

آلودگی مرتبط با شورابه های نفتی و حذف بیولوژیکی آرسنیک در چشمه های گرو (منطقه مسجدسلیمان، استان خوزستان)

منوچهر چیت سازان

استاد آب شناسی دانشگاه شهید چمران اهواز

گل گل قادری

کارشناسی ارشد هیدروژئولوژی، دانشگاه شهید چمران اهواز

سید یحیی میرزایی

عضو هیات علمی دانشگاه شهید چمران اهواز

مسلم پاپی زاده

کارشناسی ارشد میکروبیولوژی

تاریخ دریافت: ۹۰/۱۰/۳ تاریخ پذیرش: ۹۱/۴/۲۰

golgolghaderi@yahoo.com

چکیده

آثار نفت رامی توان در چشمه گرو مشاهده کرد. تعیین میزان آلودگی شش چشمه لب شور، معروف به چشمه گرو، **تحقیق مطالعه** در مورد میزان موثر بودن احیاء بیولوژیکی به عنوان تکنولوژی پاکسازی آب های زیرزمینی این چشمه ها هدف اصلی این بررسی است. نمونه آب چشمه ها و رودخانه تمبی، جمع آوری و یون های اصلی با استفاده از روش کروماتوگرافی یونی در آزمایشگاه آب گروه زمین شناسی دانشگاه شهید چمران آنالیز گردیدند. همچنین فلزات سنگین شامل آهن، نیکل، وانادیم و آرسنیک نیز توسط روش ICP اندازه گیری گردیدند. رسم نتایج حاصل از آنالیز شیمیایی بر روی دیاگرام پاپیر نشان داد که نوع غالب آب چشمه ها، کلورسودیک بوده و مخلوطی از چند منشا می باشد. با توجه به شرایط منطقه فرض اختلاط آب چشمه ها به شورابه های نفتی با استفاده از نسبت سدیم به کلراید بررسی گردید که این نسبت در چشمه های ۳۰۱ و ۳۰۲ به ترتیب ۰/۵۷۰/۵۷ و ۰/۵۸ است و شوری ناشی از شورابه های نفتی را نشان می دهد. پس از شناسایی آلودگی طبیعی چشمه گرو توسط فلزات سنگین از جمله آرسنیک، رفع آلودگی به روش زیستی به عنوان هدف بعدی مورد بررسی قرار گرفت. در این مقاله روش حذف آلودگی آرسنیک به روش زیستی که نسبت به فرایندهای فیزیکوشیمیایی گزینه ای پرجاذبه است، مورد بررسی قرار می گیرد. کاربرد این روش نشان داد که حذف آرسنیک، توسط باکتری های احیا کننده سولفات (sulfate-reducing bacteria) ۸۹ درصد می باشد.

واژه های کلیدی: چشمه های گرو، شورابه های نفتی، جذب بیولوژیکی، فلزات سنگین، آرسنیک

مقدمه

آب زیرزمینی کمتر از آب های سطحی دچار آلودگی می شوند اما با این حال این منابع نیز از گزند آلودگی از جمله فلزات سنگین مصون نمانده و در بسیاری از نقاط جهان، با این پدیده مواجه شده اند. آب های زیرزمینی نقش مهمی را در زندگی انسان از جمله تامین مصارف خانگی، صنعتی، کشاورزی و غیره ایفا می نمایند و آلودگی این منابع قطعاً صدمات جبران ناپذیری را به چرخه مواد در طبیعت و البته به محیط زیست وارد می آورد. اهمیت آلودگی این منابع زمانی

حفاظت از منابع آب امری است که باید مورد توجه قرار گیرد زیرا حیات و تداوم تمامی فعالیت های انسانی در گرو این منابع می باشد. اما امروزه بسیاری از منابع آبی در اثر بی توجهی و بی مبالائی بشر و همچنین با پیشرفت تمدن و توسعه فناوری و ازدیاد جمعیت، در معرض آلودگی قرار گرفته اند. با اینکه منابع

کاملاً احساس می‌شود که ما از این واقعیت که آب‌های زیرزمینی تنها ۰/۶۳۵ درصد یعنی کمتر از ۱ درصد از تمامی ذخایر آبی را به خود اختصاص داده اند، اطلاع داشته باشیم (اختری، ۱۳۸۵). از آنجا که همواره مسئله پیشگیری از ورود آلودگی به درون منابع آبی، بهترین گزینه برای کمک به تامین آب با کیفیت مناسب برای یک منطقه است، محققان همواره در تلاش برای بهبود این راهکار می‌باشند. اما به علت حرکت کند آب‌های زیرزمینی سال‌ها طول می‌کشد تا آب‌های آلوده در محل خروج منابع آب زیرزمینی، ظاهر گردند و روی همین اصل، پس از حذف منبع آلودگی نیز سال‌های زیادی لازم است تا آبخوان آلوده شده به حالت نخستین برگردد. این موضوع در نقاطی از دنیا مانند ایران که در اقلیم خشک و نیمه خشک قرار دارد و تنها ۰/۰۰۲ درصد از منابع آب جهان را دارا می‌باشد، با هزینه‌های گزافی همراه است و از نظر اقتصادی، صدمات زیادی را به کشور وارد می‌آورد. در نتیجه، بحران آب در چند دهه اخیر، انسان‌ها را به تلاش در جستجوی راهی برای استفاده همه جانبه از منابع آبی وادار می‌سازد. یکی از راهکارها، انتخاب روش‌های مناسب و کم هزینه در حذف و یا تبدیل آلودگی از منابع آبی است تا بتوان از آنها که در حال حاضر آلوده هستند، استفاده نموده و منابع آبی قابل استفاده را افزایش داد. بسیاری از منابع آبی در کشور ایران نیز، همپای بسیاری از کشورهای جهان با پدیده آلودگی روبه‌رو بوده و سلامت و بهداشت محیط زیست و انسان‌ها را در معرض خطر قرار داده است و علاوه بر آن محققان را واداشته تا در جستجوی راهی برای حذف آلودگی از این منابع باشند. از منابع آبی که دارای چنین وضعیتی می‌باشند می‌توان به چشمه‌های گرو، در استان خوزستان اشاره کرد که آب آن‌ها در نهایت وارد کارون، پر آب‌ترین رود ایران می‌گردد.

