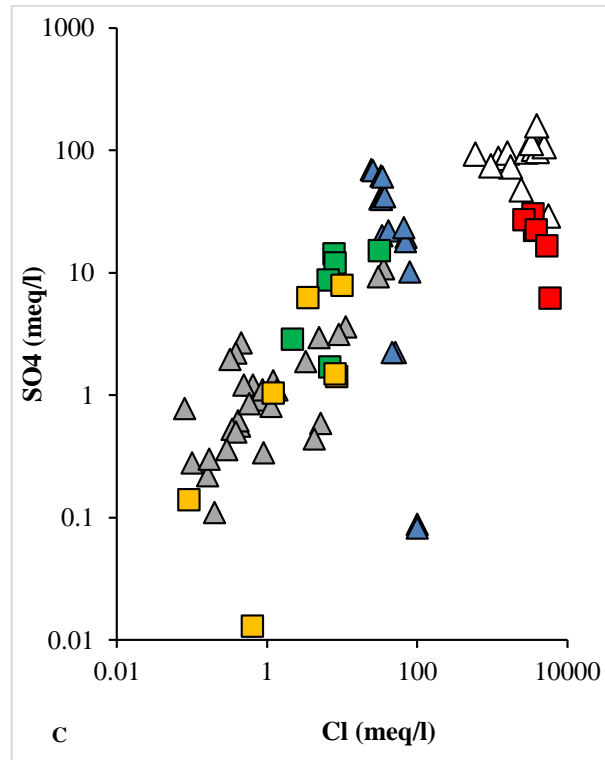


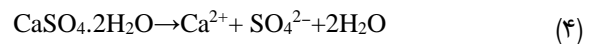
Fig. 6- Scatter plots of Na/Cl vs. TDS, Cl vs. TDS, and SO₄ vs. Cl
 شکل ۶- نمودارهای ترکیبی Na/Cl در برابر TDS، Cl در برابر SO₄، TDS در برابر Cl

زیرزمینی، در امتداد خط تعادل قرار می‌گیرند (شکل ۵B و ۵F). این نشان می‌دهد که Ca^{2+} ، Mg^{2+} و HCO_3^- از انحلال کانی‌های کربناته مشتق می‌شوند. Ca^{2+} و Mg^{2+} از نسبت استوکیومتری فراتر می‌روند و نقاط نشان‌دهنده آب‌های زیرزمینی، در زیر خط همسان قرار می‌گیرند. این Ca^{2+} و Mg^{2+} مازاد در مقابل HCO_3^- را می‌توان با فرآیند تبادل کاتیونی توضیح داد.

۳-۱-۳- تعیین منشأ سولفات آب‌های زیرزمینی با استفاده از ایزوتوپ‌ها

سولفید هیدروژن (سولفید) یک ترکیب فرار و اسیدی است که در صورت وجود در آب‌های زیرزمینی می‌تواند باعث خوردگی لوله‌های فولادی، ایجاد بوی فاسد تخم مرغ و در غلظت‌های بالاتر اثرات مضر برای سلامت انسان شود (Driver and Freedman, 1993). فعالیت‌های تولید نفت و/یا مهاجرت طبیعی از سازندهای نفت‌دار می‌تواند به طور بالقوه منبع سولفید در آب‌های زیرزمینی باشد. با این حال، سولفید اغلب در مایعات نفتی (Collins, 1975)، گازهای طبیعی و در گاز پوشش چاه نفت در شناسایی شده است (Siemak and Gelbs, 1985). بنابراین، مسیرهای زمین‌شناسی و مسیرهای ناشی از زیرساخت‌های تولید نفت، می‌توانند سولفیدها را به آب‌های زیرزمینی

در مواردی که غلظت کلسیم و منیزیم بیش از HCO_3^- در آب‌های چشمه است (شکل ۵E)، می‌توان آن را به انحلال اضافی مواد معدنی حاوی سولفات تبیین نمود. ژپس و انیدریت همراه با هالیت در سازند تبخیری وجود دارند. حالیت انیدریت در آب کم است، اما محصول هیدراتاسیون آن، ژپس، به ویژه در حضور کلسیت یا هالیت حالیت بیشتری دارد (Deer et al., 1966). انحلال گچ غلظت مولی برابری از یون‌های کلسیم و سولفات تولید می‌کند و با واکنش زیر شرح داده می‌شود:



