

## Hydrogeochemical study and determination of Pollution Source of Dehloran Sargrou Spring

Seyed Yahya Mirzaee<sup>1\*</sup>, Manuchehre Chitszan<sup>1</sup>, Zahra Peiri<sup>1</sup>, Haji Karimi<sup>2</sup>

1- Department of Geology, Faculty of Earth Sciences, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

2- Faculty of Agriculture, Ilam University, Ilam, Iran

**Keywords:** Sargrou spring, Oilfield brines, Ion ratio, Ion exchange, Karst

### 1-Introduction

Groundwater salinity and contamination, especially in carbonate formations, are one of the most critical challenges of water resources management. Carbonate formations in folded Zagros play the role of reservoirs not only for oil but also for water. The study of contamination sources shows that sometimes, tectonic conditions, spatially in Zagros Folded caused interference and adjacent salinity sources from the oil field brine with high-quality karst waters resources. In addition to hydrocarbon contaminants, due to the existence of evaporative formations such as Gachsaran, that are rich in salt minerals, salinity can be infiltration by leaching to the karst water resources. The entry of pollutants from oil reservoirs and evaporation formations reduces the quality of water and creates environmental problems. Therefore, recognizing the contamination and understanding the mechanism of this process can help to determine the location of the contamination mixing point and provide a solution for the discharge of water before contamination. Sargrou is one of the famous springs of Dehloran city which due to the high salinity and the presence of some pollutants is not exploited and the spring water contaminated Dehloran surface water and groundwater. Due to the importance of Sargrou springs in Dehloran area and the qualitative effects of this spring on other water resources, in this research, the hydrogeochemical characteristics of spring water were evaluated.

A wide range of studies have been carried out on the evaluation of hydrochemical properties of pollutants in the world (Kalantari et al., 2007; Rezaei et al., 2009; Chitzazan et al., 2012; Masror et al., 2016; Mohammadi et al., 2016; Mirzaie et al., 2012; Marie and Vengosh, 2001; Karimi and Moore 2008; Moore et al., 2009; Wang, 2012). The general method used in these studies included a study of hydrochemical processes, analysis of ions, and the use of ion ratios to determine the origin and interactions of water flow.

### 2-Methodology

Sargrou Springs is located in western Iran, near Dehloran city (one of the main cities of the Ilam province) and is situated 47°17 E longitude and 32°43 N latitude. Fig. 1 shows the location of Sargrou Springs. The altitude of the study area is 290 m above sea level. The average annual rainfall base on the Dehloran rain gage is about 426 mm and the average annual temperature is 26.2 ° C. Sargrou springs characterized by high-temperature water (about 40 degrees) and the exit of sulfur gas from the outlet of the spring. Base on the tectonic divisions, the study area of Sargrou is on the western part of the Zagros folded area. The age of the geological formations that outcropped in the region is related to the Cretaceous lower to the recent. From the old to the new, Sarvak, Pabdeh, Gurpi, Asmari, Gachsaran, Aghajari, and Bakhtiari formations occur in the study area.

---

\* Corresponding author: yahya2010@yahoo.com

DOI: 10.22055/aag.2019.28116.1917

Received 2019-01-05

Accepted 2019-07-30

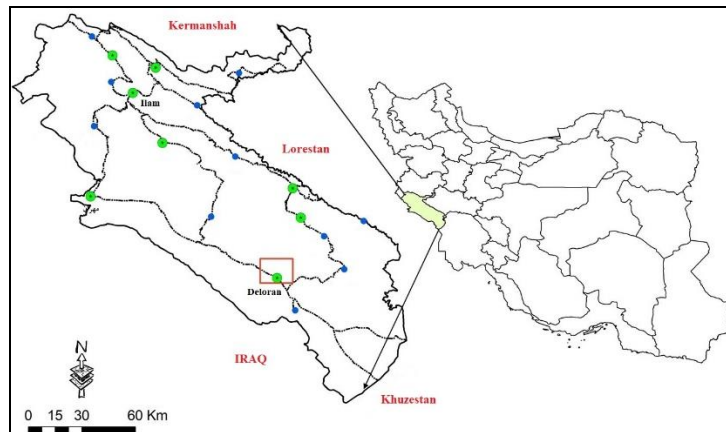


Figure 1. Location of the study area in Iran and Ilam province.

The hydrogeochemical evaluation process in this study includes collecting existing data, performing sampling and doing new tests, assessing the quality of data, implementing data in the GIS system, and using the hydrochemical analysis on the data.

### 3-Results and discussion

The hydrochemical data collected from Ilam Water authority to investigate the hydrochemical study of the Sargrou spring and to complete the available data, four-stage data sampling periods was performed in different seasons. Statistical methods evaluated the quality of the collected data. Graphical methods, composite diagrams analysis, ion ratios methods, ion exchange diagrams, and salinity ratios indicator were used for hydrochemical analysis. Graphical methods such as the piper diagrams generally used to identify the hydrochemical facies, water type, and geochemical evolution in aquifers. The piper diagrams of spring data show that the dominant type of samples is Cl-Na (Fig. 2).

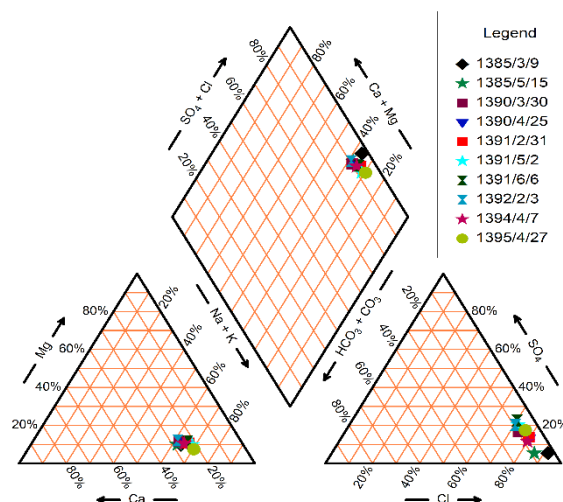


Figure 2. Paiper diagram of hydrochemical samples.

The water type represents the dissolution of halite or mixing with a salinity source in spring water resources. Composite diagrams are used to determine the geochemical processes of groundwater. Investigating of TDI diagrams versus Ions and chlorine shows that the dissolution of gypsum and oilfield brine are the most critical hydrochemical processes in the Sargrou spring. The ion exchange diagram is used to investigate the reaction of water dissolved with its environment. Sargrou ion-exchange diagrams show that sodium is affected by the reverse ion exchange process (Fig 3).

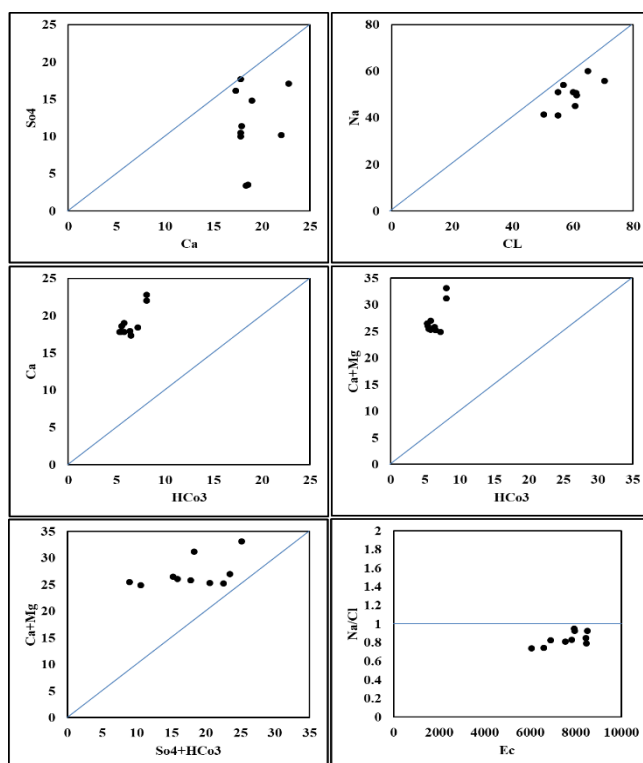


Figure 3. Sargrou ion exchange diagrams.

Bromine (Br), lithium (Li), and iodine (I) are elements that are used to detect salinity factors, especially in determining the relationship between water resources and deep oilfield brine. Investigating the concentration of bromine and iodine in Sargrou water samples confirms the relation between springs and oil oilfield brine.

#### 4-Conclusions

1. Based on the analysis of spring data in the piper diagram, the dominant water type is Cl-Na in all samples.
2. The results of the study showed that spring water is unusable for drinking and agricultural usage.
3. The distribution of data pattern in Composite diagrams indicates the mixing of spring water with gypsum waters and deep oil field brine.
4. The distribution of points in the ion exchange diagrams represents reverse ion exchange, mixing the oil field brine and dissolution of gypsum in the region.
5. The determination of the amount of bromine and iodine and their relative weight with chlorine also confirms the mixing of Oilfield brines with spring water

#### Acknowledgements

Financial support from the Vice-Chancellor for research and technology affairs of Shahid Chamran university of Ahvaz, grant No. 97/3/02/26247, is gratefully acknowledged.

#### References

- Chitsazan, M., Qaderi, G., Mirzaee, Y., Papi Zadeh, M., 2012. Oil brines contamination and biological elimination of arsenic in Garou springs. (Masjed Soleiman, Khuzestan Province). *Advanced Applied Geology* 2, (1), 83-93.
- Kalantari, N., Rahimi, M., 2007. Using composed Diagrams, Factor Analysis and Saturation index in Groundwater Quality Evaluation of Zvirchari and Kharan Plains. *Engineering Geology Journal* 12, 339 p.

- Karimi, H., Moore, F., 2008. The source and heating mechanism for the Ahram, Mirahmad and Garu thermal springs, Zagros Mountain, Iran. *Geothermics* 37, 84-100.
- Marie, A., Vengosh, A., 2001. Sources of salinity in ground water from Jericho area, Jordan Valley. *Groundwater* 39, 240-248.
- Mirzaee, Y., Zarasvandi, A., Orang, M., 2007. Geochemical effects of Asmari oil reservoirs on the karst water resources of Masjedsoleiman. *Advanced Applied Geology* 5 (4), 83-93.
- Mohammadi, Z., 2016. Investigation of water quality control factors in Behbahan Garou spring using hydrogeological, hydrochemical and isotopic methods. *Khuzestan Water and Power Authority*.
- Moore, P. J., Martin, J. B., Sreaton, E. J., 2009. Geochemical and statistical evidence of recharge, mixing, and controls on spring discharge in an eogenetic karst aquifer. *Journal of Hydrology* 76, 443-455.
- Rezaei, M., 2009. Application of multivariate analysis, saturation indices and composite diagrams in qualitative analysis of Kerman plain alluvial aquifer. *Iranian Journal of Water Resources Research* 3(5), 28-38.
- Wang, L., Wang, Y., Xu, C., An, Z., Wang, S., 2011. Analysis and evaluation of the source of heavy metals in water of the River Changjiang. *Environmental Monitoring and Assessment* 173, 301-313.
- Wang, X., 2012. The hot water oil expulsion technique for geothermal resources. *Geomaterials* 2(2), 42-170.