معرفی منطقه مورد مطالعه

چشمه‌های گرو در تاکدیس آسماری واقع شده اند که این تاکدیس، با رخنمون آهک آسماری به صورت رشته کوه مرتفعی در شمال شرق خوزستان، در جنوب شرقی مسجد سلیمان در ۴۹ درجه و ۳۰ دقیقه تا ۴۹ درجه و ۴۵ دقیقه عرض جغرافیایی و ۳۱ درجه و ۳۳ دقیقه تا ۳۱ درجه و ۴۸ دقیقه طول جغرافیایی قرار دارند (شکل ۱). سازند پابده (ائوسن - الیگوسن) قدیمی‌ترین سازندی است که در منطقه مورد مطالعه رخنمون دارد و بر روی آن به ترتیب سازند آهکی آسماری، سازند گچی و مارنی گچساران، سازند آهکی - مارنی میشان، سازند ماسه سنگی - مارنی آغاچاری به همراه بخش لهری، سازند کنگلومرای بختیاری و نهشته‌های آبرفتی کواترنر قرار می‌گیرند (درویش‌زاده، ۱۳۷۰). از ساختارهای زمین شناسی موجود در منطقه نیز می‌توان به گسل آسماری و تاکدیس آسماری اشاره کرد که نقش مهمی را در وضعیت کمی و کیفی منابع آبی منطقه بر عهده دارند. چشمه‌های کارستی گرو در یال شمال غربی تاکدیس آسماری واقع هستند و از آبخوان آهکی آسماری منشأ می‌گیرند. بر اساس تحقیقات زراسوندی و میرزایی (زراسوندی و میرزایی، ۱۳۸۷) تکامل تاکدیس در یال شمال غربی در مرحله میانی توسعه مجاری کارستی قرار دارد.

اهمیت بررسی این چشمه‌ها از این نظر است که آب آن پس از ورود به رودخانه شور تمبی و همراه با آن وارد کارون شده و کیفیت آن را تحت تاثیر قرار می‌دهند. بنابراین حذف آلودگی از این منابع کمک مهمی به کیفیت کارون و به تبع آن انسان‌های درگیر با این منابع می‌باشد.

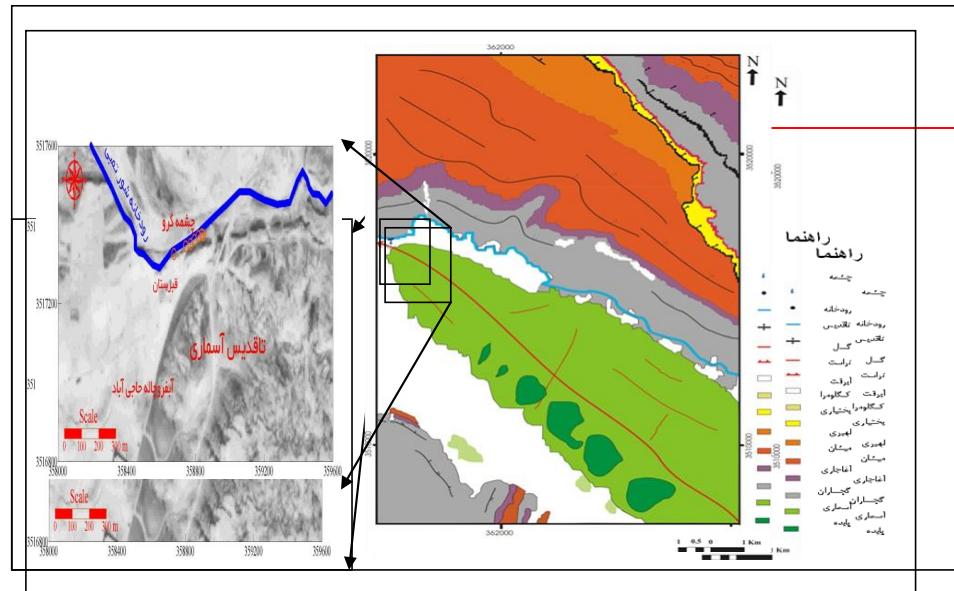
مواد و روشها

نمونه برداری و آنالیز دستگاهی

با توجه به بازدید از چشمه‌ها و مشاهده آثار نفتی در منطقه (شکل ۲)، به منظور بررسی وضعیت این چشمه‌ها از نظر عناصر اصلی و فرعی، ابتدا از چشمه‌های گرو نمونه برداری صورت گرفت. چشمه‌های گرو نزدیک به هم و در فاصله حدود ۱۰ الی ۲۰ متری هم قرار دارند و در جهت جریان و از بالادست رودخانه تمبی به سمت پایین دست ۲g1، ۲g2، ۲g3، ۲g4، ۲g5، ۲g6 نامگذاری گردیدند. برای تعیین غلظت آنیون‌ها و کاتیون‌ها از دستگاه **یونی-کروماتوگرافی** مدل Compact IC 761 دارای دو ستون آنیونی و کاتیونی استفاده شد. حجم تزریق نمونه آب برای سنجش آنیون‌ها ۱۰۰ μ l و برای کاتیون‌ها ۱۰ μ l بوده و قبل از هر بار تزریق، نمونه مورد نظر با استفاده از کاغذ صافی، صاف گردید تا از ورود مواد زاید به دستگاه و هر گونه خطای دستگاهی جلوگیری شود. به عنوان کنترل آب دوبار تقطیر (آب دیونیزه شده) نیز با کاغذ صافی صاف و مورد آنالیز قرار گرفت. برای تزریق نمونه به دستگاه از سرنگ همیلتون و فیلترهای ۰/۴۵ میکرومتر استفاده شد. فاکتورهای pH، EC، Eh، دما در محل نمونه برداری با دستگاه‌های پرتابل و در آزمایشگاه به صورت آزمایشگاهی بررسی شدند. به منظور سنجش فلزات سنگین در نمونه‌های آب نیز از روش اندازه‌گیری ICP OES (دستگاه طیف سنجی تابشی با منبع پلاسمای جفت شده القایی) استفاده شد که این سنجش توسط سازمان زمین شناسی و اکتشافات معدنی در تهران انجام گرفت. خلاصه نتایج حاصل از سنجش پارامترها به وسیله دستگاه **یونی-کروماتوگرافی** و دستگاه سنجش Eh و pH در جدول (۱) نشان داده شده است. همان‌طور که در این جدول مشاهده می‌شود، مقدار pH چشمه‌های گرو، بالاتر از ۷ و قلبایی و Eh آن‌ها منفی یعنی **احیایی** می‌باشد. همچنین این آب‌ها از نظر درجه سختی در رده آب‌های بسیار سخت قرار می‌گیرند. مقدار متوسط هدایت هیدرولیکی این چشمه ها، μ S/cm ۵۱۶۷ است که جزو آب‌های با شوری بالا محسوب می‌شوند. همچنین نتایج حاصل از آنالیز ICP نشان داد که در چشمه‌های گرو غلظت فلزات نیکل و وانادیم بیش از استاندارد آب زیرزمینی است (WHO, 2003). از دیگر عناصری که همراه با نیکل و وانادیم دارای غلظت بالایی در آب چشمه‌های گرو می‌باشند، آرسنیک و آهن است.