انحلال ترکیبی، کربنات و گچ منجر به غلظت‌های میلی‌الکی والان مساوی از کاتیون‌ها و آنیون‌ها کلسیم، منیزیم، بی کربنات و سولفات در محلول می‌شود (معادله ۴) همانطور که در ۵D مشاهده شده است. این نشان می‌دهد که علاوه بر انحلال هالیت، انحلال مواد معدنی کربناته و سولفات در ترکیب یونی اصلی آب چشمه مشارکت می‌کنند. همانطور که در شکل ۵E دیده می‌شود، نمونه‌های با انحلال غالب ژپس در حول خط ۱:۱ در نمودار $Ca^{2+}:SO_4^{2-}$ قرار می‌گیرند. نمودارهای Ca^{2+} در مقابل HCO_3^- و Mg^{2+} در مقابل HCO_3^- (۵F) نشان می‌دهند که برای نمونه‌های با تیپ آب $CaHCO_3$ نسبت‌های Ca^{2+}/HCO_3^- و Mg^{2+}/HCO_3^- تقریباً ۱ و نقاط نشان‌دهنده آب

(mg/L) در چشمه‌های گوگردی (چهار محل نمونه‌برداری) و چشمه های غیرگوگردی (دو محل نمونه‌برداری) مشاهده شد. علاوه بر سولفات نسبتاً بالا (تا ۷۳۱ میلی گرم در لیتر)، این نمونه‌های آب زیرزمینی TDS، Ca^{2+} و Mg^{2+} بالاتری داشتند (شکل ۷). تمام نمونه‌های آب‌های زیرزمینی مورد مطالعه نسبت به ژئوپس اشباع نشده‌اند (شکل ۷) که نشان دهنده پتانسیل انحلال ژئوپس است.

در بالای سازندهای نفتی وارد کنند. در منطقه مورد مطالعه سولفات ممکن است ناشی از انحلال سازندهای تبخیری باشد که در شرایط احیایی به سولفید هیدروژن تبدیل شود. در این مطالعه با بررسی و آنالیز شورابه‌های نفتی تفکیک منشأ سولفات متأثر از سازندهای تبخیری یا میداین نفتی مشخص شده است. علاوه بر آب‌های زیرزمینی شور، آب‌های زیرزمینی غنی از سولفات ($SO_4^{2-} > 100$)