## بررسی هیدروژئوشیمیایی و تعیین منشأ آلودگی چشمه سرگرو دهلران

سید یحیی میرزایی

گروه زمین شناسی، دانشکده علوم زمین، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

منوچهر چیت سازان

گروه زمین شناسی، دانشکده علوم زمین، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

زهرا پیری

دانش آموخته گروه زمین شناسی، دانشکده علوم زمین، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

حاجی کریمی

دانشکده کشاورزی، دانشگاه ایلام، ایلام، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۱۰/۱۵ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۵/۰۸

### چکیده

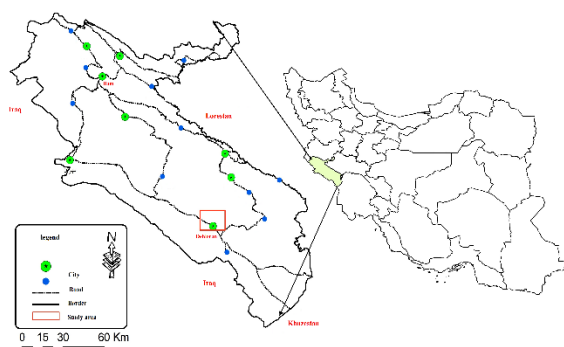
آلودگی و شوری آب‌های زیرزمینی خصوصاً منابع موجود در سازند های کربناته از جمله چالش‌های مهم مدیریت منابع آب کشور می‌باشد. بررسی منابع آلاینده نشان می‌دهد در برخی موارد شرایط تکتونیکی باعث تداخل و همجواری این منابع با آب‌های کارستی شده‌است. لذا شناخت آلودگی‌ها همچنین درک مکانیسم حاکم بر این فرایند کمک زیادی به تعیین محل تداخل و ارائه راهکار جهت خروج آب قبل از آلودگی می‌نماید. چشمه سرگرو یکی از چشمه‌های با دبی بالای استان ایلام و شهرستان دهلران می‌باشد که به دلیل شوری بالا و وجود برخی آلاینده‌ها مورد بهره‌برداری قرار نمی‌گیرد ضمناً آب این چشمه در بخش پایینی باعث آلودگی منابع آب سطحی منطقه نیز شده است. به منظور بررسی‌های هیدروژئوشیمیایی و تعیین منشأ آلودگی، در یک بازه ۱۰ ساله، داده‌های هیدروژئوشیمیایی چشمه جمع‌آوری شد همچنین جهت تکمیل داده‌ها چهار مرحله نمونه‌برداری در منطقه صورت پذیرفت. جهت تحلیل داده‌ها از روش‌های گرافیکی، نمودارای ترکیبی، نسبت‌های یونی، نمودارهای تبادل یونی و روابط تعیین کننده شوری استفاده گردید. نتایج بررسی‌ها نشان داد آب چشمه از لحاظ شرب و کشاورزی غیر قابل مصرف می‌باشد. بررسی نسبت‌های یونی و تبادلات یونی نشان داد مقادیر غلظت مولی کلر در تمامی دوره با سدیم تطابق نداشته همچنین سایر نسبت‌های یونی در منطقه موید تبادل یونی معکوس و یا تداخل شورابه عمیق نفتی می‌باشد. بررسی میزان برم و ید اندازه‌گیری شده و نسب وزنی آنها با کلر نیز تایید کننده اختلاط شورابه نفتی با آب چشمه سرگرو می‌باشد.

**کلمات کلیدی:** چشمه سرگرو، شورابه، نسبت یونی، تبادل یونی، کارست

### مقدمه

افزایش شوری، افزایش غلظت ترکیبات هیدروکربنی خصوصاً هیدروکربن‌های آروماتیک و فلزات سنگین نشان‌دهنده (Mirzaee et al., 2017). ورود آلاینده‌های ذکر شده باعث کاهش شدید کیفیت و مشکلات زیست محیطی می‌گردد. لذا بررسی اختلاط منابع آب با سایر منابع آلاینده محیطی همچنین شناخت مکانیسم‌های حاکم بر آن از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. چشمه سرگرو دهلران یکی از چشمه‌های مهم استان ایلام می‌باشد که به دلیل شوری بالا مورد بهره‌برداری قرار نمی‌گیرد همچنین آب این چشمه باعث آلودگی منابع آب سطحی و آبخوان آبرفتی دشت دهلران شده است. با توجه به موارد ذکر شده این چشمه در این مطالعه، جهت ارزیابی هیدروژئوشیمیایی انتخاب گردید. بررسی پیشینه تحقیقات انجام شده نشان می‌دهد مطالعات وسیعی در خصوص اثر عوامل محیطی بر کیفیت آب‌های زیرزمینی صورت گرفته است که از آن جمله می‌توان به مطالعات Kalantari و همکاران (2009) و Chitsazan و همکاران (2007)، Zakir Hosseini (2009)، Rezai و همکاران (2009)، Mohammadi (2012)، Mirzaee و همکاران (2016)، Marie & Vengosh (2001) و Al-Sulaimi (2017) و همکاران (1993) اشاره کرد.

امروزه با توجه به رشد روزافزون و توسعه‌ی جوامع بشری همچنین گسترش فعالیت‌های صنعتی و کشاورزی نیاز به آب سالم روبه افزایش می‌باشد. یکی از معضلات اصلی در بحث آب‌های قابل مصرف اختلاط منابع آب با آلاینده‌های محیطی از جمله آب‌های آلوده مرتبط با ذخایر نفتی می‌باشد. به دلیل شرایط تکتونیکی حاکم بر زون زاگرس چین‌خورده در استان‌های ایلام و خوزستان همچنین قرارگیری مخازن آب و نفت در سنگ‌های کربناته از جمله سازند آسماری و ایلام سروک همواره احتمال همجواری منابع آب و ورود آلاینده‌های هیدروکربنی وجود دارد. چرخش آب در سازندهای کربناته متأثر از عملکرد گسل‌ها، شکستگی‌ها همچنین فرایندهای آبشویی شرایط را برای اختلاط آلاینده‌ها با آب‌های باکیفیت کارستی مهیا می‌کند. علاوه بر آلاینده‌های هیدروکربنی در این مناطق به دلیل وجود سازندهای تبخیری و شیلی همچون سازند گچساران، سازند های پابده و گورپی امکان ورود شوری از این سازندها به آب‌های موجود در سازندهای کربناته وجود دارد. عموماً همجواری منابع آب، نفت و سازند های تبخیری اثر خود را در غالب



شکل ۱ موقعیت منطقه مورد مطالعه در ایران و استان ایلام.

Fig. 1. Location of the study area in Iran and Ilam province.

### جمع آوری، نمونه برداری و آماده سازی داده ها

به منظور مطالعه هیدروژئوشیمیایی چشمه کارستی آبگرم سرگرو دهلران داده‌های هیدروژئوشیمیایی چشمه در دوره زمانی از سال ۱۳۸۵ تا ۱۳۹۶ از آب منطقه ای استان ایلام جمع آوری و مورد بررسی قرار گرفت. علاوه بر داده‌های جمع آوری شده در طی یک دوره دوساله از چشمه نمونه برداری صورت گرفت و نمونه در ظروف مخصوص جمع آوری و همزمان با نمونه‌گیری، پارامترهای pH، EC و دمای آب توسط دستگاه شرکت HACK اندازه‌گیری و در نهایت نمونه‌ها در دمای ۴ درجه به آزمایشگاه ارسال گردید. نمونه‌های کاتیون و آنیون چشمه‌ها جهت آنالیز به آزمایشگاه آب منطقه ای ایلام منتقل شد. جهت بررسی اولیه سایر عناصر نمونه‌ها به آزمایشگاه زرآزمای تهران ارسال و با استفاده از ICP آنالیز گردید، در مرحله بعد جهت بررسی فلزات سنگین نمونه‌ها به آزمایشگاه زیست آزما ارسال و با استفاده از روش جذب اتمی کوره گرافیکی فلزات مورد بررسی قرار گرفت. برای سنجش کاتیون‌ها و آنیون‌ها آب چشمه از روش‌های استاندارد تیتراسیون، (در آزمایشگاه منطقه‌ای ایلام) و از روش اسپکتروفتومتری برای یون‌های ید و برم (در آزمایشگاه آربن نوین تهران) استفاده شد. پس از دریافت نتایج درصد خطای آنالیز یون‌های اصلی در هر نمونه آب از طریق رابطه زیر محاسبه گردید.

$$\% \text{Error} = \frac{|\sum \text{Cations} - \sum \text{Anions}|}{\sum \text{Cations} + \sum \text{Anions}} \times 100 \quad \text{رابطه ۱}$$

خطای تمامی نمونه‌ها در محدوده قابل قبول (کمتر از ۵٪) قرار گرفت (Mazor, 2003).

### مطالعات زمین شناسی و هیدروژئولوژیکی

محدوده مطالعاتی سرگرو دهلران از نظر زمین‌ساخت در بخش غربی زاگرس چین‌خورده واقع شده است. چین‌های موجود در محدوده مورد مطالعه شامل طاق‌دیس کبیرکوه در شمال، طاق‌دیس‌های سمند، سیاه‌کوه و طاق‌دیس اناران در قسمت میانی و طاق‌دیس دهلران در جنوب و جنوب غرب می‌باشند. محور طاق‌دیس‌های سیاه‌کوه و اناران توسط گسل‌هایی که اکثر آن‌ها عمود بر امتداد محور طاق‌دیس‌ها می‌باشند، قطع شده است. این گسل‌ها جایجایی‌هایی در امتداد محور طاق‌دیس‌ها ایجاد کرده‌اند. از نظر چینه‌شناسی سازندهای زمین‌شناسی منطقه مربوط به کرتاسه زیرین تا عهد

Karimi & Moore (2008)، Moore و همکاران (2009) و Wang (2012) اشاره کرد. بررسی مجموعه مطالعات مذکور نشان می‌دهد روش عمومی استفاده شده در این مطالعات شامل بررسی فرایندهای هیدروژئوشیمیایی، تحلیل آنیون‌ها و کاتیون‌های همچنین استفاده از نسبت‌های یونی جهت تعیین منشأ و تداخل جریان آبی بوده است. براین اساس با توجه به اهمیت چشمه‌های سرگرو در منطقه دهلران به دلیل شرایط کیفی و کمی خاص چشمه همچنین اثرات زیست محیطی آب خروجی این چشمه بر سایر منابع منطقه در این تحقیق سعی شد به بررسی هیدروژئوشیمیایی، منشأیابی تداخلات احتمالی سایر منابع بر کیفیت آب این چشمه پرداخته شود.

### روش انجام پژوهش

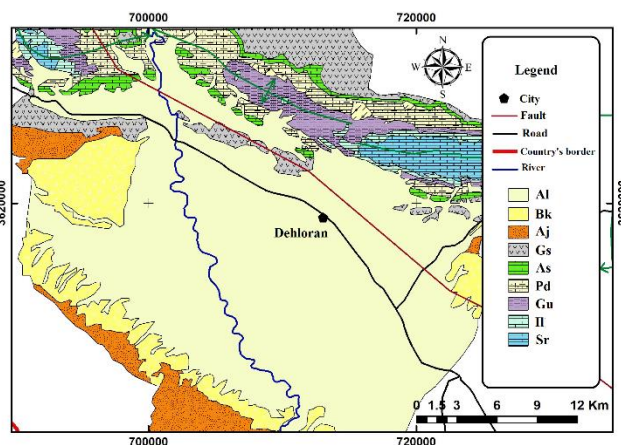
تقابل و اثرپذیری آب از ذرات آبخوان همچنین تداخل آب و آلاینده‌های محیطی به عنوان یکی از اساسی‌ترین عوامل در ترکیب شیمیایی آب‌های زیرزمینی محسوب می‌گردد (Faryabi et al., 2010). در حال حاضر ارزیابی‌های هیدروژئوشیمیایی منابع آب زیرزمینی مبتنی بر روش‌های متنوعی است که از آن جمله می‌توان به روش‌های گرافیکی (نمودار پایپر، استیف و نمودارهای ترکیبی)، روش‌های تحلیلی-آماری اشاره کرد. در مطالعه جاری به منظور بررسی وضعیت هیدروژئوشیمیایی حاکم بر چشمه گروه ابتدا نقشه‌ی زمین‌شناسی منطقه در محیط GIS ترسیم و موقعیت منابع آب منطقه بر روی نقشه زمین‌شناسی پیاده‌سازی گردید سپس برای ارزیابی هیدروژئوشیمیایی چشمه آبگرم سرگرو از داده‌های کیفی چشمه در یک بازه زمانی ۱۰ استفاده شد و میزان کاتیون و آنیون‌های موجود در نمونه‌های آب چشمه مذکور مورد بررسی قرار گرفت. به منظور منشأیابی عوامل مؤثر بر کیفیت آب چشمه سرگرو از نسبت‌های یونی محاسبه شده مبنی بر تجزیه و تحلیل‌های آماری به روش هانسلو (Hounslow, 1995) و نمودارهای تبادل یونی همچنین روابط تعیین کننده شوری استفاده گردید.