Formatted: Font: Not Bold, Complex Script Font: Not Bold

Formatted: Font: Not Bold, Complex Script Font: Not Bold



شکل ۱. نقشه زمین شناسی منطقه مورد مطالعه

شکل ۱. نقشه زمین شناسی منطقه مورد مطالعه



شکل ۲. خروج نفت از چشمه های مورد مطالعه در منطقه پستاری

Formatted: Tab stops: 7.96 cm, Right + 15.46 cm, Left

Formatted: Font: 9 pt, Complex Script
Font: B Nazanin, 9 pt

Formatted: Centered

جدول ۱. خلاصه اطلاعات کیفی آب دهانه‌های چشمه گرو

پارامتر	حداقل	حداکثر	میانگین	انحراف معیار
pH	۷/۴۰	۸/۰۲	۷/۶۷	۰/۲۶
Eh	-۴۲/۸	-۹/۶	-۲۷/۸۶	۱۵/۱۸
هدایت هیدرولیکی (μs/cm)	۴۴۴۰	۵۳۹۰	۵۱۶۷	۳۴۵/۵۸
کل جامدات محلول (mg/l)	۲۸۸۶	۳۵۰۲	۳۲۶۰	۲۲۴/۴۶
سختی کل (mg/l)	۶۴۸	۸۴۶	۷۶۲	۷۷/۳۹
درجه حرارت °C	۲۳/۸	۲۸/۲۰	۲۶/۷۸	۱/۵۸

غلظت فلزات سنگین در نمونه‌های آب

وجود نیکل و وانادیم که از عناصر موجود در شورابه‌های نفتی هستند، نشان‌دهنده این موضوع است که آب چشمه‌های گرو تحت تاثیر آلودگی ناشی از شورابه‌های نفتی قرار گرفته اند. همچنین بر طبق **اساسی** شکل (۳) غلظت آرسنیک و آهن نیز در آب این چشمه‌ها بالا می‌باشد. عنصر آرسنیک از شبه فلزات کمیاب در پوسته جامد زمین، چهاردهمین در آب دریا و دوازدهمین در بدن انسان است (Mandal and Suzuki, 2002) که در بیش از ۲۴۵ ماده معدنی یافت می‌شود. این ماده معدنی بیشتر در مواد حاوی گوگرد، مس، سرب، نیکل، کبالت وجود دارد. طبق تحقیقات انجام شده، مصرف آب آلوده به آرسنیک در دراز مدت، سلامت انسان‌ها را به خطر انداخته و موجب بروز انواع سرطان‌ها (کلیه، کبد، پوست، طحال و...) و ضایعات پوستی (کراتوزیس و پیگمانتاسیون) می‌شود (National Research Council, 2001). یکی از عواملی که سبب ورود آرسنیک به درون آب‌ها می‌شود، هوازدگی سنگ‌ها است که سولفید آرسنیک را به تری اکسید آرسنیک تبدیل می‌کند و در برخی مکان‌ها آلودگی آرسنیک در آب‌ها، ناشی از سازندهای زمین‌شناسی و شرایط تکتونیکی منطقه است. اما به نظر می‌رسد مهمترین عاملی که سبب بالا رفتن غلظت آرسنیک در منابع آبی منطقه شده است، در ارتباط با فعالیت باکتری‌هاست. با توجه به شرایط احیایی محیط چشمه، باکتری‌ها سبب احیا شدن آرسنات به آرسنیت و آزاد شدن آرسنیک به صورت آرسنیت در آب زیرزمینی می‌شوند. این باکتری‌ها انرژی مورد نیاز خود را از اکسایش مواد آلی به دست می‌آورند. نمونه‌ای از مواد آلی مذکور، مواد آلی مرتبط با هیدروکربن‌های نفتی (PROMs) هستند (رضایی، ۱۳۸۴) که وجود آن‌ها در اطراف مظهر چشمه‌ها و در داخل خود چشمه‌ها اثبات شد. اکسایش این مواد و احیای اکسی هیدروکسیدهای آهن سبب آزاد شدن آهن و آرسنیک از یک سو

و آزاد شدن عناصر تشکیل دهنده ماده آلی (مثلا در مورد مواد هیدروکربنی آزاد شدن نیکل و وانادیم) از سوی دیگر می‌شود (دورانی، ۱۳۸۷). به این ترتیب بالاتر بودن غلظت فلزات نیکل و وانادیم در آب چشمه گرو از مقدار استاندارد طبیعی وابسته به فعالیت باکتری‌ها در این محیط و نشان‌دهنده آلودگی آن‌ها به وسیله شورابه‌های نفتی می‌باشد که همین امر عامل ایجاد آلودگی خطرناک آب چشمه‌ها به فلز آرسنیک شده است. خطرات ناشی از بالا بودن مقدار آهن بسیار کمتر از عنصر آرسنیک است. امروزه اثرات زیانبار ناشی از فلز آرسنیک سبب شده تا بشر در فکر توسعه روش‌هایی باشد که بتواند آن را از محیط منابع آبی حذف کند. در سال‌های اخیر فرآیند جذب بیولوژیکی و استفاده از میکروارگانیسم‌هایی مانند جلبک‌ها، قارچ‌ها، باکتری‌ها و مخمرها به عنوان جاذب فلزات سنگین مورد تاکید قرار گرفته است که در این پژوهش اثر باکتری‌ها در حذف فلز آرسنیک مورد بررسی قرار می‌گیرد.

جداسازی ایزوله‌های باکتری از آب آلوده در منطقه

برای جداسازی باکتری‌ها، از منبع آب آلوده چشمه های گرو استفاده شد. ابتدا نمونه‌های باکتری از این منابع آلوده جداسازی گردیدند. اساس کار در جداسازی باکتری از منبع آلودگی، استفاده از روش رقیق سازی پیاپی (Serial dilution) بود. برای این منظور ۱ ml از آب آلوده منطقه در لوله A که حاوی ۹ ml آب مقطر استریل بوده، ریخته شد. سپس از ۱ ml از لوله A به لوله B که حاوی ۹ ml آب مقطر استریل بود، انتقال یافت (رقت ۲-۱۰) و به این ترتیب رقت‌های مختلف از آب تهیه گردید.

