

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

Sadegh Alimoradi¹, Hamid Reza Nassery^{1*}, Farshad Alijani¹, Haji Karimi²

1- Faculty of Earth Sciences, Shahid Beheshti University, Tehran

2- Faculty of Agriculture, Ilam University, Ilam

Keywords: Hydrogeochemistry, Stable Isotopes, Biggest sulfur and thermal spring, Sulfate reduction, Ilam

1- Introduction

The essential characteristic of sulfur springs is the rotten eggs smell due to hydrogen sulfide gas (H₂S). Hydrogen sulfide gas is a limiting factor for using sulfur springs' water. The probable sources of hydrogen sulfide in sulfur springs are volcanic activity, oilfield brines, bacterial sulfate reduction, and thermos-chemical sulfate reduction. The temperature of the thermal springs is 5 to 6 degrees higher than the annual average of the air's temperature (Leet et al., 1982). The temperature origins of thermal springs are volcanic activity, geothermal gradient with deep water circulation, Physico-chemical water/rock interactions, radioactive decay, and tectonic activity. Thermal springs usually have high salinity and electrical conductivity.

The routine methods for studying sulfur and thermal springs are hydrogeochemical and isotopic methods. These methods can determine the water source of the springs, possible mixing, water circulation depth, and water temperature at the host rock reservoir.

Numerous hydrochemical methods have been used to identify salinity sources. Several researchers have used indicator ratios such as K/Na, (Ca+Mg)/(Na+K), Na/Cl, Ca/Cl, Mg/Cl, SO₄/Cl, K/Cl, (Ca+Mg)/SO₄ and SO₄/TDS (Richter and Kreitler, 1993). Na/Cl ratio (Leonard and Ward, 1962), especially at high chloride concentrations, TDS/Br ratio (Rittenhouse, 1967), and Br/Cl ratio (Whittemore, 1995; Richter et al., 1990) have been used to distinguish oilfield brine from halite dissolved brines. Also, isotopic studies have been used to determine the source of the springs (Zega et al., 2015; Tian et al., 2018; Avsar et al., 2016; Pasvanoğlu and Çelik, 2018).

In Iran, studies of the determination of the origin of sulfur and thermal springs have been carried out by various researchers. Almost all of them have related sulfur springs to oilfield brines and tectonic activities (Karimi and Kompani-Zare and Moore, 2001; Moore, 2008; Mahammadi et al., 2010; Boosalik, 2011; Nassery et al., 2013; Mohammadzadeh and Kazemi, 2015; Rafighdoust et al., 2015; Karimi et al., 2017; Mohammadi et al., 2018; Mirzaee et al., 2019).

Changuleh sulfur and thermal springs are located west of Ilam Province (Fig. 1). These springs have appeared in the middle of the Anaran anticline. The most important properties of these sulfur springs are hydrogen sulfide gas (H₂S), high salinity, and high temperatures. Changuleh springs, with an average discharge of about 1500 lit/s, are the most significant sulfur springs in Iran. The access path to Changuleh springs is challenging to pass, so they have not been well-known as the biggest sulfur and thermal springs in Iran despite their high discharge. These springs' high salinity can be due to the dissolution of evaporative formations or the mixing of karstic freshwater with oilfield brines. The source of hydrogen sulfide in these springs can be due to sulfide's activity reducing bacteria or sulfide hydrogen in oilfield brines. The high temperatures of the springs are probably due to the deep circulation of infiltration waters along the faults and fractures.

Hydrogeochemical and stable isotope analyses were used to identify the source and mechanism of the appearance of the spring. Finally, the conceptual model of springs is presented.

2- Materials and methods

* Corresponding author: h-nassery@sbu.ac.ir

DOI: 10.22055/AAG.2020.33731.2124

Received 2020-05-25

Accepted 2020-11-27

Monitoring of Changuleh sulfur and thermal springs was carried out monthly for one year (October 2017 to October 2018), including discharge, temperature, pH, amount of hydrogen sulfide and dissolved oxygen in situ, and analysis of major ion chemistry in order to investigate the physicochemical properties. The amount of hydrogen sulfide gas, temperature, electrical conductivity, dissolved oxygen, and pH was measured with portable instruments. Sampling was performed monthly to analyze major cations and anions, seasonally to analyze the amount of silica, and periodically (wet and dry periods) to determine the stable isotopes of deuterium (^2H), oxygen 18 (^{18}O), and sulfur 34 (^{34}S).