### منطقه مورد مطالعه

از نظر جغرافیایی منطقه مورد مطالعه در مختصات ۳۲°۴۳'۱۲" شمالی و ۴۷°۱۷'۴۸" شرقی و در شهرستان دهلران واقع شده است. تراز ارتفاعی ۲۹۰ متر از سطح دریا می‌باشد (شکل ۱). آب‌وهوای دهلران معتدل و متمایل به گرم و میانگین درجه حرارت سالیانه منطقه ۲۶/۲ درجه سانتی‌گراد و میانگین بارش محدوده مطالعاتی ۴۲۶ میلی‌متر می‌باشد. این شهر از خاور به شوش و سوسنگرد و از شمال به آبدانان و دره شهر و از جنوب باختری به عراق محدود است. چشمه سرگرو در در دامنه سیاه‌کوه و نزدیک به غار خفاش قرار دارند. دبی چشمه‌های آبگرم بین ۲۰۰ تا ۳۰۰ لیتر در ثانیه متغیر است. ویژگی بارز این چشمه‌ها وجود گوگرد با بوی تند و دمای ۴۱ درجه می‌باشد.



حاضر می‌باشند. آهک‌های سازند سروک قدیمی‌ترین سنگ‌های منطقه هستند که بر روی آن‌ها سازندهای ماری پابده و گورپی، سازند آهکی آسماری، لایه‌های گچ و مارن سازند گچساران، سازند آغاچاری، کنگلومرای بختیاری و رسوبات آبرفتی به ترتیب قدمت قرار می‌گیرند. نهشته‌های کواترنری به صورت واریزه‌های دامنه‌ای در پای ارتفاعات و نهشته‌های آبرفتی شامل قلوه‌سنگ، شن و ماسه به صورت پادگانه‌های آبرفتی و مخروط افکنه‌ها در راستای دره‌های بزرگ قرار دارند (شکل ۲).



شکل ۲ - نقشه زمین شناسی منطقه مورد مطالعه.

Fig. 2. Geological map of the study area.

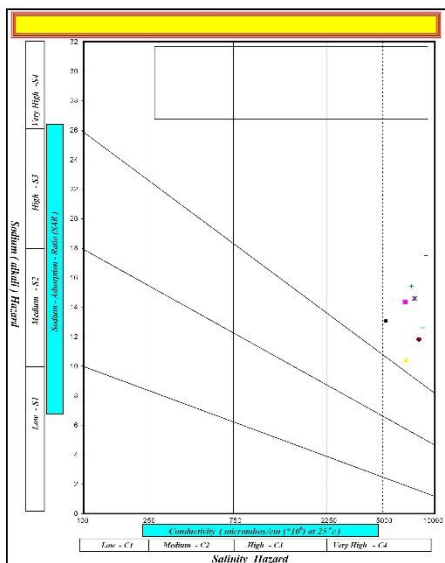
### بررسی هیدروژئوشیمیایی چشمه

#### بررسی قابلیت مصرف کشاورزی منابع آب منطقه

در جهان حدود ۷۴ درصد از منابع آب شیرین در بخش کشاورزی مصرف می‌گردد و در ایران این رقم بیش از ۹۴ درصد (بیش از ۸۳ میلیارد مترمکعب) می‌رسد. اطلاعات کیفی، طبقه‌بندی آب، ایجاد و توسعه معیارها و استانداردهای مناسب جهت تشخیص تناسب آب برای آبیاری و توسعه روش‌های مدیریتی مناسب جهت کنترل مشکلات ناشی از کاربرد آب نامتعارف، نیازمند آگاهی و دانش کافی نسبت به نحوه تأثیر این آبها بر خاک و گیاه می‌باشد. عموماً تأثیر آب در ارتباط با خاک و گیاه از دیدگاه‌های مختلفی مورد بررسی قرار می‌گیرد، در طبقه‌بندی آزمایشگاه شوری آمریکا مجموع املاح آب آبیاری، کیفیت املاح مورد توجه قرار گرفته‌است. لذا از معیار SAR نسبت سدیم قابل جذب) استفاده می‌گردد. نمودار ویلکوکس مبتنی بر دو معیار S.A.R. و EC است که کیفیت آب از نظر کشاورزی، و قلیایی بودن را با رده‌های مختلف سدیم نشان می‌دهد. نسبت جذب سدیم یا خطر سدیم آب آبیاری با رابطه (۲) محاسبه می‌شود.

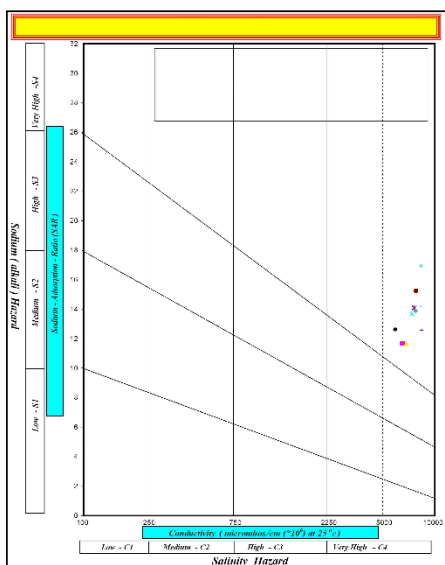
$$SAR = \frac{rNa^+}{\sqrt{\frac{r(Ca^{+2} + Mg^{+2})}{2}}} \quad \text{رابطه ۲}$$

جهت بررسی کیفیت آب چشمه شاخص‌های مرتبط با آب کشاورزی محاسبه و دیگرام ویلکاکس برای داده‌های منطقه ترسیم شد (شکل ۳ و ۴). با توجه به مقادیر EC، SAR و نمودار ویلکاکس تمام نقاط حاصل از برداشتن نمونه‌های آب چشمه سرگرو دهلران در رده C4S4 قرار دارند و آب چشمه در محدوده آب‌های خیلی شور و نامناسب برای کشاورزی قرار می‌گیرد.



شکل ۳- نمودار ویلکاکس نمونه‌های هیدروشیمیایی (فصول تر).

Fig. 3. Wilcox diagram of hydrochemical samples (wet seasons).



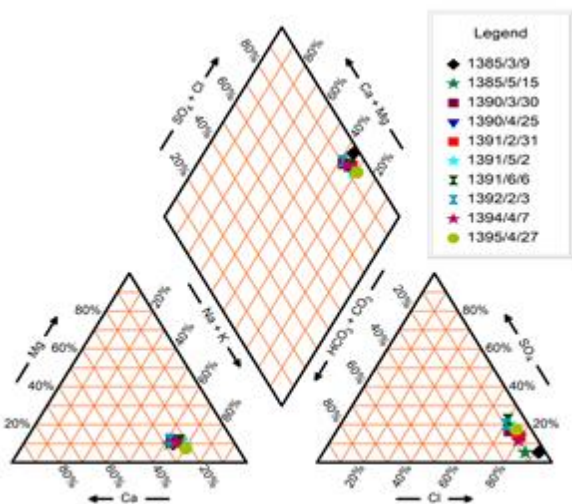
شکل ۴- نمودار ویلکاکس نمونه‌های هیدروشیمیایی (فصل خشک).

Fig. 4. Wilcox diagram of hydrochemical samples (dry season).

#### بررسی کیفیت آب‌های منطقه از نظر مصارف آشامیدنی

یکی از دیگرام‌های مفید جهت طبقه‌بندی آب از لحاظ شرب دیگرام شور می‌باشد. علاوه بر طبقه بندی کیفی از این نمودار جهت شناخت پدیده اختلاط آب‌های زیرزمینی نیز می‌توان استفاده کرد (Mazor, 2003). با توجه به قابلیت‌های این نمودار از آن جهت ارزیابی کیفیت آب از نظر شرب منطقه استفاده گردید (شکل ۵ و ۶).

۱۳۸۵ الی ۱۳۹۶ در فصل تر و خشک تعدد رخساره وجود ندارد و تیپ غالب در تمام نمونه‌ها کلر-سدیک می‌باشد. این تیپ آب نشان دهنده فرآیندهای هیدروژئوشیمیایی مختلفی از جمله انحلال هالیت و یا اختلاط یک منبع شوری به چشمه است (شکل ۷ و ۸).

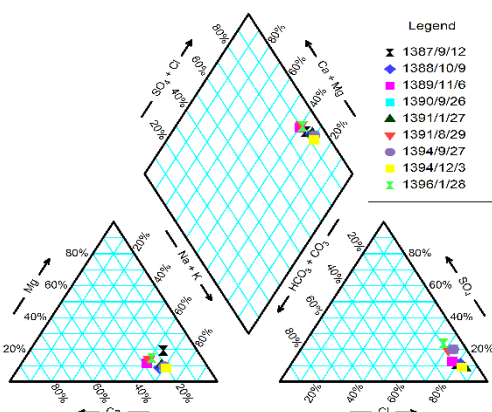


شکل ۷- نمودار پایپر داده‌های هیدروشیمیایی (فصل خشک).

Fig. 7. Paiper diagram of hydrochemical samples (dry season).

### بررسی فرآیندهای ژئوشیمیایی حاکم بر منطقه مورد مطالعه

درک فرآیندهای هیدروژئوشیمیایی بین آب‌برزمینی و مواد تشکیل دهنده آبخوان نقش مهمی در تجزیه و تحلیل کیفیت آب زیرزمینی یک منطقه دارد. عمدتاً جهت بررسی فرآیندهای ژئوشیمیایی حاکم در یک محدوده از نمودارهای ترکیبی، نمودارهای تبادلات یونی و نسبت‌های یونی استفاده می‌گردد (Richter and Kreitler, 1993). در این مطالعه نیز فرآیندهای هیدروژئوشیمیایی موجود در منطقه مورد بررسی قرار گرفت که در ذیل به برخی از این فرایندها اشاره شده‌است.

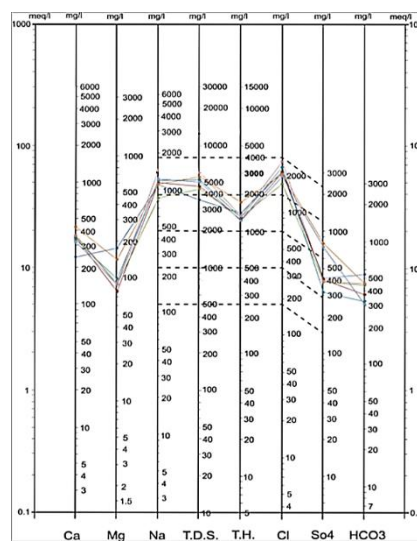


شکل ۸- نمودار پایپر نمونه‌های هیدروشیمیایی (فصل تر).

Fig. 7. Paiper diagram of hydrochemical samples (wet season).