کشت میکروبی و شناسایی باکتری‌های مقاوم نسبت به فلز آرسنیک

برای تکثیر و جداسازی باکتری‌های مقاوم، مقدار ۱۰۰ μl از مایع حاوی باکتری (لوله‌های حاوی رقت‌های مختلف تهیه شده از آب آلوده در مرحله قبل) برداشته شد و در سطح محیط کشتی با ترکیبات زیر پخش شد. یک لیتر

1- Petroleum Related Organic Matters

1- Petroleum Related Organic Matters

بحث و بررسی

از این محیط حاوی ۳ گرم $MgSO_4$ ، ۳/۵ گرم اسنات سدیم، ۱ گرم عصاره مخمر، ۱ گرم NH_4Cl ، ۰/۵ گرم K_2HPO_4 و آگار ۱/۵ درصد بود که به صورت یک محلول با PH ۷ با آب دو بار تقطیر دیونیزه شده تهیه گردید. در ادامه برای غنی‌سازی محیط، $NaHAs(O_4)$ با غلظت ۱ mM به عنوان تنها منبع آرسنیک در فلاسک‌های آزمون به کار رفت (Atlas, 2005). تعداد ۱۰ پلیت حاوی محیط کشت بالا مورد استفاده قرار گرفت. در این تحقیق به منظور ایجاد تک کلنی و تکنیک بهتر باکتری‌ها، از روش کشت سر شعله استفاده شد. در نهایت پلیت‌ها به انکوباتور با دمای $30 \text{ }^\circ\text{C}$ انتقال یافته و به مدت ۲۴ ساعت در آن جا نگهداری و کلنی‌ها و میزان رشد آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت (شکیبایی و همکاران، ۱۳۸۷).

بررسی جذب فلز آرسنیک (As) توسط باکتری مقاوم

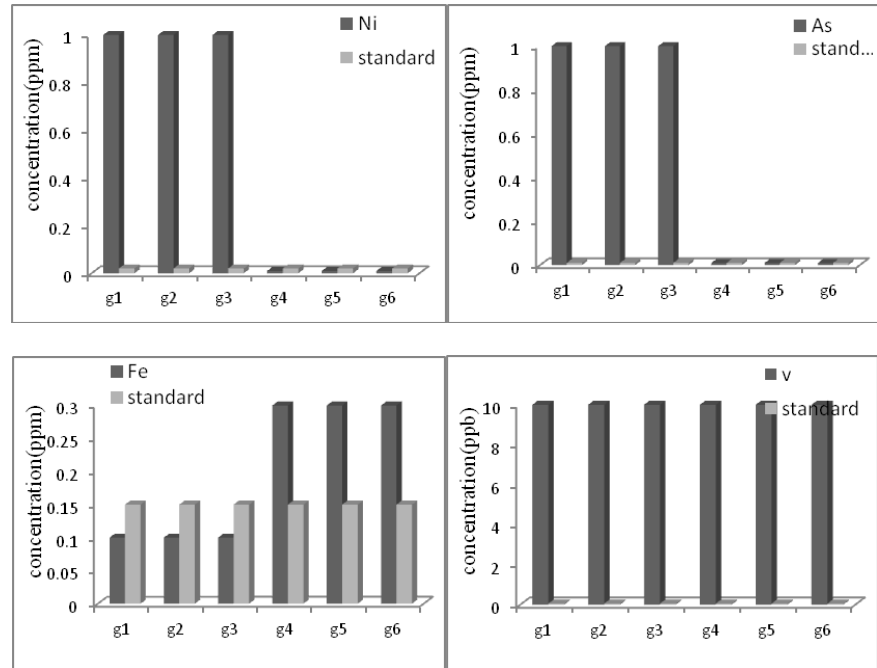
به منظور مطالعه میزان جذب آرسنیک، باکتری‌هایی که بیشترین رشد را در پلیت‌های حاوی فلز آرسنیک داشتند، به ظرف حاوی ۵۰ ml محیط کشت مایع با غلظت ۱ mM و تلقیح و سپس به مدت ۲۴ ساعت در انکوباتور با دمای $30 \text{ }^\circ\text{C}$ قرار داده شدند. در محیط کشت مربوطه 2 gr/l کریستال ضعیف آهن $(PCIO_4)^{2-}$ نیز وجود دارد که منبع آهن است. به منظور تهیه $PCIO_4$ ، $FeCl_3 \cdot H_2O$ در آب حل می‌شود تا غلظت نهایی ۰/۴ مولار تهیه گردد. همزمان با همزدن این محلول، به صورت قطره‌ای $NaOH$ ۱۰ مولار تیترو می‌شود تا pH به ۷ برسد. اصولاً حتی به صورت لحظه‌ای هم نباید pH به بالای ۷ برسد زیرا اکسید آهن تشکیل می‌شود که بسیار غیر قابل دسترس خواهد بود. همزدن محلول برای ۳۰ دقیقه ادامه می‌یابد تا از تداوم ثبات pH مطمئن شویم. به منظور حذف کلر از محلول، به مدت ۱۵ دقیقه، به دور ۵۰۰۰، سانتریفوژ را برای این محلول انجام دادیم و سپس محلول رویی را دور ریخته و به رسوب اکسید آهن (III) آب اضافه و دوباره سانتریفوژ می‌کنیم. این عمل ۶ بار تکرار می‌شود. در آخرین سستشوی آبی، اکسید آهن (III) را به حجم نهایی ۴۰۰ میلی‌لیتر می‌رسانیم. به این ترتیب کریستال ضعیف آهن تشکیل می‌شود. همزمان با این محیط، یک محیط بدون $PCIO_4$ و یک محیط بدون آرسنیک نیز به عنوان شاهد تهیه شدند. پس از رشد مناسب باکتری در این محیط، چند لوپ از آن برای بار دوم به ظرف محیط کشت دیگری با همان غلظت، تلقیح شد. این عمل سه بار تکرار شد. سپس از ظرف مربوط به تکرار سوم، دو نمونه ساعت ۱۹۲ (نمونه ۱) و ساعت ۲۱۶ (نمونه ۲) را جهت آنالیز آماده‌سازی نمودیم. به این ترتیب که مایع رویی از فاز زیست توده جداسازی گردید. به منظور جداسازی این دو فاز، از ظرف محیط کشت، ۱۰ ml برداشته و در لوله اسپندرف به مدت ۸ دقیقه در دور ۵۰۰۰ rpm سانتریفوژ شد. سپس مایع رویی توسط نمونه گیر از زیست توده محلول جدا و برای آنالیز فاز توسط روش طیفسنجی جذب اتمی (فاز محلول) و SEM-EDS (زیست توده) استفاده گردید.