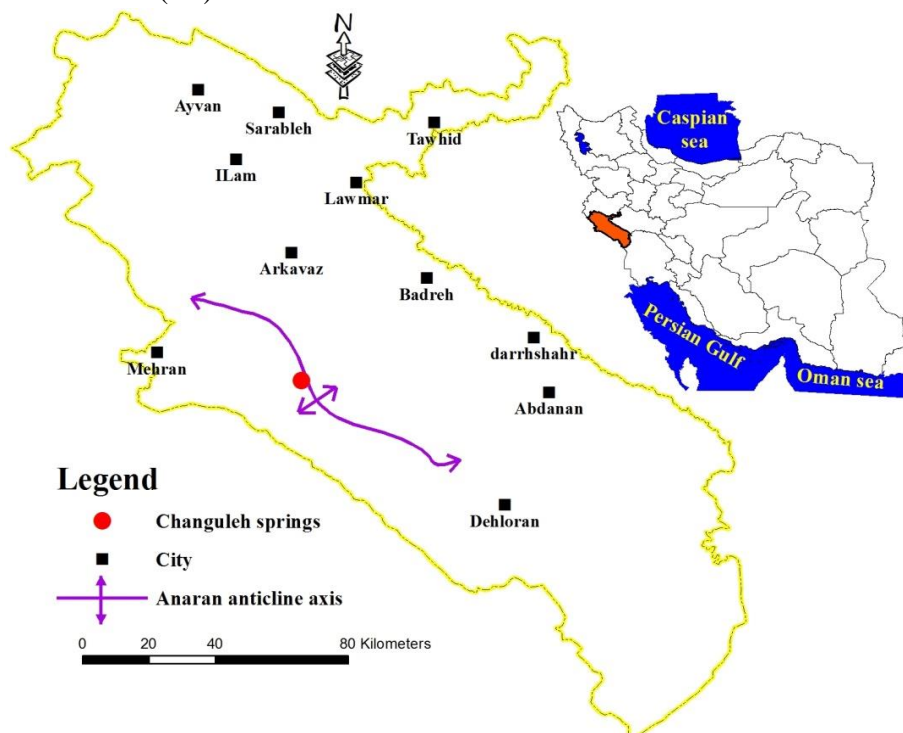


Fig. 1. Location of Changuleh sulfur springs in Iran and Ilam Province.

Samples were taken in new pre-rinsed polyethylene bottles. Samples for cations and silica analysis were filtered through $0.45\ \mu\text{m}$ filters in the field and were acidified to $\text{pH} < 2$ with ultra-pure HNO_3 . The Ilam Regional Water Company Laboratory analyzed the anions. The water samples were analyzed by Zarazma Laboratory using the ICP-MS method (to determine the number of cations and silicone) at the University of Waterloo Laboratory, Canada (to determine stable isotopes of deuterium (^2H), oxygen 18 (^{18}O) and sulfur 34 (^{34}S)). Nine rainwater samples were collected from different points and analyzed by the Ottawa University Laboratory, Canada, to determine Ilam Province Local Meteoric Water Line (LMWL).

Composite diagrams were used to interpret the processes affecting chemical quality. Composite diagrams' most important application is to identify the geochemical processes affecting groundwater quality (Mazor, 2003; Wang et al., 2010). Composite diagrams of Na vs. Cl , Ca vs. SO_4 , Ca vs. HCO_3 , $\text{Ca} + \text{Mg}$ vs. HCO_3 , $\text{Ca} + \text{Mg}$ vs. $\text{SO}_4 + \text{HCO}_3$, and $\text{Ca} + \text{Mg} - \text{HCO}_3 - \text{SO}_4$ for $\text{Na} + \text{K} - \text{Cl}$ were used to investigate ion exchanges have been used. The geothermometry method was used to estimate the reservoir temperature of Changuleh sulfur and thermal springs. Feldspar minerals are not present in the study area, so cation geothermometry cable estimates the reservoir temperature. Geothermometry of these springs is based on silica content. Diagram of deuterium (^2H) vs. oxygen 18 (^{18}O) rainwater samples were plotted aware local meteoric water line of Ilam Province compared with the global meteoric water line. Finally, a conceptual model of the springs' mechanism is presented by summarizing the findings of geology, hydrogeology, and hydrogeochemistry.