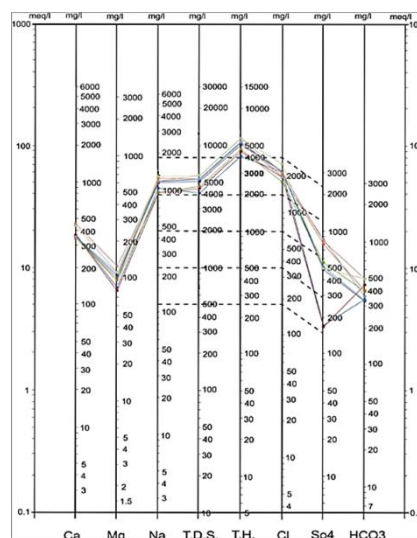
### نمودارهای ترکیبی

یکی از روش‌های تفسیر فرآیندهای مؤثر بر کیفیت شیمیایی آب زیرزمینی، تعیین رابطه بین پارامترهای حاصل از تجزیه نمونه‌های آب از طریق رسم آن‌ها بر



شکل ۵- نمودار شولر نمونه‌های هیدروشیمیایی (فصل تر).

Fig. 5. Scholler diagram of hydrochemical samples (wet season).



شکل ۶- نمودار شولر نمونه‌های هیدروشیمیایی (فصل خشک).

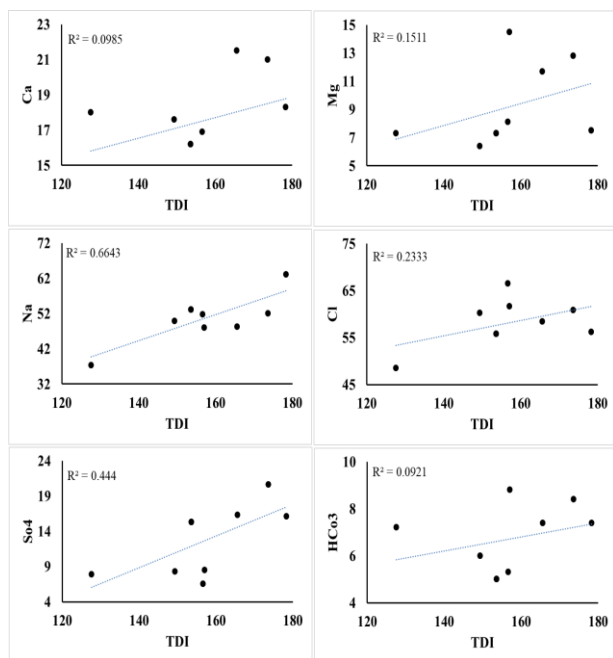
Fig. 6. Scholler diagram of hydrochemical samples (dry season).

با توجه به نتایج به دست آمده از نمودار شولر در بازه زمانی ۱۳۹۶ الی ۱۳۸۵ کیفیت آب چشمه سرگرو در فصل تر از لحاظ قابلیت شرب در رده شرب در شرایط اضطراری و در فصل خشک جزء رده آب‌های غیر قابل آشامیدنی قرار دارند

### نمایش گرافیکی داده‌های هیدروشیمیایی

روش‌های گرافیکی عموماً جهت آسان‌تر نمودن تجزیه و تحلیل کیفیت آب و کشف رابطه و نظام موجود بین داده‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد (Hounslow, 1995). مهم‌ترین روش‌ها گرافیکی در تجزیه و تحلیل داده‌های هیدروشیمیایی شامل: نمودار پایپر، نمودار ویلکاکس، نمودار شولر و نمودار استیف می‌باشند. نمودار پایپر عمدتاً برای تشخیص رخساره‌های هیدروشیمیایی، تیپ آب و مسیر تکامل ژئوشیمیایی در آبخوان‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد (Hatefi et al. 2007). بر اساس پیاده‌سازی داده‌های منطقه در نمودار پایپر، در بین نمونه‌های آب چشمه در دوره



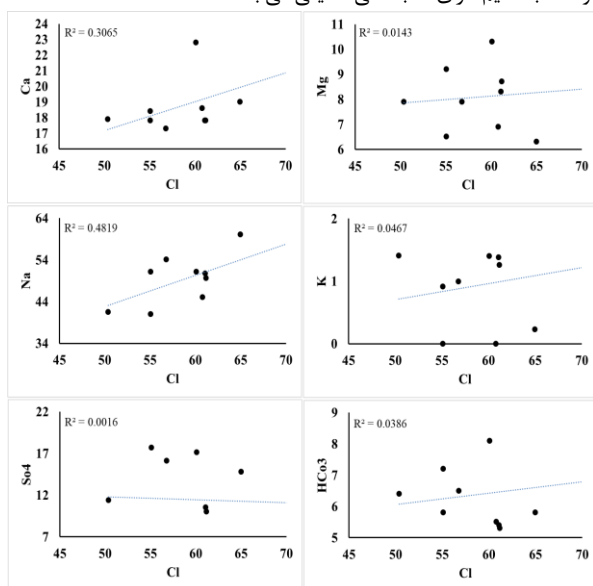


شکل ۱۱- نمودار ترکیبی TDI در مقابل سایر یون‌ها (داده‌های فصل‌تر).

Fig. 11. Composite diagram of TDI versus other ions (wet season sample).

### ب- نمودار ترکیبی یون‌ها در برابر کلر

کلر یون است پایدار و در اثر انحلال به سرعت از سیستم خارج نمی‌شود، بنابراین می‌توان از آن به‌عنوان یک ردیاب مناسب برای مطالعه فرآیندهای هیدروشیمیایی استفاده نمود. (Tellam, 1995). بررسی روند نمودار ترکیبی یون کلر در مقابل سایر یون‌ها موجود در چشمه آبگرم در دو فصل تر و خشک در دوره ۱۳۹۶ الی ۱۳۸۵ نشان می‌دهد (اشکال ۱۲ و ۱۳) این یون همبستگی قابل توجهی با اکثر یون‌های موجود در منطقه ندارد و فقط با سدیم دارای همبستگی ضعیفی می‌باشد.

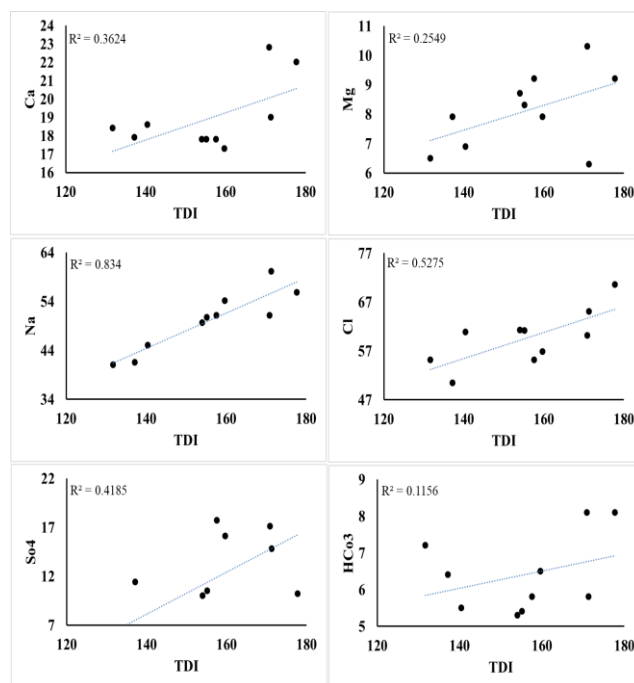


شکل ۱۲- نمودار ترکیبی Cl در مقابل یون‌ها (داده‌های فصل خشک).

روی نمودارهای دومتغیره‌ای است که به نمودارهای ترکیبی نیز معروف‌اند. در این نمودارها با توجه به نحوه آرایش نمونه‌ها می‌توان فرآیندهای مؤثر بر کیفیت آب‌زیرزمینی را تعیین نمود (Mazor, 2003). شناخت فرآیندهای ژئوشیمیایی مؤثر بر شوری آب‌های زیرزمینی نیز یکی دیگر از کاربردهای نمودارهای ترکیبی می‌باشد (Wang et al., 2010).

### الف- نمودار ترکیبی یون‌ها در برابر TDI

یکی از نمودارهای ترکیبی پر کاربرد در مطالعات هیدروشیمیایی، نمودار غلظت کل یون‌های حل‌شده (TDI) در برابر غلظت یون‌های سدیم، بیکربنات، کلرید و سولفات می‌باشد. در نمودارهای ترکیبی TDI در صورتی که خط برازش نقاط، محور TDI را قطع کند، آب اختلاطی نسبت به آبخوان دارای کاتیون یا آنیون کمتری است و در صورتی که محور کاتیون یا آنیون را قطع کند، میزان آن کاتیون یا آنیون در آب اختلاطی بیش از آب آبخوان می‌باشد (Mazor, 2003). بررسی روند نمودارهای ترکیبی عناصر در مقابل TDI در طی دو فصل تر و خشک نشان می‌دهد (شکل ۱۰ و ۱۱) به جز سدیم، کلر و سولفات همبستگی بالایی بین TDI و سایر عناصر وجود ندارد. بررسی روند همبستگی یون‌های مذکور معرف اختلاط آب از سایر منابع با آبخوان می‌باشد. از میان عناصر غلظت سدیم با TDI بیشترین همبستگی را دارد که می‌تواند نشان دهنده ورود سدیم از سازند گچساران باشد. غلظت کلر با TDI روند افزایشی نشان می‌دهد همبستگی بالای سدیم و همبستگی کمتر کلر با TDI می‌تواند حاصل ورود کلر از سایر منابع از جمله تداخل آب‌های با منشأ عمیق و ارتباط با شورابه‌های میادین نفتی که حاوی مقادیر بالای کلر هستند باشد.



شکل ۱۰- نمودار ترکیبی TDI در مقابل یون‌های مختلف (داده‌های فصل خشک).

Fig. 10. Composite diagram of TDI versus other ions (dry season samples).

(Hounslow, 1995). یون کلر در آب زیرزمینی از انحلال هالیت منشاء می‌گیرد. در صورت انحلال هالیت در نمونه‌های آب زیرزمینی مقدار کلر تابعی از یون سدیم است. انحلال هالیت در آب، غلظتی مساوی از کلر و سدیم آزاد می‌کند. از نسب  $Na/Cl$  می‌توان برای تعیین منشاء سدیم در آب زیرزمینی استفاده کرد. در صورتی که نسبت سدیم به کلر بیش از یک باشد سدیم از واکنش‌های هوازدگی سیلیکات منشاء گرفته است و در صورتی که این نسب کمتر از یک یا نزدیک به یک باشد نشان دهنده انحلال هالیت است. غیر از فرآیند انحلال سنگ‌ها، غلظت سدیم در آب ممکن است از طریق فرآیندهای تبادل یونی مستقیم در آب افزایش یابد؛ به طوری که در آب‌های سخت که حاوی کلسیم و منیزیم هستند، سدیم جایگزین آن‌ها می‌شود و غلظت آن در آب بالا می‌رود همچنین غلظت سدیم در آب از طریق تبادل یونی معکوس کاهش می‌یابد (Hounslow, 1995). برای بررسی تبادل یونی در چشمه آبگرم سرگرو از نمودارهای چند متغیره سدیم/کلر، کلسیم/سولفات، نسبت  $Na/Cl$  در مقابل  $EC$ ،  $Na - Cl$  در برابر  $Ca+Mg-HCO_3-SO_4$ ،  $Ca+Mg$  در مقابل  $HCO_3+SO_4$  و  $Ca$  در مقابل  $HCO_3$  در فصل خشک و فصل تر استفاده شد.