2- Poor Crystal Iron Oxide
12-Poor-Crystal-Iron-Oxide

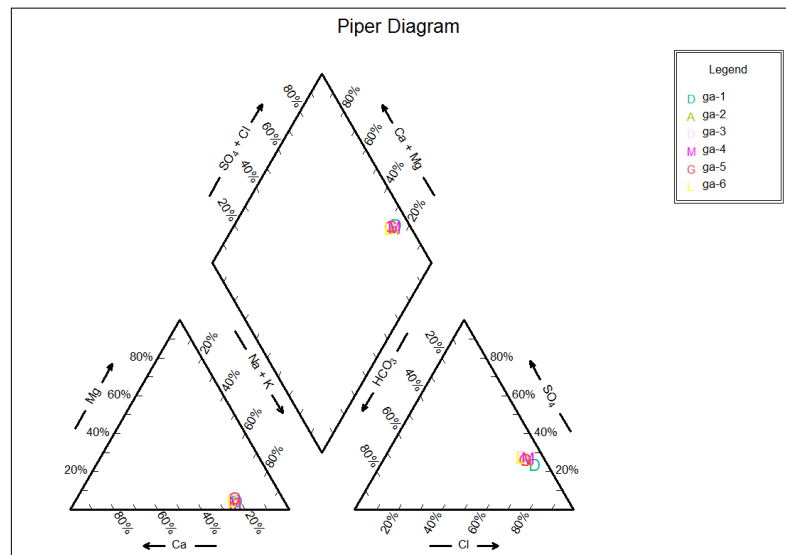
برای نمایش وضعیت کیفی آب چشمه های گرو، به صورت نموداری ابتدا نتایج آنالیز وارد نرم افزار AqQa شد. پس از ورود داده ها به نرم افزار، نمودارهای پایپر (شکل ۴) ترسیم گردید. نمودار پایپر برای تعیین تیپ آب و وضعیت شیمیایی آن در محدوده مورد مطالعه کاربرد دارند. بر اساس نمودار پایپر تیپ آب در چشمه‌های گرو از نوع سدیم-کلروره است که نشان دهنده یک منشا عمقی برای آن‌ها و بالا بودن غلظت سدیم و کلر در آب این چشمه‌ها می‌باشد. با توجه به وجود گاز سولفید هیدروژن در آب چشمه‌های گرو که از روی بوی تخم مرغ گندیده و مزه آب قابل تشخیص است و تیپ آبی آن که از نوع کلروره سدیم می‌باشد، می‌توان به شرایط خاص این چشمه‌ها پی برد. بر طبق شکل (۵) غلظت کلر در آب برخی از دهانه‌های چشمه بیشتر از غلظت سدیم می‌باشد که این پدیده‌ای عادی به نظر نمی‌رسد. از طرف دیگر شرایط چشمه‌های گرو از نظر پتانسیل اکسید و احیا و دمای آب نشان از حالتی غیر از چشمه‌های کارستی دارد. با توجه به نتایج بررسی‌ها، پیچیدگی خاصی در ارتباط با وضعیت شیمیایی این چشمه‌ها وجود دارد که از آن جمله می‌توان دخالت شورابه‌های نفتی را نام برد. زراسوندی و میرزایی (۱۳۸۷) یک فرض ساده را برای توجیه رفتار هیدروشیمیایی چشمه‌های گرو بیان کرده‌اند به این ترتیب که احتمالاً آب بی‌کربنات کلسیک غالب در سیستم فراتیک بالایی آبخوان کارستی، در مجاورت دماغه شمال غربی تاقدیس با شورابه نفتی بالارونده از طریق گسل‌های امتدادی موازی با گسل عمقی آسماری مخلوط شده و باعث رخداد رخساره هیدروشیمیایی کلروره سدیم، تغییر پتانسیل اکسیداسیون-احیا و تغییر نسبت مولی سدیم به کلر در چشمه‌های گرو شده است. برای بررسی این موضوع از نسبت سدیم به کلر که توسط لئونارد و وارد (Leonard and Ward, 1962) برای تمایز شورابه‌های نفتی از شورابه‌های حاصل از انحلال هالیت پیشنهاد شد، استفاده گردید. محققانی همچون لئونارد (Leonard, 1972)، گوگل (Geogel, 1981)، سیرین و همکاران (Serigne et al., 2005) و دونالد (Donald, 2007) جهت تمایز شورابه‌های نفتی و هالیتی از این نسبت استفاده کرده‌اند. بر طبق نظر این محققین اگر چنانچه این نسبت کمتر از ۰/۶ باشد شوری آب دارای منشا نفتی و در غیر این صورت دارای منشا هالیتی است (شکل ۶). نتایج آنالیزها نشان داد که چشمه های ۱،۳ و ۴ گرو حاصل شورابه‌های نفتی بوده و سایر دهانه‌های آن حاصل انحلال هالیتی می‌باشند. این شورابه‌ها احتمالاً حاصل اثر گسل عمیق آسماری می‌باشند که تا مخزن نفتی بنگستان نفوذ نموده و آن‌ها را تا دهانه چشمه گرو بالا آورده است. همچنین گاز H_2S ناشی از ترکیبات سولفوری موجود در شورابه‌ها می‌باشد که طی زمان زیاد اقامتش در اعماق، اکسیژن خود را از دست داده اند. این ترکیبات پس از احیا شدن توسط گسل‌های عمقی به سطح زمین و به داخل چشمه‌های گرو وارد و شرایط احیایی آن‌ها را سبب شده است. یکی از تاثیرات مهم شورابه‌های نفتی بر روی کیفیت منابع آب، بالا رفتن غلظت برخی از فلزات سنگین در آن‌ها می‌باشد. بنابراین به منظور ارزیابی

نهایی از تاثیر شورابه‌ها در منابع آب گرو و تمبی، غلظت فلزات سنگین در این

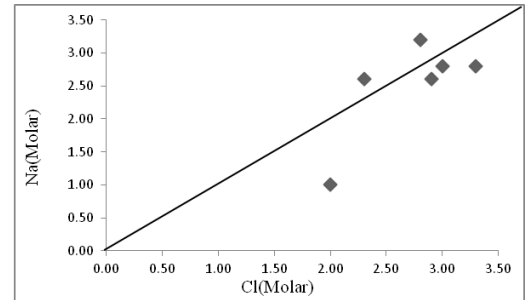
منابع را مورد بررسی قرار **مانیجنگرفت**.