3-Results and discussion

The Changuleh sulfur and thermal springs are somewhat different in terms of temperature and salinity content, and the most crucial similarity of these springs is the presence of hydrogen sulfide gas (H_2S) and the lack of dissolved oxygen. The release of hydrogen sulfide gas causes rotten eggs odour. The lowest salinity was observed

in the Changuleh 2 spring with an electrical conductivity of about 3200 $\mu\text{s}/\text{cm}$. The highest salinity was observed in the Changuleh 3 spring with an electrical conductivity of about 4500 $\mu\text{s}/\text{cm}$. The electrical conductivity of the Changuleh 1 spring is also about 3850 $\mu\text{s}/\text{cm}$. The average discharge of Changuleh1, Changuleh 2, and Changuleh 3 sulfur springs in the water year of 2017-2018 with precipitation less than normal, is about 800, 35, and 95 lit/s, respectively.

According to the piper diagram, Changuleh sulfur springs have a sodium chloride type. This type of water indicates halite dissolution in evaporative formations or another source of salinity, including mixing with oilfield brines.

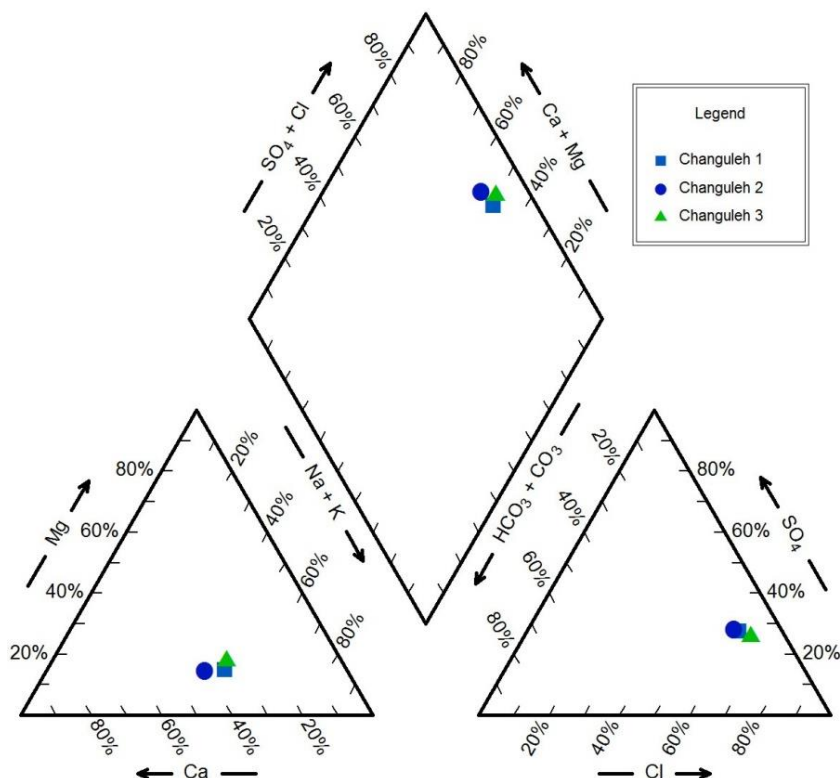


Fig. 2. Piper diagram of Changuleh sulfur springs.

The Na vs Cl diagram of Changuleh sulfur spring shows that the point's distribution is below the equilibrium line (1:1). In other words, the concentration of chlorine ions is higher than sodium, which indicates the process of reverse cation exchange or the intrusion of chlorine ions from sources other than halite dissolution. On the other hand, the Ca vs HCO_3 diagram shows the distribution of points above the equilibrium line, which indicates the reverse cation exchange or calcium entrance from sources other than the dissolution of carbonates. Since the data distribution in the Ca + Mg vs $\text{SO}_4 + \text{HCO}_3$ diagram is located above the equilibrium line, the dominant process is reverse cation exchange.