#### الف- نمودار $Na$ در مقابل $Cl$ :

نمودارهای پراکنش  $Na^+$  در مقابل  $Cl^-$  می‌توانند تشریح کننده ۳ حالت کلی در یک منطقه مطالعاتی باشد. در صورتی که نقاط روی خط تعادل (۱:۱) قرار گیرند فرآیند انحلال هالیت عامل این تعادل می‌باشد. پراکنش نقاط بالای این خط دلیل بر بالا بودن غلظت سدیم بوده و این موضوع مبین تامین سدیم از منابع دیگر (علاوه بر انحلال هالیت) مانند تبادل یونی یا فعالیت‌های انسان‌زاد می‌باشد. در صورتی که نقاط پایین‌تر از خط تعادل قرار گیرند کلر دارای غلظت بیشتری بوده که نشان‌دهنده غالب بودن فرآیند تبادل یونی معکوس یا ورود کلر از سایر منابع می‌باشد. جهت بررسی منشاء سدیم و کلر در آب چشمه نمودار  $Na$  در مقابل  $Cl$  برای منطقه مطالعاتی ترسیم گردید (شکل ۱۴ و ۱۵). نتایج نشان می‌دهد مقادیر کلر زیر خط تعادل قرار دارند که نشان دهنده تبادل یونی معکوس و یا ورود کلر از منابع دیگر به چشمه می‌باشد.

#### ب- نمودار $Ca$ در مقابل $SO_4$

انحلال ژپیس در این دیاگرام باعث پراکنش نقاط روی خط تعادل می‌گردد و نقاطی که در پایین خط تعادل قرار دارند دارای غلظت کلسیم بیشتری می‌باشند که این موضوع نشان دهنده اضافه شدن کلسیم به محلول از منابع غیر ژپسی می‌باشد. بررسی پراکنش نقاط در دیاگرام  $Ca$  در مقابل  $SO_4$  نشان می‌دهد اکثر نمونه‌های چشمه در دو فصل تر و خشک (شکل ۱۴ و ۱۵) در پایین خط تعادلی قرار می‌گیرند.

#### ج- دیاگرام $Ca$ در مقابل $HCO_3$

در تحلیل دیاگرام  $Ca$  در مقابل  $HCO_3$  پراکنش نقاطی که روی خط تعادل قرار می‌گیرند ناشی از انحلال کربنات‌ها (کلسیت) تفسیر می‌گردد. نقاطی که در زیر خط تعادل قرار می‌گیرند بی‌کربنات بیشتری در مقایسه با کلسیم دارند که نشان دهنده خروج کلسیم حاصل ته نشینی و یا تبادل یونی است همچنین نقاط بالای خط تعادل نشان دهنده ورود کلسیم از منشاء غیر از کربنات‌ها می‌باشد. پراکنش داده‌های چشمه در دیاگرام  $Ca$  در مقابل  $HCO_3$  در دو فصل تر (شکل ۱۴ و ۱۵) در بالای خط تعادلی ۱:۱ قرار می‌گیرند، که نشان دهنده تبادل یونی معکوس و افزایش کلسیم نسبت به بی‌کربنات می‌باشد.

Fig. 12. Composite diagram of Cl versus other ions (dry season samples).

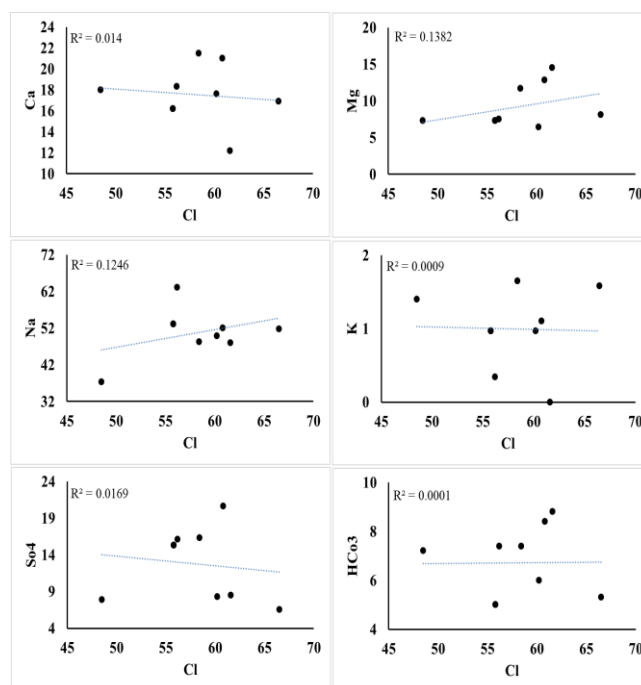
دلیل عدم همبستگی کلر با سایر یون‌ها می‌توان به منشاء غیر هالیت نسبت داد که می‌تواند همبستگی کلر با یون سدیم را برهم زند عموماً این حالت می‌تواند ناشی نفوذ آب سازندی عمیق میدان نفتی و یا تبادلات یونی معکوس در چشمه مذکور باشد.

#### ۲- تبادلات یونی

اصطلاح فرآیند تبادل یونی عموماً برای انتقال یون‌ها از فاز جامد (کانی‌ها) به فاز محلول (آب) به کار برده می‌شود. رابطه‌ی کلر و کلیائیت نشان‌دهنده‌ی تعویض یونی بین آب زیرزمینی و میزبانان محیطی است و از رابطه (۳) محاسبه می‌شود:

$$CI - [(Na+K) / CI]$$

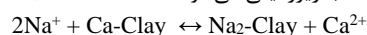
رابطه ۳



شکل ۱۳- نمودار ترکیبی Cl در مقابل سایر یون‌ها (داده‌های فصل تر)

Fig. 13. Composite diagram of Cl versus other ions (wet season samples)

در این رابطه، اگر تبادل یونی مستقیم باشد، سدیم و پتاسیم موجود در خاک با کلسیم و منیزیم موجود در آب تعویض می‌شوند، درحالی‌که اگر معکوس باشد، کلسیم و منیزیم موجود در خاک با سدیم و پتاسیم موجود در آب تعویض می‌شوند (عکس تعویض یونی). این فرآیند درجایی رخ می‌دهد که کانی‌های رسی غنی از سدیم مانند مونت‌موریلونیت بر اساس معادله زیر با کلسیم و منیزیم آب زیرزمینی واکنش داده و باعث ورود سدیم به آب زیرزمینی می‌شوند (Drever, 1985).



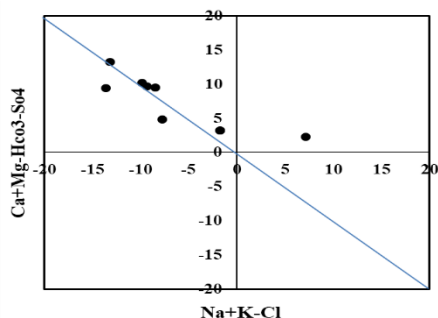
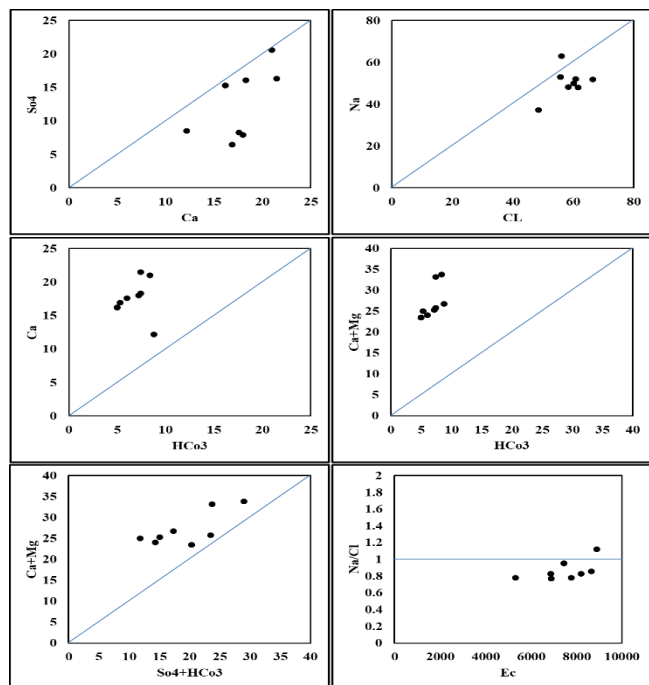
رابطه ۴

نیود برابری بین غلظت‌های سدیم و کلر نشان‌دهنده وجود منشاء‌های متفاوت برای این دو یون است. منشاء رایج سدیم و کلر در آب‌های طبیعی غالباً انحلال کانی هالیت است. این دو یون همچنین از منابع دیگری چون شوراب‌ها، آب دریا یا انحلال بعضی سیلیکات‌های سدیک و کانی‌های کمیاب (مانند  $NaHCO_3$ ) منشاء می‌گیرند

**د- در دیاگرام Ca+Mg در مقابل  $\text{HCO}_3^-$** 

تهیه این دیاگرام برای داده های چشمه نشان می دهد اکثر نمونه ها در فصل تر (شکل ۱۴ و ۱۵) و در پایین خط تعادلی قرار می گیرند نشان دهنده غالب بودن فرآیند تبادل یونی معکوس در چشمه می باشد.

پراکندگی داده ها در این نمودار بر روی خط تعادل ناشی از انحلال دولومیت و نقاط بالا خط تعادل نشان دهنده ورود کلسیم و منیزیم از منشاء غیر از دولومیت به آب می باشد. در دیاگرام Ca+Mg در مقابل  $\text{HCO}_3^-$  چشمه آبگرو پراکنش نقاط در دو فصل تر (شکل ۱۴ و ۱۵) در بالای خط تعادلی قرار می گیرند، که نشان دهنده تبادل یونی معکوس همچنین افزایش کلسیم و منیزیم نسبت به بی کربنات می باشد. این شرایط نمایگر این است که افزایش کلسیم و منیزیم می تواند دارای منشائی به غیر از دولومیت و سازندهای کربناتی منطقه ناشی شده است.

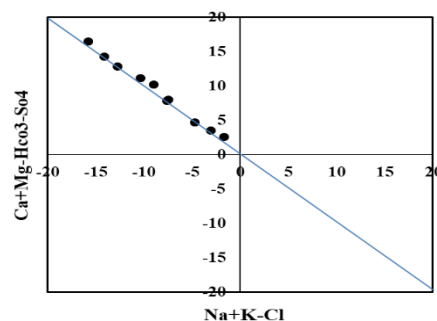
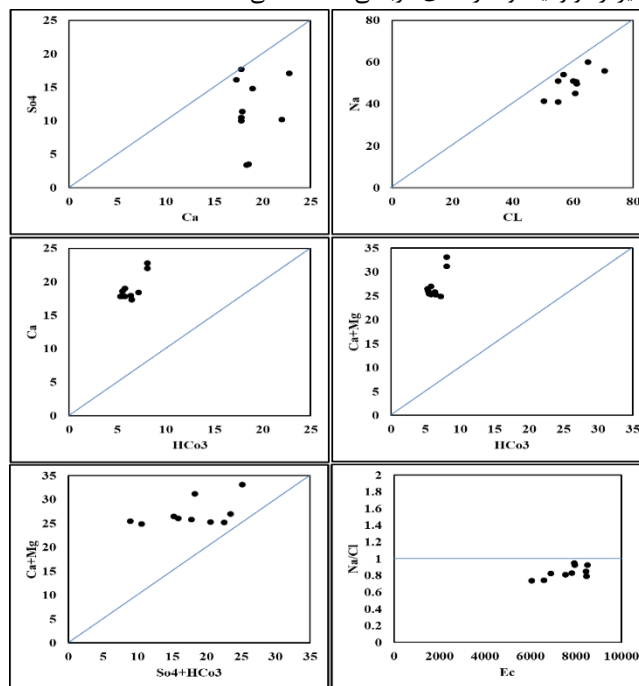


شکل ۱۵- نمودار های تبادل نمونه های هیدروشیمیایی (فصل تر).

Fig. 15. Ion exchange diagrams of hydrochemical samples (wet seasons).