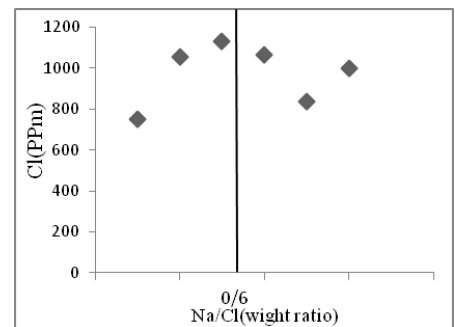
شکل ۳. غلظت فلزات سنگین در دهانه‌های چشمه گرو



شکل ۴. تیپ آب در چشمه‌های گرو



شکل ۵. نسبت مولی کلر به سدیم



شکل ۶. نسبت وزنی کلر/سدیم در مقابل کلر

ارزیابی روش های جذب بیولوژیکی فلز آرسنیک

بر اساس آزمایش های انجام شده و با توجه به شرایط احیایی چشمه ها و وجود سولفات ناشی از تاثیر سازند گچساران و سولفید بالا در آب آن ها، باکتری های موجود در منطقه از نوع باکتری های احیا کننده سولفات (SRB) و آهن (IRB) می باشند. این باکتری ها غیر بیماریزا بوده و در منطقه به وفور زندگی می کنند. این باکتری ها توانایی تولید سولفید هیدروژن (H_2S) را داشته و تا C_0 ۶۵ قادر به زندگی هستند. نتایج حاصل از آنالیز این نمونه های محلول نشان داد (شکل ۷) که با افزایش زمان آزمایش، غلظت آرسنیک به مقدار قابل توجهی کاهش می یابد. به این ترتیب مشخص است که غلظت آرسنیک محلول در آب، در اثر عملکرد باکتری ها در نمونه اول به میزان تقریباً ۲/۵ برابر و در نمونه ۲ به میزان ۹/۷ برابر غلظت اولیه کاهش یافته است. در واقع ضریب رسوب فلز آرسنیک به وسیله باکتری ها، در ساعت ۱۹۲، ۷۱/۲ درصد و در ساعت ۲۱۶، ۸۹/۷ درصد می باشد. به این ترتیب باکتری های احیا کننده سولفات و آهن در جذب آرسنیک از محلول بسیار موفق عمل نموده و به نظر می رسد با گذشت زمان مقدار جذب افزایش هم پیدا کند. نکته قابل توجه این

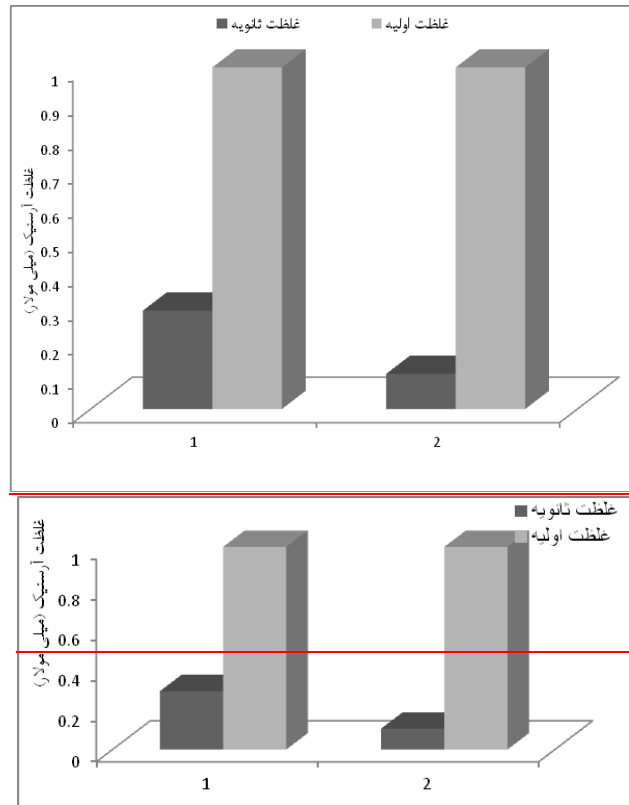
است که آرسنیک عنصری ضروری برای باکتری ها نیست ولی ساختمان آن شبیه به ساختمان فسفر می باشد. فسفر یک ماده مغذی برای رشد میکروارگانیسم ها است. تحقیقات نشان داده است که آرسنیک و فسفر به عنوان ماده غذایی برای بعضی باکتری ها رقابت می کنند ولی تمایل برای جذب فسفات بیشتر از تمایل برای جذب آرسنیک می باشد. اما در صورت عدم دسترسی به فسفر، باکتری ها آرسنیک را جذب می کنند (Mkandavire and Dude, 2005) که مشابه این عمل در این محیط کشت اتفاق افتاده است. در نتیجه این فعل و انفعالات H_2S تولید می شود که این گاز با فلزات محیط ترکیب و سبب احیای آن ها می شود (Haque and Johannesson, 2006). روش عمل باکتری ها به این ترتیب است که باکتری های احیا کننده سولفات و آهن، ترکیبات آلی را با استفاده از سولفات، اکسید نموده و بی کربنات و سولفید هیدروژن ایجاد می نمایند. در مرحله بعد سولفید هیدروژن با یون آرسنات ترکیب و سولفیدهای نامحلول را به شکل لیجن متراکم تشکیل می دهند و در نهایت این محصول سولفیدی رسوب می کند (Islam et al., 2004). نتیجه آنالیز میکروسکوپ الکترونی (SEM-EDS) رسوب حاصل از محیط کشت باکتری های SRB و IRB (شکل ۸) و نیز نشان می دهد که عمده ترین فلز موجود در این محیط آهن و سولفور است. بنابراین احتمالاً فلز آرسنیک به صورت سولفید آرسنیک همراه با باکتری ها در زیست توده حاصل از فعالیتشان رسوب می کند. میزان آرسنیک موجود در رسوب مورد آزمایش نشان از توانایی این باکتری ها در حذف این فلز از فاز آبی و جذب در زیست توده خود دارند. همان طور که در این اشکال مشاهده می شود میزان جذب آرسنیک توسط باکتری در شکل (۸) کمتر از شکل (۹) است. بنابراین با توجه به افزایش درصد حذف آرسنیک از فاز محلول در نتیجه افزایش ساعات رشد باکتری، این امر منطقی به نظر می رسد و با نتایج قبلی همخوانی دارد. نکته دیگری که در این دو شکل جالب توجه است این است که میزان آهن جذب شده توسط باکتری نیز با گذشت زمان افزایش می یابد. مقدار آهن در نمونه ساعت ۲۴/۸۳ و در نمونه ساعت ۱۶۸، ۳۴/۳۰ درصد وزنی است. البته مقدار بالای آهن نسبت به سولفور در رسوب این دو شکل، ممکن است به این علت باشد که هنوز مقداری از آهن PCIO احیا نشده و در رسوب مربوط به محیط کشت، باقی مانده باشد زیرا سولفور غیر از آهن با عنصر دیگری در این اشکال واکنش نشان نمی دهد و مقدار کمتر آن نسبت به آهن احتمالاً به همین علت است. همان گونه که قبلاً نیز اشاره شد دو محیط شاهد یکی بدون PCIO و یکی بدون آرسنیک جهت مقایسه رشد باکتری در این دو حالت با حالتی که هر دو فلز حضور دارند، تهیه گردید و زیست توده این دو محیط مورد سنجش SEM-EDS قرار گرفت (اشکال ۱۰ و ۱۱). همانطور که در شکل (۱۰) مشاهده می شود آرسنیک جذب شده توسط باکتری در ساعت ۲۴ بدون حضور PCIO، ۲/۹۶ درصد وزنی محیط را تشکیل می دهد که نسبت به حالتی که PCIO هم در محیط کشت وجود دارد (شکل ۸)، حدود ۲/۶۲ درصد وزنی افزایش یافته است. بنابراین با مقایسه این دو شکل می توان