The SO_4/Cl ratios of Changuleh sulfur springs also indicate that the salinity source of these springs is the dissolution of halite in evaporite formations. Another method for determining the source of groundwater salinity and the detection of oilfield brines from halite dissolution is the TDS vs bromine diagram (Rittenhouse diagram). The low concentration of bromine ion with high TDS (Fig. 3) indicates halite dissolution; this group is in Group III (brine from the dissolution of halite). In the TDS vs Br diagram, Changuleh sulfur springs are in group IV, diluted halite dissolution. The reservoir temperature of Changuleh thermal & sulfur springs is estimated to be about 50-55°C, using a quartz geothermometer.

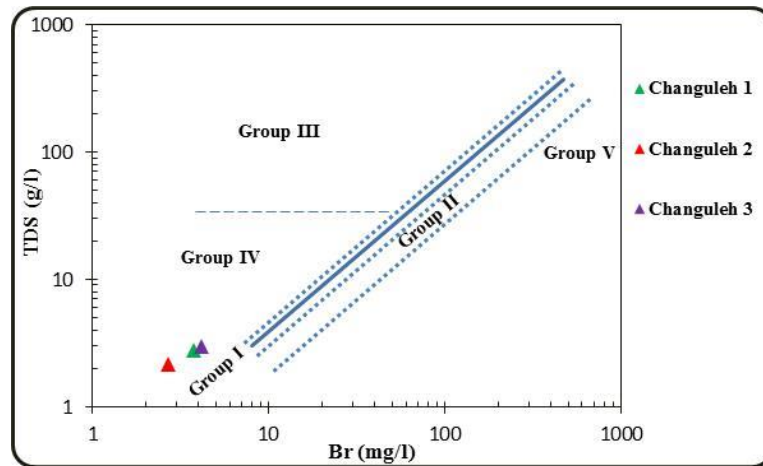


Fig. 3. TDS/Br diagram of Changuleh sulfur springs.

The stable isotope composition of Changuleh sulfur and thermal springs in the wet and dry seasons in the ^2H vs ^{18}O diagrams shows that the stable ^2H and ^{18}O isotopes in these springs slightly shifted to the right of the Local Meteoric Water Line (LMWL). In other words, ^{18}O of springs is enriched compared to ^{18}O of rainwater. The enrichment of stable isotopes ^2H and ^{18}O of springs is due to evaporation before deep infiltration and exchange process in the geothermal system.

The isotope content of ^{34}S in Changuleh 1, Changuleh 2, and Changuleh 3 sulfur springs is about 17.59, 15.97, and 23.68%, respectively. The high content of the ^{34}S isotope in springs indicates that the sulfate of springs is derived from the evaporation dissolution of gypsum and anhydrite.

Combined hydrological, hydrogeochemical, and isotopic geological findings determined these sulfur springs' salinity source. Changuleh sulfur springs originate from the Ilam-Sarvak in Anaran anticline. The deep faults in Anaran Anticline have caused hydrogeological connection of Ilam-Sarvak karstic formation with old and lower evaporite formation (Fig. 4). The dissolution of these evaporites increases the salinity, and deep circulation increases the infiltrated waters' temperature.

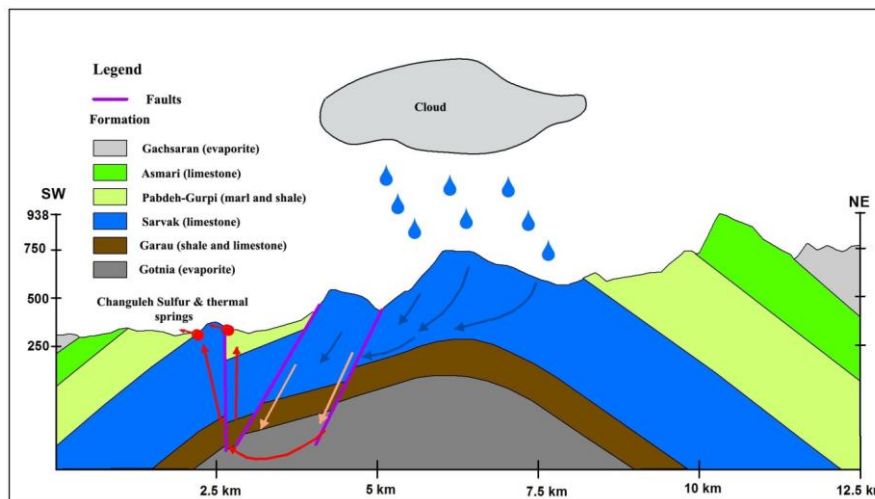


Fig. 4. Geological cross section and conceptual model of Changuleh sulfur and thermal springs.