**و- نمودار Na/Cl در مقابل EC:**

محور عمودی در این نمودار نسبت مقادیر سدیم به کلر می باشد در صورت انحلال هالیت این نسبت برابر ۱ و داده ها بر روی خط قرار می گیرند نمونه هایی که در بالای خط قرار دارند متاثر تبادل یونی بوده و در مورد نمونه هایی پایین خط تبادل یونی معکوس یا حاصل اضافه شدن کلر از سایر منابع می باشد. از ویژگی های دیگر این نمودار بررسی میزان هدایت الکتریکی نمونه های است. نمونه هایی که مقادیر هدایت الکتریکی آن ها بیشتر از ۵۰۰۰ میکرومهموس بر سانتی متر باشد، نشان دهنده انحلال هالیت، یا اختلاط آب با شورابه های نفتی یا عمیق می باشد. بررسی



شکل ۱۴- نمودار های تبادل نمونه های هیدروشیمیایی (فصل خشک).

Fig. 14. Ion exchange diagrams of hydrochemical samples (dry season)

**ه- نمودار دو متغیره Ca+Mg در مقابل  $\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4$** 

این نمودار جهت بررسی همزمان تبدلات کلسیم و منیزیم در آب ها زیرزمینی می باشد در صورت قرارگیری نمونه ها در خط تعادل این موضوع نشان دهنده همزمانی فرآیند انحلال، کلسیت، دولومیت و ژپس در این منابع می باشد. موقعیت قرارگیری در پایین خط نشانگر فرآیند تبادل یونی و موقعیت بالای خط نشانگر غالب بودن فرآیند تبادل یونی معکوس را نشان می دهد (Jankowski et al., 1998).

**تجزیه و تحلیل نسبت‌های یونی در فصل تر و خشک**

در چشمه آبگرو نسبت  $\frac{Na}{Na+Cl}$  به دلیل عدم توازن سدیم و کلر کمتر ۰/۵ می باشد که نشان دهنده تبادل یونی معکوس و یا ورود آب از منبع حاوی کلر از جمله شورابه به چشمه می باشد. نسبت  $\frac{Ca}{Ca+SO_4}$  در نمونه آب چشمه بالاتر ۰/۵ بوده که معرف وجود منبع کلسیم دیگری غیر از ژپس- کربنات ها در چشمه می باشد.

جدول ۲- نسبت های یونی نمونه ها فصل تر.

Table 2. Ion ratios of wet season samples.

زمان	Na	Mg	Ca	Ca + Mg	Cl	Cl	HCO <sub>3</sub>
	Na + Cl	Ca + Mg	Ca + SO <sub>4</sub>	SO <sub>4</sub>	Sum anions	HCO <sub>3</sub>	Sum anions
1387/9/12	0/4 <sup>ε</sup>	0/54	0/5 <sup>η</sup>	3/14	0/79	7/00	0/112
1388/10/9	0/45	0/27	0/6 <sup>η</sup>	2/89	0/81	10/03	0/080
1389/11/6	0/43	0/29	0/69	3/20	0/76	6/73	0/11
1390/9/26	0/4 <sup>η</sup>	0/31	0/51	1/53	0/73	11/16	0/065
1391/1/27	0/4 <sup>ε</sup>	0/32	0/72	3/85	0/85	12/54	0/067
1391/8/29	0/45	0/35	0/57	2/04	0/71	7/89	0/089
1394/9/27	0/4 <sup>η</sup>	0/31	0/51	1/53	0/73	11/16	0/065
1394/12/3	0/5 <sup>ζ</sup>	0/29	0/53	1/60	0/63	7/59	0/083

جدول ۳- نسبت‌های یونی نمونه‌های فصل خشک.

Table 3. Ion ratios of dry season samples.

زمان	Cl	Na	Mg	Ca	Ca + M	Cl	HCO <sub>3</sub>
	HCO <sub>3</sub>	Na + C	Ca + M	Ca + SO	SO <sub>4</sub>	Sum anio	Sum anio
1385/3/9	11/05	0/42	0/27	0/84	7/28	0/87	0/0 <sup>η</sup>
1385/5/15	7/65	0/43	0/26	0/84	7/32	0/8 <sup>ε</sup>	0/11
1390/3/30	7/87	0/45	0/31	0/61	2/26	0/7 <sup>ε</sup>	0/09
1390/4/25	11/54	0/44	0/33	0/64	2/65	0/81	0/07
1391/2/31	11/31	0/45	0/33	0/63	2/48	0/80	0/07
1391/5/2	8/73	0/48	0/31	0/52	1/56	0/72	0/08
1391/6/6	9/51	0/48	0/34	0/50	1/52	0/70	0/07
1392/2/3	7/41	0/45	0/31	0/57	1/93	0/70	0/09
1394/4/7	8/70	0/44	0/30	0/68	3/06	0/80	0/09
95/4/27	11/20	0/48	0/25	0/56	1/71	0/7 <sup>η</sup>	0/07

نسبت یونی  $\frac{Ca+Mg}{SO_4}$  نمونه‌ها فرآیند دی دولومیتی شدن مشاهده نمی‌شود همچنین بر اساس نسبت یونی  $\frac{Cl}{Sum Anions}$  بررسی این نسبت نشان می دهد در فصل تر آب چشمه عموماً تحت تأثیر هوازدگی سنگ‌ها قرار گرفته است ولی در فصل خشک این نسبت یونی عمدتاً بالاتر از ۰/۸ می باشد که با توجه TDS بالا ۵۰۰ می‌تواند حاصل اختلاط آب با سایر منابع از جمله شورابه ها باشد. با توجه به نسبت یونی

پراکنش داده های چشمه در دو فصل تر و خشک نشان می‌دهد این داده‌ها در پایین خط تعادلی قرار می‌گیرند (شکل ۱۴ و ۱۵)

**ز- نمودار Na+K- Cl برابر Ca+Mg-HCO<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub>**

در این نمودار تبدلات یونی سدیم و کلر به همراه کلسیم، منیزیم، بی کربنات و سولفات مورد بررسی قرار می‌گیرد. در صورتی پراکنش نمونه‌ها نزدیک به مقدار صفر باشند معرف عدم تبادل یونی خاصی در منطقه می‌باشد و انحلال هالیت، دولومیت و ژپس به‌طور سازگار روی داده است. آب‌هایی که در آنها تبادل یونی صورت گرفته پراکنش داده ها ، در طول خط با شیب ۱- قرار می‌گیرند (Marie et al., 2001). نمودار بدست آمده در مورد نتایج نسبت های یونی چشمه آبگرو دهلران دارای شیب منفی است و در قسمت بالایی نمودار قرار گرفته اند که نشان دهنده پدیده مبادله یونی معکوس می باشد (شکل ۱۴ و ۱۵).

**استفاده از نسبت‌های یونی معرف**

نسبت‌های یونی معرف‌های مناسبی برای بررسی‌های هیدروشیمیایی آب‌های زیرزمینی هستند و استفاده از آن‌ها روش مفیدی برای تعیین منشأ املاح به شمار می‌رود. این نسبت‌ها متأثر از ترکیب شیمیایی کانی‌های محلول در آب هستند و مقدار کانی انحلال یافته در درجه بعدی اهمیت قرار دارند. آنچه باعث پیچیدگی بیشتر و انحراف نسبت‌های یونی از مقادیر نظری آن‌ها می‌شود، وجود چند منبع متفاوت برای یک یون و یا تغییرات و برهمکنش‌های شیمیایی است که در اثر حضور ترکیبات و یون‌های مختلف رخ می‌دهد. بر همین اساس نسبت‌های یونی داده‌های چشمه بر اساس روش Hounslow, 1995 (جدول ۱). برای دوره زمانی ۸۵-۹۵ در فصل تر و خشک به‌منظور منشأ یابی املاح موجود در آب چشمه سرگرو و تعیین ارتباط با سازندهای زمین‌شناسی محدوده اطراف چشمه مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت (جدول ۲ و ۳).

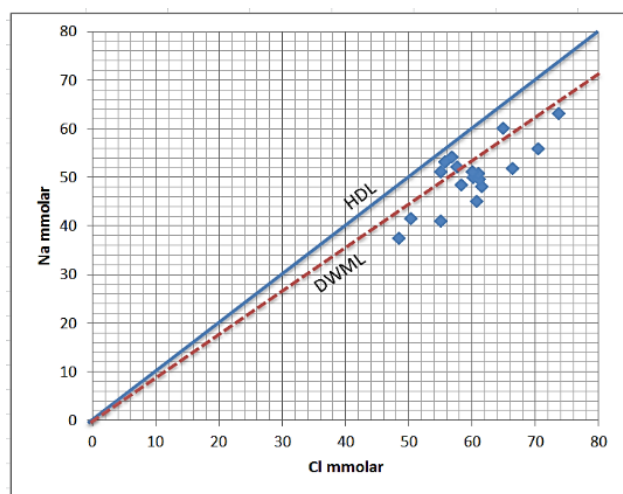
جدول ۱- نسبت‌های یونی جهت تعیین منشأ سنگ (Hounslow, 1995).

Table 1. Ion ratios to determine of rock origin (Hounslow, 1995).

$\frac{Na^+}{Na^+ + Cl^-}$	>0.5 = 0 <0.5 TDS >500 <0.5 TDS <500 >50 <0.5 TDS <50	Sodium source other than halite—albite, ion exchange Halite solution Reverse softening, seawater Analysis error Rainwater
$\frac{HCO_3^-}{SiO_2}$	> 10	Carbonate weathering
$\frac{Mg^{2+}}{Ca^{2+} + Mg^{2+}}$	= 0.5 <0.5 >0.5	Dolomite weathering Limestone-dolomite weathering Dolomite dissolution, calcite precipitation, or seawater
$\frac{HCO_3^-}{SiO_2}$	< 5	Silicate weathering
	>0.5 <0.5	Ferromagnesian minerals Granitic weathering
$\frac{Ca^{2+}}{Ca^{2+} + SO_4^{2-}}$	= 0.5 <0.5 pH <5.5 <0.5 neutral >0.5	Gypsum dissolution Pyrite oxidation Calcium removal—ion exchange or calcite precipitation Calcium source other than gypsum—carbonates or silicates
$\frac{Ca^{2+} + Mg^{2+}}{SO_4^{2-}}$	>0.8 and <1.2	Dedolomitization
TDS	>500 <500	Carbonate weathering or brine or seawater Silicate weathering
$\frac{Cl^-}{sum anions}$	>0.8 TDS >500 >0.8 TDS <100 <0.8	Seawater, or brine, or evaporites Rainwater Rock weathering
$\frac{HCO_3^-}{sum anions}$	>0.8 <0.8 sulfate high <0.8 sulfate low	Silicate or carbonate weathering Gypsum dissolution Seawater or brine

### الف- استفاده از نسبت Na/Cl

یکی از روش های مرسوم در تعیین منشأ شوری استفاده از نسبت سدیم به کلر می باشد. عموماً شوری با منشأ هالیت خالص دارای نسبت وزنی سدیم به کلر بین ۰/۴۳ تا ۰/۶۵ می باشد که بیانگر انحلال هالیت به عنوان منبع شوری است و اگر کمتر ۰/۶ باشد نشان دهنده اختلاط آب با شورابه های نفتی می باشد. علاوه بر نسبت وزنی از نسبت مولی نیز می توان استفاده کرد به دلیل ترکیب مولی برابر کلر نسبت به سدیم در هالیت در صورتی که این نسبت مولی برابر یک باشد مشخص کننده انحلال هالیت است. نسبت اکی والان در میلیون (epm) نیز مشابه نسبت مولی می تواند در تشخیص انحلال به عنوان منبع شوری استفاده گردد (Leonard and ward, 1962, 1964). بررسی نمودار کلر در مقابل سدیم داده های منطقه برحسب مول نشان می دهد (شکل ۱۶) اکثر نمونه های چشمه سرگرو در هر دو فصل مرطوب و خشک در زیرخط انحلال هالیت HDL (نسبت ۱:۱) و DWML (Deep Water Mixing Line) قرار دارند که نشان دهنده بالاتر بودن غلظت مولی کلر در تمامی نمونه های آب می باشد و ونشان دهنده ورود شوری حاصل از نفوذ شورابه های عمیق نفتی به آبخوان چشمه آبگرم دهلران است.