فهمید که این باکتری‌ها بدون حضور آهن با قابلیت بیشتری عمل کرده و مقدار آرسنیک بیشتری را جذب می‌نمایند (دورانی، ۱۳۸۷) و چیت سازان و همکاران (۱۳۸۷). اما با مقایسه شکل‌های ۱۱ با ۸ می‌توان دریافت که میزان جذب آهن توسط باکتری با حضور آرسنیک بسیار بیشتر از حالتی است که آرسنیک در محیط وجود ندارد. ۴/۸۰ درصد وزنی آهن جذب شده توسط باکتری، در حالتی است که آرسنیک در محیط وجود ندارد در حالی که این مقدار با حضور آرسنیک ۲۲/۸۳ درصد وزنی افزایش می‌یابد. بنابراین در نهایت می‌توان چنین نتیجه‌گیری نمود که در محیط کشت شامل هر دو فلز، باکتری‌ها ابتدا آهن را جذب کرده و پس از آن جذب فلز آرسنیک را آغاز می‌کنند. بنابراین میزان جذب فلز آرسنیک در ساعات ابتدایی رشد باکتری کم و در ساعات انتهایی به مقدار زیادی افزایش می‌یابد.

نتایج

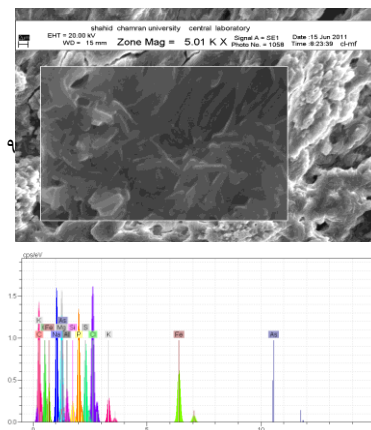
تیپ آب در چشمه‌های گرو از نوع کلروره سدیک و مقدار کلر در آب برخی از آن‌ها بالاتر از مقدار سدیم می‌باشد. از خصوصیات بارز این چشمه‌ها

قلیایی بودن و حالت احیاکنندگی آن‌هاست. بر اساس نسبت Na/Cl در چشمه‌های ۱، ۳ و ۴ که به ترتیب برابر با ۰/۵۸، ۰/۵۷ و ۰/۵۷ می‌باشد، این چشمه‌ها تحت تاثیر شورابه‌های نفتی قرار گرفته‌اند. حضور شورابه‌ها در آب گرو سبب آلودگی فلزات سنگین از جمله نیکل، وانادیم، آرسنیک و آهن در آب برخی از دهانه‌ها شده است. بنابراین بر اساس خطرات زیانبار ناشی از آلودگی آب به فلز آرسنیک حذف بیولوژیکی این فلز در مقیاس آزمایشگاهی مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که از نتایج این تحقیق مشخص است، باکتری‌های احیاکننده سولفات و آهن به خوبی آرسنیک را از آب آلود جذب می‌کنند و قابلیت استفاده در عملیات رفع آلودگی آرسنیک از آب را دارند. در این آزمایش بالاترین درصد جذب آرسنیک در ساعت ۲۱۶ مشاهده می‌شود که برابر با ۸۹/۷ درصد می‌باشد که این مقدار بدون حضور آهن افزایش بیشتری می‌یابد. همچنین مقدار جذب آهن نیز با حضور آرسنیک افزایش می‌یابد. به این ترتیب به طور کلی در ساعات اولیه محیط کشت ابتدا آهن و سپس آرسنیک توسط باکتری جذب می‌شود.