4- Conclusions

The Ilam-Sarvak limestone formations formed a karstic aquifer in the Anaran anticline, so Changuleh sulfur and thermal springs appeared in the middle of this anticline, an average discharge of about 1500 lit/s, as the giant sulfur spring of Iran. The salinity source of these springs is the dissolution of halite in evaporite formations. The high temperatures of the springs are due to the deep circulation of infiltration waters along the faults and fractures. The high temperature and anaerobic conditions caused by the deepwater circulation in the aquifer have caused sulfate-reducing bacteria activity. These bacteria decompose organic matter in shale formations and

produce hydrogen sulfide gas. Therefore, Changuleh springs are sulfur springs. The SO_4/Cl ratios, Rittenhouse diagram, and stable isotopes of 2H and ^{18}O show that these springs' salinity is not related to the oilfield brines. Isotope studies using ^{34}S indicate that the sulfate origin of these springs is the dissolution of evaporite formations.

References

- Avsar, O., Kurtulus, B., Gürsu, S., Gencalioglukus, G., Kacaroglu, F., 2016. Geochemical and isotopic characteristics of structurally controlled geothermal and mineral waters of Mugla (SW Turkey). *Geothermics Journal* 64, 466-481.
- Boosalik, Z., 2011. Determination of source and chemical characteristics of Dalakey sulfide springs Dashtestan, Bushehr province, M.Sc Thesis, University of Shahid Chamran, Ahwaz (in Persian).
- Leet, L.D., Judson, S., Kauffman, M.E., 1982. *Physical Geology*, 6th Edition, Prentice-Hall, Inc.
- Karimi, H., Moore, F., 2008. The source and heating mechanism for the Ahram, Mirahmad and Garu thermal springs, Zagros Mountains, Iran. *Geothermics Journal* 37, 84-100.
- Karimi, S., Mohammadi, Z., Nozar Samani, N., 2017. Geothermometry and circulation depth of groundwater in Semnan thermal springs, Northern Iran. *Environmental Earth Sciences* 76, p. 659.
- Kompani-Zare, M., Moore, F., 2001. Chemical thermometry and origin of the Dalaki mineral springs, Boshehr Province, Iran. *Journal of Hydrology (NZ)* 40, 189–204.
- Mazor, E., 2003. *Chemical and Isotopic Groundwater Hydrology*, CRC Press.
- Mirzaee, S.Y., Chitszan, M., Peiri, Z., Karimi, H., 2019. Hydrogeochemical study and determination of Pollution Source of Dehloran Sargrou Spring. *Journal of Advanced Applied Geology* 9(3), 357-373 (in Persian).
- Mohammadi, Z., Azhdari, A., Zarei, H., 2018. Determination of salinity source of Grab Behbahan Springs using hydrogeological, hydrochemical and isotopic studies. *Journal of Advanced Applied Geology* 8(4), 28-36.
- Mohammadi, Z., Bagheri, R., Jahanshahi, R., 2010. Hydrogeochemistry and geothermometry of Changel thermal springs, Zagros region, Iran. *Geothermics* 39, 242-249.
- Nassery, H.R., Mohammadzade, H., Salami, H., 2013. Determination of sulfate origin in a number of folded Zagros sulfur springs using sulfur isotope ^{34}S . The 1st National Conference on Application of Stable Isotopes, Ferdowsi University of Mashhad (in Persian).
- Pasvanoğlu, S., Çelik, M., 2018. A conceptual model for groundwater flow and geochemical evolution of thermal fluids at the Kızılcahamam geothermal area, Galatian volcanic Province. *Geothermics Journal* 71, 88-107.
- Rafighdoust, Y., Eckstein, Y., Moussavi Harami, R., Mahmudy Gharaie, M.H., Griffith, E., Mahboubi, A., 2015. Isotopic analysis, hydrogeochemistry and geothermometry of Tang-Bijar oilfield springs, Zagros region, Iran. *Geothermics Journal* 55, 24-30.
- Richter, B., Kreitler, C., Bledsoe, W., 1990. *Geochemical Techniques for Identification Source of Groundwater Salinization*, CRC Press, New York, NY, USA.
- Richter B., Kreitler C., 1993. *Geochemical Techniques for Identifying Sources of Ground-Water Salinization*, CRN Press Inc, Florida.
- Rittenhouse, G., 1967. Bromine in oil-field waters and its use in determining possibilities of origin of these waters. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 51, 2430–2440.
- Tian, J., Pang, Z., Guo, Q., Wang, Y., Li, J., Huang, T., Kong, Y., 2018. Geochemistry of geothermal fluids with implications on the sources of water and heat recharge to the Rekeng high-temperature geothermal system in the Eastern Himalayan Syntax. *Geothermics Journal* 74, 92-105.
- 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.
- Whittemore, D.O., 1995. Geochemical differentiation of oil and gas brine from other saltwater sources contaminating water resources: case studies from Kansas and Oklahoma. *Environmental. Geosciences* 2, 15-31.
- Zega, M., Rozic, B., Gabersek, M., 2015. Mineralogical, hydrogeochemical and isotopic characteristics of the Zveplenic sulphide karstic spring (Trebasa Valley, NW Slovenia). *Environmental Earth Sciences*, DOI 10.1007/s12665-015-4357-z.