شکل ۱۶- نمودارهای ترکیبی Cl در مقابل Na.

Fig. 16. Composite diagrams of Cl versus Na.

بررسی پراکندگی داده های در نمودار Cl در مقابل نسبت Na/Cl در هر دو فصل تر و خشک حاکی از ورود شورابه نفتی به چشمه سرگرو دهلران می باشد (شکال ۱۷ و ۱۸).

### ب- استفاده از نسبت (Ca+Mg)/SO4

در سازندهای تبخیری عموماً کانی هالیت اغلب همراه با ژپس و انیدریت رخمون داشته و در شرایط انحلالی کلسیم و منیزیم و سولفات به میزانی حل می گردند که نسبت مجموع کلسیم و منیزیم به سولفات (هرکدام برحسب مول بر لیتر) برابر یک می گردد. اگر این نسبت بسیار بزرگتر از یک باشد یعنی مقدار مجموع کلسیم و منیزیم بسیار بیشتر از سولفات است که بیان گر آلودگی توسط میادین نفتی می باشد (سیوکی ۱۳۷۵). با توجه به پیاده سازی مقادیر Na/Cl (mol/l) در مقابل Ca +Mg/SO4 چشمه آبگرم سرگرو دهلران

فرآیند انحلال ژپس یکی از عوامل مؤثر در کیفیت آب چشمه موردنظر می باشد. بررسی دامنه تغییرات TDS داده های چشمه آبگرم سرگرو دهلران نشان می دهد این شاخص در فصل تر و خشک در محدوده ۵۰۰۰ mg/Kg می باشد با توجه به میزان TDS در هر دو فصل تر و خشک چشمه آبگرم دهلران در محدوده آبهای لب شور و با منشأ شورابه قرار می گیرند.

### تعیین منابع شوری چشمه

بررسی های فرایندهای هیدروژئوشیمیایی انجام شده بر روی داده های چشمه عموماً تبادل یونی معکوس و یا اختلاط آب با یک منبع شوری را نشان می داد. لذا جهت بررسی تداخل شورابه با آب چشمه، بررسی منابع شوری نیز بر روی داده های چشمه صورت گرفت. در حال حاضر برای تشخیص و تفکیک منابع شوری، از روش های مختلفی استفاده می گردد که عمدتاً مبتنی بر آنالیز شیمیایی آب یا روش های ایزوتوپی می باشد. در روش مبتنی بر آنالیز شیمیایی آب پارامترهای گوناگونی هم چون کاتیون های اصلی (Na, Mg, Ca)، آنیون های اصلی (HCO3, SO4, Cl) و عناصر فرعی (K, I, Br, Li) استفاده می گردد. جدول ۴ لیستی از عناصر و نسبت های به کار رفته در تعیین منابع شوری را نشان می دهد.

جدول ۴- پارامترهای شیمیایی جهت تفکیک منابع شوری (Richter and Kreitler, 1993).

Table 4. The chemical parameters for separation of salinity sources (Richter and Kreitler, 1993).

Chemical parameter	Salinization Sources
Cl, Br, I	Natural saline water versus others
Br/Cl, Na/Cl, I/Cl	
Mg/Cl, K/Cl, Ca/Cl,	
(Ca+Mg)/ SO4, Sr	
S-34, 180	
K/Na, Br/TDS	Halit-Solution brins versus others
(Ca+Mg)/ (Na+K), Na/Cl	
Ca/Cl, Mg/Cl, SO4/Cl,	
Br/Cl, I/Cl,	
K/Cl, (Ca+Mg)/ SO4,	
SO4/ (Na+K), SO4/ TDS,	Sea water intrusion versus others
SO4/Cl 180/D	
Cl, Major ions	
<sup>14</sup> C, <sup>3</sup> H	
I/Cl, B, Ba, I	
180, <sup>2</sup> H, <sup>13</sup> C	Oil field brines versus others
Ca/Mg, Cl/SO4, B/Cl, Ba/Cl,	
Br/Cl	
Cl, Br, Major ions	
Na/Cl, (Na+Cl)/TDS	
Ca/Cl, Mg/Cl, SO4/Cl, Br/Cl	Agricultural effluents versus others
I.Cl. Major ion ratios,	
Li/Br, Na/Br, Na/Cl, Br/Cl	
CL, NO3, Cl/NO3, K, TDS	
SO4	
Ca/Cl, Mg/Cl, SO4, Cl, NO3	Saline seep versus others
Cl, Major ion ratios, Br/Cl Dye	Roadsalt versus others



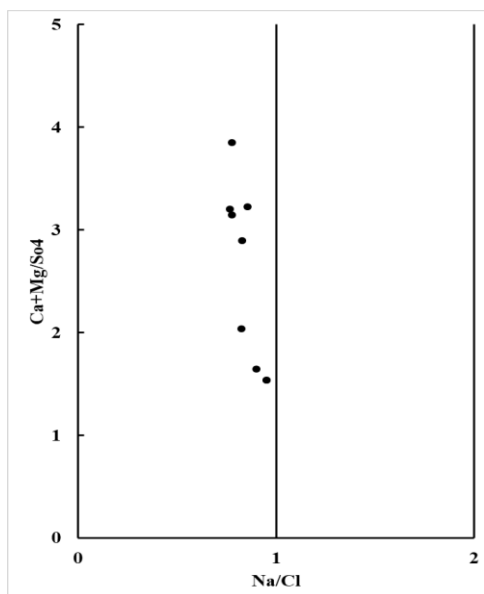

 شکل ۱۹- نسبت مولی  $(Ca+Mg)/SO_4$  در مقابل  $Na/Cl$  در فصل تر.

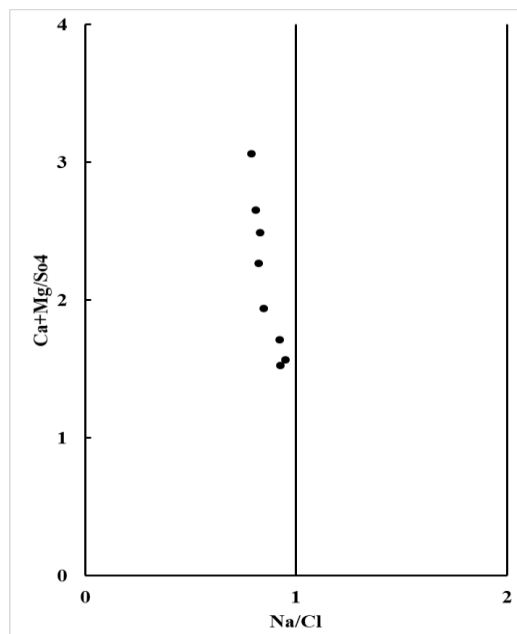
 Fig. 19. Molar ratio of  $(Ca+Mg)/SO_4$  versus  $Na/Cl$  (wet season).

 شکل ۲۰- نسبت مولی  $(Ca+Mg)/SO_4$  در مقابل  $Na/Cl$  (فصل خشک).

 Fig. 20. Molar ratio of  $(Ca+Mg)/SO_4$  versus  $Na/Cl$  (dry season).

### ج- نمودار منیزیم در مقابل کلر

پراکنش نقاط مربوط به داده های فصل تر و خشک چشمه بر روی نمودار مولی بون کلر در مقابل منیزیم نشان می دهد (شکل ۲۱). اکثر نمونه در زیر خط (Deep DWML (Water Mixing Line) واقع شده اند که این امر می تواند حاصل ورود شورابه های عمیق نفتی به منابع آب کارست منطقه باشد.

در هر دو فصل تر و خشک در دوره ی زمانی ۸۵-۹۶ مقادیر  $Ca+Mg/SO_4$  بیشتر از یک می باشد که به معنی مقدار مجموع کلسیم و منیزیم بسیار بیشتر از سولفات می باشد و مقادیر  $Na/Cl$  کمتر از یک برآورد گردیده که نشان از عدم تعادل انحلال سدیم و کلر می باشد و در مجموعه پراکنش داده ها معرف حضور شورابه های عمیق و نفتی در آب چشمه گرو می باشد (اشکال ۱۹ و ۲۰).

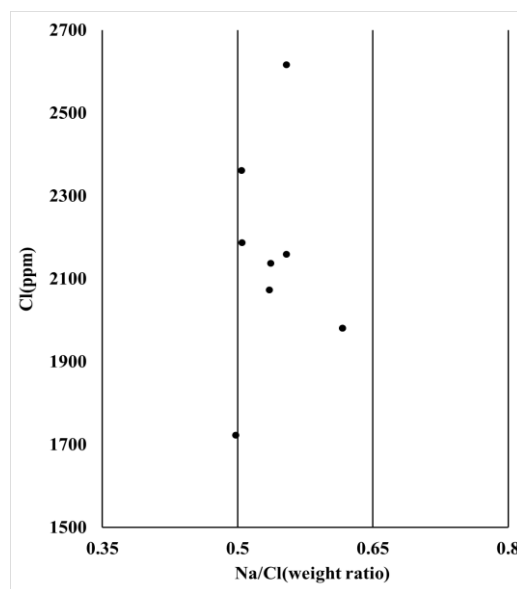

 شکل ۱۷ - نمودار نسبت وزنی  $Na$  به  $Cl$  (فصل تر).

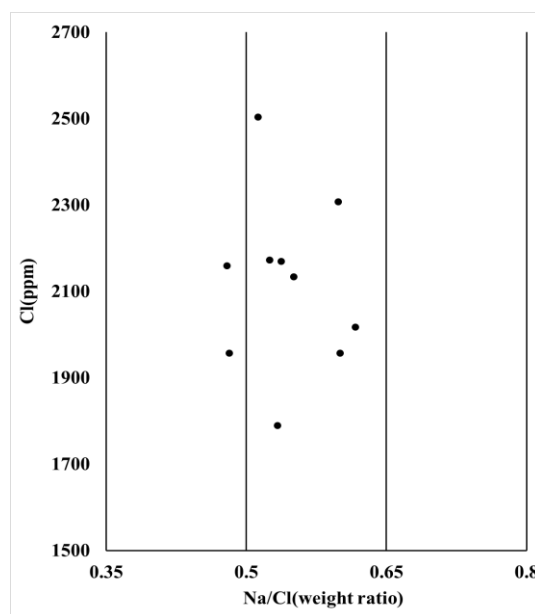
 Fig. 17. Weight ratio diagram of  $Na$  versus  $Cl$  (wet season).

 شکل ۱۸ - نمودار نسبت وزنی  $Na$  به  $Cl$  (فصل خشک).

 Fig. 18. Weight ratio diagram of  $Na$  versus  $Cl$  (dry season).

$10^{-5} \times 1$  باشد بیانگر انحلال هالیت و چنانچه این نسبت بیش از  $10^{-5} \times 2$  باشد بیانگر اختلاط آب با شورابه‌های میادین نفتی است. بر اساس نتایج آزمایشات صورت گرفته بر روی چشمه آب گرو میزان ید اندازه گیری شده  $0.081$  میلی گرم بر لیتر می باشد که بر حسب نسبت وزنی ید به کلر اندازه گیری شده این نسبت برابر  $5 \times 10^{-7}$  می باشد که با توجه به این نسبت وزنی نشانگر وجود شورابه های میادین نفتی در این چشمه می باشد

### نتیجه گیری

بر اساس پیاده سازی داده های چشمه در نمودار پایپر رخساره و تیپ غالب در تمام نمونه ها کلروره سدیک می باشد.