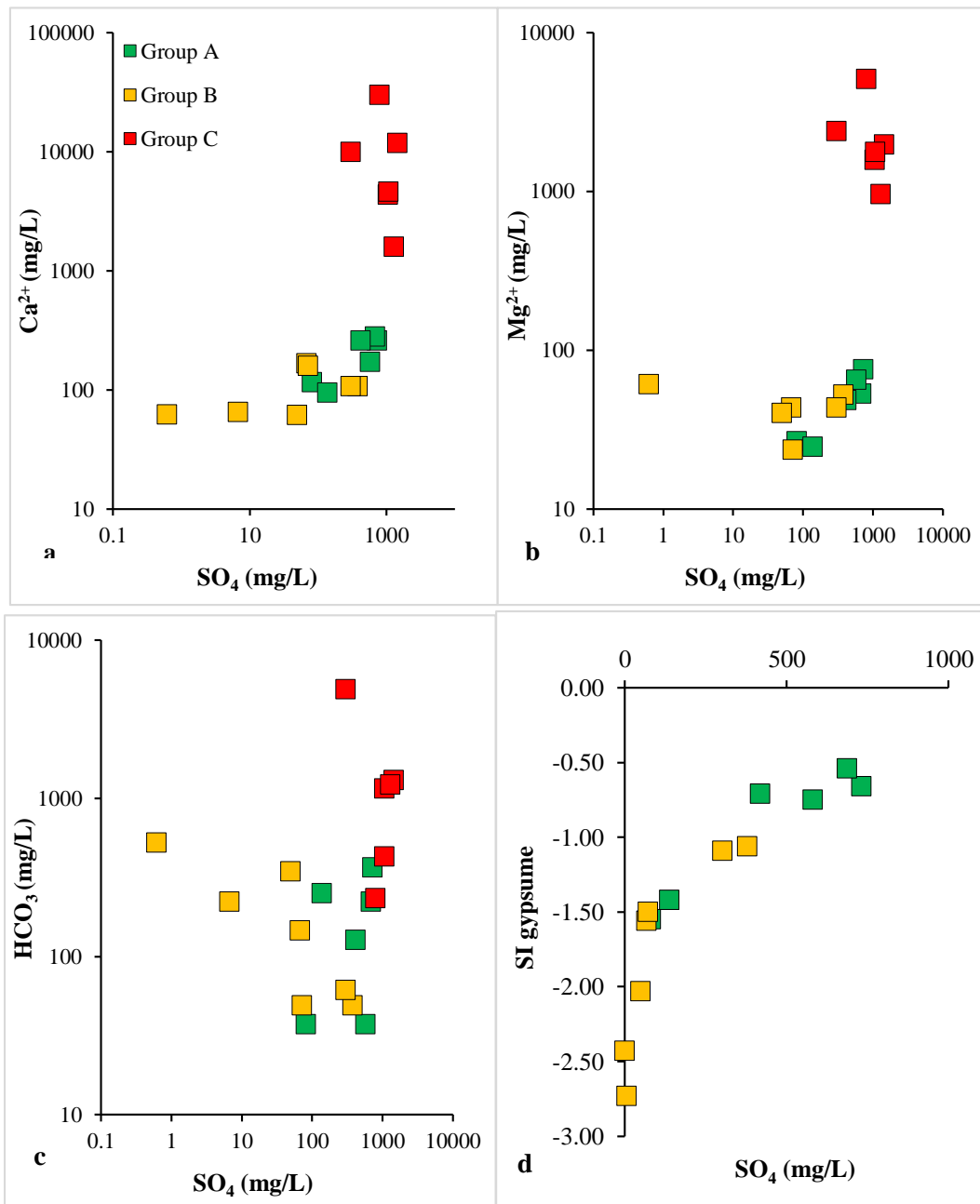


Fig. 7- Scatter plots of major ions and water sulfate in samples of Group A (Sulfuric samples), Group B (Non sulfuric samples), and Group C (Oil field water samples)

شکل ۷- نمودارهای ترکیبی یون‌های اصلی با سولفات آب نمونه‌های مورد مطالعه. گروه A (چشمه‌های گوگردی)، گروه B (چشمه‌های غیرگوگردی) و گروه C (شورابه‌های نفتی)

را نیز بین واحدها نشان دهند، تجزیه و تحلیل شد. نمودار ایزوتوپی $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ در برابر $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ به منظور تعیین منشأ سولفات مورد استفاده قرار گرفت. توزیع مقادیر $\delta^{34}\text{S}$ و $\delta^{18}\text{O}$ سولفات محلول (شکل ۹) نشان می‌دهد که نمونه‌هایی که تحت تأثیر احیاء سولفات (عدم سولفید) قرار نمی‌گیرند، دارای سبک‌ترین مقادیر ایزوتوپی هستند، در حالی که نمونه‌هایی که به نظر می‌رسد بیشترین تأثیر را از احیاء سولفات دارند (بالاترین غلظت سولفید) عموماً سنگین‌ترین مقادیر ایزوتوپی را دارند. اگر سولفید در محل در سفره آب زیرزمینی تولید شود، غنی‌سازی $\delta^{34}\text{S}$ و $\delta^{18}\text{O}$ سولفات اغلب از یک روند خطی مثبت پیروی می‌کند که از ترکیب ایزوتوپی نمونه‌ها تحت تأثیر کاهش سولفات قرار نمی‌گیرد. با توجه به نمودار شکل ۹ دو گروه از نمونه‌ها قابل تشخیص هستند. نمونه‌های گروه A نمونه‌های آب زیرزمینی و شورابه نفتی که تحت تأثیر انحلال تبخیری‌ها هستند. نمونه‌های گروه B، تحت تأثیر شورابه‌های نفتی قرار یا احیاء سولفات می‌گیرند.

۳-۲- بحث

این مطالعه با استفاده از داده‌های مطالعات پیشین و همچنین انجام آنالیزهای هیدروژئوشیمی و ایزوتوپی، با تفسیر مجموعه داده‌های یکپارچه از شاخص‌های ژئوشیمیایی و ایزوتوپی سعی در شناسایی منشأ سولفات در آبخوان‌های کارستی دارد.

ترکیب ایزوتوپی سولفات ($\delta^{18}\text{O}$ و $\delta^{34}\text{S}$) و غلظت سولفید به منظور تشخیص منابع سولفید در آب‌های زیرزمینی استفاده شد. در طی فرآیند احیاء باکتریایی سولفات، غلظت سولفات در آب‌های زیرزمینی کاهش می‌یابد؛ زیرا سولفات به سولفید احیاء می‌شود. این احیاء با غنی‌سازی ترجیحی ایزوتوپ‌های سنگین‌تر $\delta^{34}\text{S}$ و $\delta^{18}\text{O}$ در سولفات باقی‌مانده آب‌های زیرزمینی همراه است (Krouse and Mayer, 2000). نمودار مقادیر $\delta^{34}\text{S}$ سولفات در مقابل غلظت سولفات نشان می‌دهد که هیچ ارتباطی بین مقادیر ایزوتوپی گوگرد و غلظت سولفات وجود ندارد (شکل ۸). این در تضاد با چندین مطالعه آب‌های زیرزمینی است که نشان داده‌اند در شرایط کاهش سولفات باکتریایی، مقادیر $\delta^{34}\text{S}$ سولفات باقیمانده با کاهش همزمان غلظت سولفات به طور فزاینده‌ای سنگین می‌شود (Mayer et al., 1995; Robertson and Schiff, 1994). احیاء باکتریایی سولفات در دو نمونه S6 و P1 بسیار محتمل است. الگوی مشاهده شده در آب‌های زیرزمینی منطقه مورد مطالعه نشان می‌دهد که منابع سولفات (کمیت و/یا ترکیب ایزوتوپی) ممکن است در منطقه مورد مطالعه متفاوت باشد، یا اینکه سولفید در آب‌های زیرزمینی ممکن است به دلیل یک منبع خارجی مانند مهاجرت گازهای حاوی سولفید از سازندهای نفت باشد.