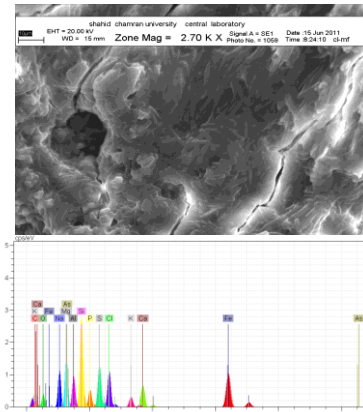


شکل ۷. غلظت آرسنیک در محیط کشت

Element	Series	unn.C [wt.-%]	norm. C [wt.-%]	Atom. C [at.-%]
Carbon	K series	0.01	0.02	0.05
Oxygen	K series	13.51	20.57	34.71
Sodium	K series	8.96	13.64	16.01
Magnesium	K series	6.17	9.40	10.44
Aluminium	K series	1.90	2.89	2.89
Silicon	K series	1.17	1.78	1.71
Phosphorus	K series	5.86	8.93	7.78

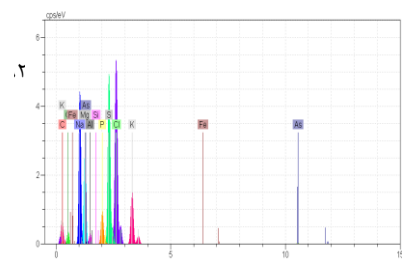


Element	Series	unn.C [wt.-%]	norm. C [wt.-%]	Atom. C [at.-%]
Carbon	K series	3.32	4.73	12.17
Oxygen	K series	4.85	6.90	13.34
Sodium	K series	4.15	5.90	7.94
Magnesium	K series	4.96	7.06	8.98
Aluminium	K series	2.93	4.17	4.78
Silicon	K series	8.31	11.82	13.02
Phosphorus	K series	1.99	2.84	2.83
Sulfur	K series	4.40	6.26	6.04
Chlorine	K series	4.18	5.95	5.19
Potassium	K series	1.53	2.17	1.72
Calcium	K series	3.39	4.82	3.72
Iron	K series	24.10	34.30	19.00
Arsenic	K series	2.17	3.09	1.28
Total:		70.3	%	



شکل ۹. نتایج حاصل از EDS رسوب محیط کشت باکتری SRB و IRB در ساعت ۱۶۸

Element	Series	unn.C [wt.-%]	norm. C [wt.-%]	Atom. C [at.-%]
Carbon	K series	2.37	3.78	8.33
Oxygen	K series	7.33	11.67	19.30
Sodium	K series	8.98	14.30	16.45
Magnesium	K series	6.02	9.59	10.43
Aluminium	K series	0.56	0.89	0.87
Silicon	K series	0.00	0.00	0.00
Phosphorus	K series	2.28	3.63	3.10
Sulfur	K series	11.67	18.59	15.33
Chlorine	K series	15.72	25.03	18.68
Potassium	K series	6.00	9.55	6.46



منابع

- اختری، ی.، ۱۳۸۵، ارزیابی پتانسیل آلودگی آبخوان دشت‌های زویرچری و خران با استفاده از مدل DRASTIC و GIS. پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه شهید چمران اهواز، ۱۱۴ صفحه.
- چیت‌سازان، منوچهر، رنگزن، کاظم، درانی‌نژاد، محمدصادق و تقی‌زاده، الف.، ۱۳۸۷. پهنه‌بندی هیدروژئوشیمیایی عناصر کمیاب آرسنیک، آهن و منگنز در آبخوان آبرفتی میداوود خوزستان با استفاده از سامانه اطلاعات جغرافیایی (GIS). یازدهمین همایش انجمن زمین‌شناسی ایران. درویش زاده، ع.، ۱۳۷۰، زمین شناسی ایران، انتشارات نشر امروز.
- رضایی، ز.، ۱۳۸۴، تعیین منشا H_2S در نفت مخزن آسماری میدان نفتی مسجد سلیمان، پایان‌نامه کارشناسی ارشد دانشگاه شهید چمران اهواز، ۲۰۰ ص.
- دورانی‌ص.، ۱۳۸۷، ارزیابی هیدروشیمیایی آبهای زیرزمینی در منطقه میداوود، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه شهید چمران اهواز، ۱۴۷ صفحه.
- زراسوندی، ع.، میرزایی، س.، ۱۳۸۷، بررسی اثرات زیست محیطی میدان‌های هیدروکربنی بر روی کیفیت آب چشمه‌های همجوار در استان خوزستان. آلودگی‌های نفتی چشمه‌های آب میان‌نفتی مسجد سلیمان (مطالعه موردی: منطقه مسجد سلیمان)، گزارش سازمان آب و برق خوزستان، ۱۵۸ صفحه.
- شکیبایی، م.، خسروان، آ.، فرهمند، آ.، زارع، س.، ۱۳۸۷، حذف فلزات سنگین مس و روی از پسمان‌های صنعتی یکی از کارخانجات صنعتی کرمان توسط باکتری‌های مقاوم جهش یافته جذب کننده فلز، مجله دانشگاه علوم پزشکی کرمان، دوره شانزدهم، شماره ۱، ص ۲۴-۱۳.
- Atlas, R., 2005, Media for Environmental Microbiology, second edition, 673p.B.V. L'vov., 2005, Fifty years of atomic absorption spectrometry; J. Anal. Chem, 60: 382-392.
- Donald, O.W., 2007, Fate and identification of oil-brine contamination in different hydrogeologic settings, applied geochemistry, article in press.
- Geogel, T., 1981, Discharge of saltwater from Permian rocks to major stream-aquifer systems in central Kansas, Kansas Geological Survey, Chemical Quality Survey 9.

- Haque, S.E., Johannesson, K.H., 2006, Concentrations and speciation of arsenic along a groundwater flow-path in the Upper Floridan aquifer, Florida, USA. *Environment Geology*, 50, 219–228.
- Islam, F., Gault, A., Boothman, C., Polya, D., Charnock, J., Chatterjee, D. and Lyond, J., 2004, Role of metal-reducing bacteria in arsenic release from Bengal delta sediments, *Nature*, 430, 68–71.
- Leonard, A. R., Ward, P. E., 1962, Use of Na/Cl ratios to distinguish oil-field from salt spring brines in western Oklahoma, U. S. Geological survey professional paper, 45Q-B, P. B12-127.
- Leonard, R.B., 1972, Chemical quality of water in the Walnut River basin, south-central Kansas, U.S. Geological Survey, Water Supply Papers.
- Mandal, B. K., Suzuki, K. T., 2002, Arsenic round the world a review, *Talanta*, 58, 201-235.
- Mkandavire, M. Dude, E.G., 2005, Accumulation of arsenic in Lemnagibba in tailing waters of two abandoned uranium mining sites in Saxony, Germany, *The science of the total Environment*, 336, 81-89.
- National Research Council, 2001, Arsenic in drinking water, 2001 update National Academy press, Washington, D.C.
- Serigne, F., Piotr, M., Willibald, S., Peter, T., Seynabou, C., Cheikh, B.G., 2005, Groundwater salinization in the Saloum (Senegal) delta aquifer: minor elements and isotopic indicators, *Science of the Total Environment* 343: 243–259.