با توجه به نمودار ویلکاکس تمام نقاط حاصل از برداش نمونه های آب چشمه آبگرم سرگرو دهلران در رده C4S4 قرار دارند و آب این چشمه در محدوده آب های خیلی شور و نامناسب برای کشاورزی می باشند همچنین مبتنی بر نمودار شولر آب چشمه در رده شرب در شرایط اضطراری بوده و غیر قابل آشامیدنی محسوب می شود. نمودارهای ترکیبی عناصر چشمه در مقابل TDI بجز در مورد سدیم، کلر و سولفات همبستگی قابل توجهی نشان نمی دهد لذا با توجه به الگوی داده ها، اختلاط آب های حاوی ژپیس و تداخل آب های شور با منشأ عمیق میدان های نفتی که حاوی مقادیر بالای کلر هستند محتمل به نظر می رسد.

پراکنش داده ها در دیاگرام سدیم در مقابل کلر نشان می دهد نقاط پیاده سازی شده پایین تر از خط تعادل قرار می گیرند که نشان دهنده میزان بیشتر غلظت کلر و غالب بودن فرآیند تبادل یونی معکوس و یا ورود شورابه می باشد.

پراکنش نقاط در نمودارهای مرتبط با تبدلات یونی از جمله کلسیم - سولفات ، کلسیم - بی کربنات،  $Ca+Mg$  -  $Na/Cl + HCO_3+SO_4$ ، نمودار  $Na+K$  +  $Ca+Mg+HCO_3+SO_4 - Cl$  نشان دهنده تبادل یونی معکوس، ورود شورابه و انحلال ژپیس می دهد.

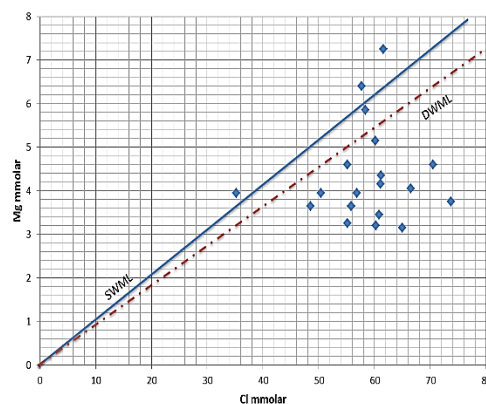
بررسی نمودار کلر در مقابل سدیم داده های منطقه نشان می دهد اکثر نمونه های چشمه سرگرو در هر دو فصل مرطوب و خشک در زیرخط انحلال هالیت HDL و DWML قرار دارند که نشان دهنده منشأ شوروی حاصل از نفوذ شوراب های عمیق نفتی به آبخوان چشمه آبگرم سرگرو دهلران است.

با توجه به پیاده سازی مقادیر  $Na/Cl$  (mol/l) در مقابل  $Ca + Mg/SO_4$  چشمه آبگرم سرگرو دهلران مقادیر  $Ca + Mg/SO_4$  بیشتر از یک می باشد که به معنی مقدار مجموع کلسیم و منیزیم بسیار بیشتر از سولفات می باشد و مقادیر  $Na/Cl$  (mol/l) کمتر از یک برآورد گردیده که نشان از عدم تعادل انحلال سدیم و کلر می باشد

میزان برم اندازه گیری شده در چشمه آب گرو  $28/07$  میلی گرم بر لیتر می باشد که بر حسب نسبت وزنی برم با کلر اندازه گیری شده این نسبت برابر  $13/0$  می باشد که در محدوده اختلاط با شورابه های نفتی قرار می گیرد

بر اساس نتایج آزمایش های صورت گرفته بر چشمه میزان ید اندازه گیری شده  $0.081$  میلی گرم بر لیتر می باشد که بر حسب نسبت وزنی ید به کلر اندازه گیری شده این نسبت برابر  $5 \times 10^{-7}$  می باشد که با توجه به این نسبت وزنی نشانگر وجود شورابه های میادین نفتی در این چشمه می باشد

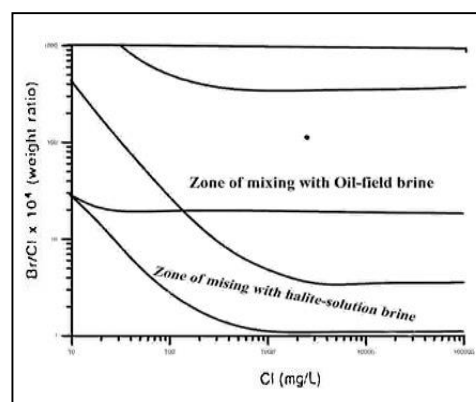
بر اساس تفسیر جمیع نتایج چشمه گروه دهلران متأثر از شورابه های نفتی میادین موجود در منطقه دهلران قرار گرفته همچنین سازند گچساران موجود در منطقه نیز باعث افزایش مقادیر املاح چشمه از جمله سولفات شده است.



شکل ۲۱- نمودارهای ترکیبی کلر در مقابل Mg.  
Fig. 21. Composite diagrams of Cl versus Mg.

### د- استفاده از نسبت Br/Cl

برم (Br)، لیتیم (Li) و ید (I) از جمله عناصری هستند که در تشخیص منابع شوروی خصوصاً در تعیین ارتباط منابع آب با شورابه های عمیق نفتی استفاده می شوند. از میان این عناصر (Trace elements) برم کاربرد بیشترین دارد زیرا مانند کلر عنصری پایدار بوده و به سختی وارد واکنش می گردد (Alcala, 2008). از نسبت برم به کلر می توان جهت تعیین انحلال هالیت و شورابه های میادین نفتی استفاده کرد. آب هایی که نسبت برم به کلر آن ها (بر حسب نسبت وزنی) کمتر از  $10^{-4} \times 10$  باشد حاصل انحلال نمک بوده و آب هایی که نسبت برم به کلر آن ها بیش از  $10^{-4} \times 10$  باشد، آلودگی به وسیله ی میدان های نفتی صورت گرفته است (Whittemore, 1988 و Cartwright et al., 2006). بر اساس نتایج آزمایش های صورت گرفته بر چشمه آب گرو میزان برم اندازه گیری شده  $28/07$  میلی گرم بر لیتر می باشد که بر حسب نسبت وزنی برم با کلر اندازه گیری شده این نسبت برابر  $13/0$  می باشد که در محدوده اختلاط با شورابه های نفتی قرار می گیرد (شکل ۲۲).



شکل ۲۲- تعیین منابع شوروی با استفاده از یون های Br و Cl در چشمه سرگرو.  
Fig. 22. Determination of salinity sources using Br and Cl ions in the Sargrou Spring.

### ه- استفاده از نسبت ید به کلر (I/Cl)

علاوه بر برم از مقادیر ید نیز می توان در بررسی منشأ شورابه ها استفاده کرد بر اساس مطالعات Whittemore در سال 1984 اگر نسبت وزنی ید به کلر کمتر از

## تقدیر و تشکر

این مقاله با حمایت معاونت پژوهش و فناوری دانشگاه شهید چمران اهواز و در قالب اعتبار ویژه پژوهشی به شماره ۹۷/۳/۰۲/۲۶۲۴۷ انجام پذیرفته است.

## منابع

- Alcala, F.J., Custodio, E., 2008. Using the Cl/Br ratio as a tracer to identify the origin of salinity in aquifers in Spain and Portugal. *Journal of Hydrology* 359 (1), 189-207.
- Cartwright, I., Weaver, T.R., Fifield, L.K., 2006. Cl/Br ratios and environmental isotopes as indicators of recharge variability and groundwater flow: An example from the Murray Basin, Australia. *Chemical Geology* 231.
- Chitsazan, M., Qaderi, G., Mirzaee, Y., Papi Zadeh, M., 2012. Oil brines contamination and biological elimination of arsenic in Garou springs. (Masjed Soleiman, Khuzestan Province). *Advanced Applied Geology* 2 (1), 83-93.
- Faryabi, M., Kalantari, N., Negarestani, A., 2010. Evaluation of factors affecting on the chemical quality of groundwater in Jiroft plain using statistical and hydrochemical methods 20, 115-120.
- Hatefi, R., Es'haghian, K., Khodaei, S., Shahsavari, A., 2007. Evaluation of groundwater quality trends and determines reason for the decline in groundwater levels in the study area Bajestan Yunesi, The Ministry of Energy. Iran Water Resources Management Company.
- Hounslow, A., 1995. *Water quality data: analysis and interpretation*. CRC press.
- Jankowski, J., Acworth, R.I., Shekarforoush, S., 1998. Reverse ion-exchange in deeply weathered porphyritic dacite fractured aquifer system, Yass, New South Wales, Australia. In: Arehart, G. B., Hulston, J. R. (eds), *Proc. 9th Int. Symp. Water-Rock interaction*. Taupo, New Zealand, Balkema, Rotterdam, pp. 243-246
- Kalantari, N., Rahimi, M., 2007. Using composed Diagrams, Factor Analysis and Saturation index in Groundwater Quality Evaluation of Zvirchari and Kharan Plains. *Engineering Geology Journal* 12, 339p.
- Karimi, H., Moore, F., 2008. The source and heating mechanism for the Ahram, Mirahmad and Garu thermal springs, Zagros Mountain, Iran, *Geothermics* 37, 84-100.
- 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 No: 45Q-B, 126-127.
- Leonard, R. B., 1964. A method for evaluation; oil field brine pollution of the Walnut River in Kansas: U.S. Geological Survey Professional Paper 501-B, 173-176.
- Marie, A., Vengosh, A., 2001. Sources of salinity in ground water from Jericho area, Jordan Valley. *Groundwater* 39 (2), 240-248.
- Mazor, E., 2003. *Chemical and isotopic groundwater hydrology*. CRC Press
- Mirzaee, Y., Zarasvandi, A., Orang, M., 2007. Geochemical effects of Asmari oil reservoirs on the karst water resources of Masjedsoleiman. *Advanced Applied Geology* 5 (4), 83-93.
- Mohammadi, Z., 2016. Investigation of water quality control factors in Behbahan Garou spring using hydrogeological, hydrochemical and isotopic methods. Khuzestan Water and Power Authority.
- Moore, P. J., Martin, J. B., Sreaton, E. J., 2009. Geochemical and statistical evidence of recharge, mixing,

- Rezaei, M., 2009. Application of multivariate analysis, saturation indices and composite diagrams in qualitative analysis of Kerman plain alluvial aquifer. *Iranian Journal of Water Resources Research* 3 (5), 28-38.
- Richter, B. C., Kreitler, C. W., 1993. *Geochemical Techniques for Identifying Sources of Ground-Water Salinization*, edited by K. C, Smoley CRC Press, p. 258.
- Tellam, J. H, 1995. Hydrochemistry of the saline groundwaters of the lower Mersey Basin Permo-Triassic sandstone aquifer, UK. *Journal of Hydrology*, 165(1-4), 45-84.
- Wang, L., Wang, Y., Xu, C., An, Z., Wang, S., 2011. Analysis and evaluation of the source of heavy metals in water of the River Changjiang. *Environmental Monitoring and Assessment* 173(1-4), 301-313.
- Wang, X., 2012. The hot water oil expulsion technique for geothermal resources, *Geomaterials* 2, 2, 42Whittamora, D. O., 1988. Bromide as a tracer in ground-water studies: Geochemistry and analytical determination: National Water Well Association. *Proceedings, Groundwater Geochemistry Conference, Denver, Colorado*, p. 339-359.
- Zakeri Hosseini, F., Alizadeh, B., 2008. Investigation of oil pollution at spring in the Masjed Soleiman Oil Field. *Oil, Gas and Environment Seminar*.