ترکیبات ایزوتوپ اکسیژن و گوگرد یون‌های سولفات محلول ($\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ و $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$) برای ارزیابی اینکه آیا ممکن است تفاوت‌هایی

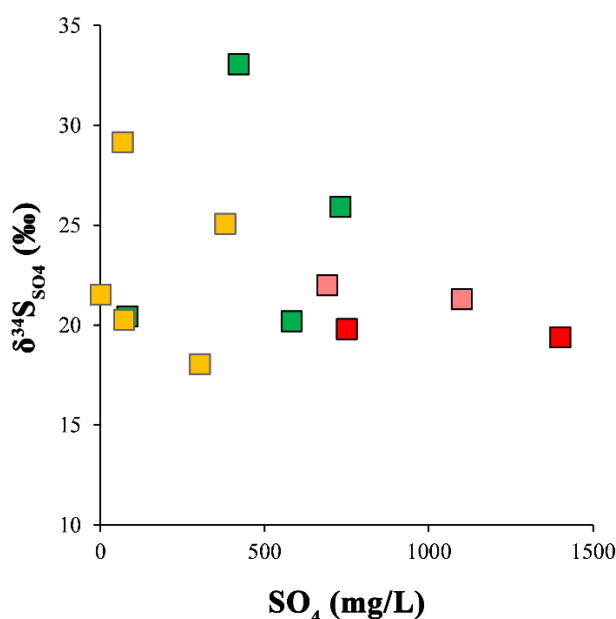


Fig. 8- Scatter plots of water sulfate versus $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ isotope
شکل ۸- نمودار ایزوتوپی $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ در برابر غلظت سولفات

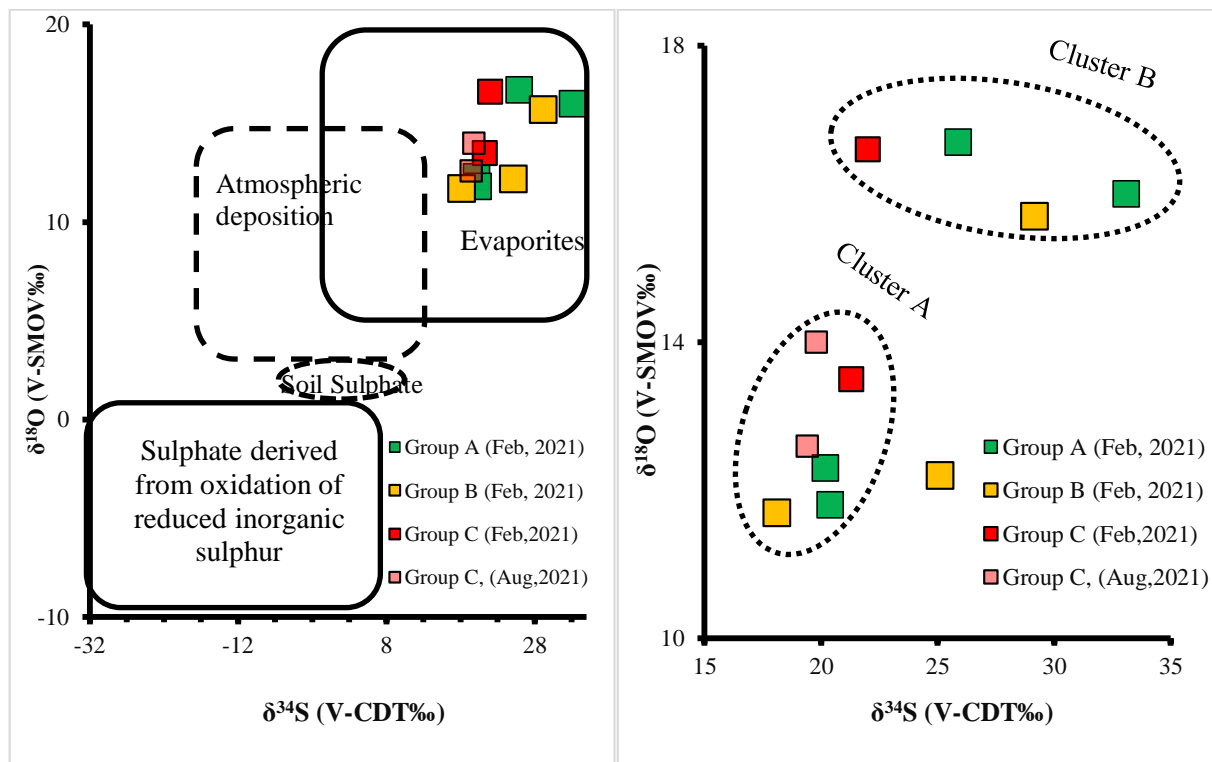
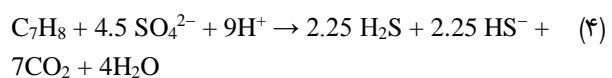


Fig. 9- Isotopic diagram of $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ و $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ of studied samples.

شکل ۹- نمودار ایزوتوپی $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ و $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ نمونه‌های مورد مطالعه

غیرگوگردی (۰/۷۷) است. شورابه‌های نفتی اغلب نسبت SO_4/Cl خیلی کمی (کمتر از ۰/۰۱) دارند (Whittemore, 1995). کاهش باکتریایی سولفات یک فعالیت متابولیکی مهم در بسیاری از آبخوان‌های نفتی آلوده به هیدروکربن است (Wiedemeier et al., 1999). در طی احیاء باکتریایی سولفات، باکتری‌ها سولفات SO_4^{2-} را به سولفید S^{2-} ، کاهش می‌دهند. در اینجا به عنوان مجموع H_2S و S^{2-} تعریف شده است. به‌طور همزمان آلاینده‌های هیدروکربنی و دیگر ترکیبات ارگانیک اکسید شده H_2O و CO_2 تولید می‌کنند. بنابراین احیاء باکتریایی سولفات باعث کاهش آلاینده‌های هیدروکربنی در آبخوان‌های آلوده می‌شوند (Thierrin et al., 1993; Vroblesky et al., 1996; Reinhard et al., 1997; Anderson and Lovley, 2000). معادله استوکیومتری احیاء سولفات هیدروکربن‌های نفتی (با استفاده از تولوئن به عنوان ترکیب هدف) به شرح زیر است (معادله (۴) (Azabou et al., 2007, Hoa et al., 2007):



نتایج $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ و $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ نشان‌دهنده دو منبع مختلف سولفات در آب‌های زیرزمینی مورد مطالعه است. در مورد آب‌های زیرزمینی منسوب به دسته اول، سولفات نتیجه برهم‌کنش آب و سنگ با سولفات‌های تبخیری (مانند گچ و انیدریت) سازند تبخیری گچساران

جریان آب زیرزمینی کارستی در آبخوان‌های مورد مطالعه تحت تأثیر انحلال کربنات‌ها، انحلال تبخیری‌ها و شورابه‌های نفتی قرار دارد. اهمیت وجود کربنات‌ها، تبخیری‌ها و شورابه‌های نفتی در تأثیرگذاری بر ژئوشیمی عناصر اصلی زمانی مشخص می‌شود که داده‌های شورابه‌های نفتی همراه با داده‌های آب‌های زیرزمینی کارستی در نمودار پایپر (شکل ۲) گنجانده شده است. بررسی‌های هیدروشیمی نشان داد که تیپ غالب آب در چشمه‌های گروه A (نمونه‌های گوگردی) سولفات کلسیک ناشی از انحلال سازند گچساران، در گروه B (نمونه‌های چشمه‌های غیرگوگردی) بیکربنات کلسیک ناشی از انحلال کربنات‌ها، گروه C (نمونه‌های شورابه‌های نفتی) کلروره سدیک، گروه D (چشمه‌های بزرگ کارستی (Farhadi et al., 2021)) بیکربنات کلسیک ناشی از انحلال کربنات‌ها، گروه E (چشمه‌های شور شور (Rezaei et al., 2021)) کلروره سدیک ناشی از انحلال هالیت و نفوذ شورابه‌های نفتی، گروه F (چشمه‌های گوگردی (Aboudi et al., 2019)) است. با بررسی و مطالعه انواع چشمه‌های آب زیرزمینی در آبخوان‌های کارستی جنوب غرب ایران روند اختلاط با شورابه‌های نفتی در نمونه‌هایی با تیپ آنیون غالب سولفات و کربنات دیده می‌شود.

با توجه به جدول ۴ میانگین نسبت SO_4/Cl در نمونه‌های گروه A (چشمه‌های گوگردی) (۱/۱۳) بیشتر از نمونه‌های گروه B (چشمه‌های

است. در گروه دوم، نتایج $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ و $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ چشمه‌ها با چاه شورابه نفتی در یک دسته قرار گرفته است که نشان می‌دهد سولفات ممکن است از متأثر از مواد نفتی باشد که می‌تواند این نتیجه در تحقیقات آتی با استفاده از ایزوتوپ‌های دیگر همانند $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ ، $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ و $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ بررسی شود.

۴- نتیجه‌گیری

این مقاله بر شیمی یون اصلی و ایزوتوپ سولفور آب زیرزمینی در منابع آب کارستی در استان‌های جنوب غربی برای تعیین منشأ سولفات و فرآیندهای هیدروشیمیایی مرتبط متمرکز شده است. وجود چشمه‌های گوگردی در آبخوان‌های کارستی جنوب غرب ایران متداول است که بیشتر آن‌ها با تبخیری‌ها، مارن و گچ سازند گچساران در ارتباط هستند، که مهم‌ترین سرپوش سنگی مخازن نفتی در زاگرس هستند. کیفیت آب زیرزمینی در آبخوان‌های کارستی جنوب غرب ایران تحت تأثیر

عوامل زیادی مانند فرآیندهای استخراج و انتقال نفت و همچنین برهمکنش آب - سنگ قرار دارد. شیمی آب‌های زیرزمینی در آبخوان‌های کارستی تحت تأثیر برهم کنش آب-سنگ قرار گرفته است. چشمه‌های گوگردی غلظت بالای SO_4 متأثر از انحلال لایه‌های ژیبسی سازند گچساران دارند. نمونه‌های آب زیرزمینی مورد مطالعه سه رخساره آنیونی خاص را نشان می‌دهند: نوع سولفات - کلسیک از انحلال ژیبس، بی‌کربناته - کلسیک از انحلال کلسیت و کلروه - سدیک از آلودگی شورابه‌های نفتی و انحلال هالیت. غلظت سولفات آب‌های زیرزمینی بین 0.13 meq/L تا $15/3 \text{ meq/L}$ با میانگین $5/64 \text{ meq/L}$ است که حداقل و حداکثر آن به ترتیب مربوط به نمونه‌های P2 و S2 است. روابط بین $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ و $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ نشان می‌دهد که سولفات در آب‌های زیرزمینی عمدتاً از انحلال سازند تبخیری گچساران و سپس ناشی از تأثیر میداین نفتی است.

Table 4- Summary of geochemical data (average values) of samples of group A, group B, and group C
جدول ۴- خلاصه داده‌های ژئوشیمیایی (مقادیر میانگین بر حسب میلی‌اکی‌والان بر لیتر) نمونه‌های گروه A، گروه B و گروه C

Water samples		Na/Cl	SO ₄ /Cl	Ca/Cl	HCO ₃ /Cl
Group A	S1	0.17	0.25	3.39	0.09
	S2	1.07	0.49	0.85	0.19
	S3	1.06	1.84	0.98	0.47
	S4	1.11	1.33	1.65	1.9
	S5	0.83	1.51	0.71	0.08
	S6	0.01	1.34	1.48	0.32
Average of Group A		0.7	1.13	1.51	0.51
Group B	P1	0.03	0.16	5.9	0.28
	P2	1.68	0.02	237.69	13.35
	P3	0.89	0.79	0.68	0.07
	P4	0.04	0.18	5.32	0.09
	P5	0.51	1.8	0.85	0.28
	P6	0.89	1.55	23.21	40.22
	P7	1.18	0.86	2.95	4.69
Average of Group B		0.74	0.77	39.52	8.43
Group C	O1	0.5882	0.0014	0.0482	0.0235
	O2	0.5223	0.0120	0.0978	0.0106
	O3	0.6195	0.0082	0.0339	0.0089
	O4	0.6285	0.0139	0.0171	0.0131
	O5	0.5968	0.008	0.0343	0.0031
	O6	0.4266	0.0042	0.1596	0.0012
Average of Group C		0.86	0.0058	35.37	0.0058

۵- تشکر و قدردانی

دکتری) جهت انجام پژوهش‌های لازم در آزمایشگاه هیدروایزوتوپ نهایت قدردانی و تشکر را دارند.

نویسندگان این مقاله از وزارت علوم، تحقیقات و فناوری، دانشگاه شهید بهشتی به دلیل حمایت مالی (کمک هزینه فرصت مطالعاتی دوره

بی نوشتها

- 1- Principal Component Analysis
- 2- Hierarchical Clustering Analysis
- 3- Electrical Conductivity
- 4- High-Density Polyethylene
- 5- Flame Atomic Absorption Spectrophotometer
- 6- National Iranian Oil Company
- 7- Chromatography Ion
- 8- Echarge Balance Error Percentage
- 9- Isotope Ratio Mass Spectrometry
- 10- Hydrochemical Facies Diagram
- 11- Total Dissolved Solids

۷- مراجع

- Aboudi ST, Chitsazan M, Charchi A (2020) Hydrochemical investigation of Khuzestan Sulfur Springs using multivariate statistical analysis. *Iran-Water Resources Research* 16(1):240–252 (In Persian)
- Aghanabati A (2004) *Geology of Iran*. Publication of Geological Survey and Mineral Exploration of Iran, Tehran, Iran
- Alimoradi S, Nassery, HR, Alijani F, Karimi H (2020) Determining the sources of salinity, temperature and hydrogen sulfide of the biggest sulfur springs in Iran, Changuleh sulfur and thermal springs, west of Ilam Province. *Advanced Applied Geology* 11(4):770-788 (In Persian)
- Appelo CAJ, Postma D (2005) *Groundwater and Pollution*, second ed. A.A. Balkema Publishers, Leiden
- Atekwana A, Seeger EJ (2015) Carbonate and carbon isotopic evolution of groundwater contaminated by produced water brine with hydrocarbons. *Applied Geochemistry* 63:105-115
- Azabou S, Mechichi T, Patel Bharat KC, Sayadi S (2007) Isolation and characterization of a mesophilic heavy-metals-tolerant sulfate-reducing bacterium *Desulfomicrobium* sp. from an enrichment culture using phosphogypsum as a sulfate source. *Journal of Hazardous Material* 140(1-2):264-270
- Bao Y, Pang Zh, Huang T, Li Y, Tian J, Luo J, Qian T (2022) Chemical and isotopic evidences on evaporite dissolution as the origin of high sulfate water in a karst geothermal reservoir. *Applied Geochemistry* Journal 145:105419
- Besser H, Hamed Y (2019) Causes and risk evaluation of oil and brine contamination in the Lower Cretaceous Continental Intercalaire aquifer in the Kebili region of southern Tunisia using chemical fingerprinting techniques. *Environmental Pollution* 253:412-423
- Cates DA, Knox RC, Sabatini DA (1996) The impact of ion exchange processes on subsurface brine transport as observed on piper diagrams. *Ground Water* 34(3):532–544
- Chidambaram S, Karmegam U, Prasanna MV, Sasidhar P, Vasanthavigar M (2011) A study on hydrochemical elucidation of coastal groundwater in and around Kalpakkam region, southern india. *Environmental Earth Sciences* 64(5):1419-1431
- Chitsazan M, Shacheri S, Mirzaee Y, Aboudi T (2017) Assessment of water resources mixing in karstic aquifers: A case study of Garu Karstic Springs, East of Khuzestan. *Advanced Applied Geology* 7(2):65–75 (In Persian)
- Collins A (1975) *Geochemistry of Oil Field Waters*. 1 Elsevier. Siemak, J.B., Gelbs, M., 1985. January. Operating experience with a two-stage H₂S scrubber using caustic soda. In: SPE California Regional Meeting. Society of Petroleum Engineers
- Dixon W, Chiswell B (1992) The use of hydrochemical sections to identify recharge areas and saline intrusions in alluvial aquifers, Southeast Queensland, Australia. *Journal of Hydrogeology* 135(1-4):259–274
- Drever JI (1997) *The geochemistry of natural waters: Surface and groundwater environments*. Prentice-Hall
- Driver L, Freedman E (1993) Report to congress on hydrogen sulfide air emissions associated with the extraction of oil and natural gas. In: Final report (No. PB-94- 131224/XAB; EPA-453/R-93/045). Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC (United States). Office of Air Quality Planning and Standards
- Farhadi S (2021) Determination of recharge sources of Zagros karst springs in North East Khuzestan based on Hydrogeochemistry and isotopes. Ph.D. Thesis, Beheshti University, 229 (In Persian)
- Ford DC, Williams PW (2007) *Karst Hydrogeology and Geomorphology*. Wiley, Chichester
- Herkelrath WN, Kharaka YK, Thordsen, JJ, Abbott MM (2007) Hydrology and subsurface transport of oil-field brine at the U.S. Geological Survey OSPER site “A”, Osage County, Oklahoma. *Applied Geochemistry* 22(10):2155–2163
- Hoa TTH, Liamleam W, Annachhatre AP (2007) Lead removal through biologicalsulfate reduction process. *Bioresource Technology* 98(13):2538-2548
- Hounslow A (1995) *Water quality data: Analysis and interpretation*. CRC Press

- Kharaka YK, Kakouros E, Thordsen JJ, Ambats G, Abbott MM (2007) Fate and groundwater impacts of produced water releases at OSPER "B" site, Osage County, Oklahoma. *Applied Geochemistry* 22(10):2164–2176
- Kharaka YK, Otton JK (2007) Environmental issues related to oil and gas exploration and production-preface. *Applied Geochemistry* 22(10):2095–2098
- Krouse HR, Mayer B (2000) Sulphur and oxygen isotopes in sulphate. In: *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology*. Springer, Boston MA, pp 195–231
- Kumar PJS, Elango L, James EJ (2014) Assessment of hydrochemistry and groundwater quality in the coastal area of south Chennai, India. *Arabian Journal of Geosciences* 7(7):1-13
- Li C, Gao X, Wang W, Zhang X, Zhang X, Jiang C, Wang Y (2021) Hydro-biogeochemical processes of surface water leakage into groundwater in large scale karst water system: A case study at Jinci, northern China. *Journal of Hydrology* 596(125691)
- Li X, Wu P, Han Z, Zha X, Ye H, Qin Y (2017) Effects of mining activities on evolution of water quality of karst waters in Midwestern Guizhou, China: evidences from hydrochemistry and isotopic composition. *Environmental Science and Pollution Research* 25:1220–1230
- Mayer B, Krouse HR, Legge AH (1995) The fate of sulfur of industrial origin in the pedosphere and hydrosphere near a sour gas plant in Alberta, Canada. In: Kharaka, Y.K., Chudaev, O.V. (Eds.), *Proceedings of the 8th International Symposium on Water-Rock Interaction-WRI-8*, pp. 207–210 Vladivostok, Russia
- Nassery HR (1991) Hydrogeology of karst springs in the Drodzan dam catchment area. MSc. Thesis, Shiraz University, 325 p (In Persian)
- Olarinoye T, Gleeson T, Marx V, Seeger S, Adinehvand R et al. (2020) Global karst springs hydrograph dataset for research and management of the world's fastest-flowing groundwater. *Scientific Data* 7:59
- Piper AM (1944) A graphic procedure in the geochemical interpretation of water analysis. *EOC Transactions of the American Geophysical Union* 25:914-928
- Purushotham D, Prakash MR, Rao AN (2011) Groundwater depletion and quality deterioration due to environmental impacts in maheshwaram watershed of r.r. district, ap (india). *Environmental Earth Sciences* 62:1707-1721
- Ren K, Zeng J, Liang J, Yuan D, Jiao Y (2020) Impacts of acid mine drainage on karst aquifers: Evidence from hydrogeochemistry, stable sulfur and oxygen isotopes. *Science of the Total Environment* 761(143223)
- Richter BC, Kreitler CW, Bledsoe BE (1991) Identification of sources of ground-water salinization using geochemical techniques. US environmental protection agency, office of Research and Development. Robert S Kerr Environmental Research Laboratory 1–258
- Robertson WD, Schiff SL (1994) Fractionation of sulphur isotopes during biogenic sulphate reduction below a sandy forested recharge area in south-central Canada. *Journal of Hydrology* 158(1–2):123–134
- Skuce M, Longstaffe FJ, Carter TR, Potter J (2015) Isotopic fingerprinting of groundwaters in southwestern Ontario: Applications to abandoned well remediation. *Applied Geochemistry* 58:1–13
- Steinmetz RLL, Salvi S, García MG, Arnold YP, B´eziat D, FrancoG, Constantini O, Francisco E, C´ordoba FE, Caffè PJ (2018) Northern Puna plateau-scale survey of Li brine-type deposits in the Andes of NW Argentina. *Journal of Geochemical Exploration* 190:26–38
- Wang R, Bian JM, Gao Y (2014) Research on hydrochemical spatio-temporal characteristics of groundwater quality of different aquifer systems in Songhua River basin, eastern Songnen plain, northeast china. *Arabian Journal of Geosciences* 7(12):5081-5092
- Whittemore DO (2007) Fate and identification of oil-brine contamination in different hydrogeologic settings. *Applied Geochemistry* 22(10):2099–2114
- Wright MT, McMahon PB, Landon MK, Kulongoski JT (2019) Groundwater quality of a public supply aquifer in proximity to oil development, Fruitvale oil field, Bakersfield, California. *Applied Geochemistry* 106:82–95
- Wu X, Gao X, Tan T, Li C, Yan R, Chi Z, Feng Y, Gong P, Fang J, Zhang X, Aihemaiti K, Xu D (2021) Sources and pollution path identification of PAHs in karst aquifers: An example from Liulin karst water system, northern China. *Journal of Contaminant Hydrology* 241:103810
- Xiao Q, Jiang Y, Shen L, Yuan D (2018) Origin of calcium sulfate-type water in the Triassic carbonate thermal water system in Chongqing, China: A chemical and isotopic reconnaissance. *Applied Geochemistry* 89:49–58
- Yang P, Luo D, Hong A, Ham B, Pang Z (2019) Hydrogeochemistry and geothermometry of the

- carbonate-evaporite aquifers controlled by deep-seated faults using major ions and environmental isotopes. *Journal of Hydrology* 579:124116
- Zarei M, Raeisi R, Merkel BJ, Kummer NA (2013) Identifying sources of salinization using hydrochemical and isotopic techniques, Konarsiah, Iran. *Environmental Earth Sciences* 70:587–604
- Zhao Q, Su X, Kang B, Zhang Y, Wu X, Liu M (2017) A hydrogeochemistry and multi-isotope (Sr, O, H, and C) study of groundwater salinity origin and hydrogeochemical processes in the shallow confined aquifer of northern Yangtze River downstream coastal plain, China. *Applied Geochemistry* 86:49-58