HOW TO CITE THIS ARTICLE:

Alimoradi, S., Nassery, H.R., Alijani, F., Karimi, H., 2022. 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. *Adv. Appl. Geol.* 11(4), 770-788.

DOI: 10.22055/AAG.2020.33731.2124

url: https://aag.scu.ac.ir/article_16255.html?lang=en

تعیین منشاء شوری، دما و سولفید هیدروژن بزرگ‌ترین چشمه گوگردی ایران، چشمه گوگردی و آبگرم

چنگوله، غرب استان ایلام

صادق علیمرادی

دانشجوی دکتری دانشکده علوم زمین، دانشگاه شهید بهشتی

حمیدرضا ناصری*

استاد دانشکده علوم زمین، دانشگاه شهید بهشتی

فرشاد علیجانی

استادیار دانشکده علوم زمین، دانشگاه شهید بهشتی

حاجی کریمی

استاد دانشکده کشاورزی، دانشگاه ایلام

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۱۰/۴

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۷/۹

*h-nassery@sbu.ac.ir

چکیده

چشمه‌های گوگردی و آبگرم چنگوله با میانگین آبدهی ۱۵۰۰ لیتر بر ثانیه از تاقدیس اناران در غرب استان ایلام تخلیه می‌شوند. هدف از این تحقیق تعیین منشاء شوری، دما و سولفید هیدروژن این چشمه‌ها با بررسی‌های زمین‌شناسی، هیدروژئولوژیکی، هیدروژئوشیمیایی و ایزوتوپی می‌باشد. بدین منظور مطالعات صحرایی و پایش چشمه‌ها شامل اندازه‌گیری آبدهی، دما، اسیدیته، میزان گاز سولفید هیدروژن و اکسیژن محلول و سنجش یون‌های اصلی، سنجش ایزوتوپ‌های پایدار دوتریم، اکسیژن ۱۸ و سولفور ۳۴ انجام شد. نمودارهای ترکیبی هیدروشیمی به منظور شناسایی فرآیندهای هیدروشیمی غالب ترسیم گردید. به منظور تخمین دمای مخزن از ژئوترموتری سیلیس استفاده گردید. روابط بین ایزوتوپ‌های پایدار با خط آب جوی محلی به منظور تعیین منشاء آب چشمه‌ها انجام شد. بررسی‌های زمین‌شناسی و هیدروژئولوژی نشان داد که گسل‌های موجود در تاقدیس اناران باعث ارتباط هیدرولیکی سازندهای کارستی ایلام و سروک با سازند تبخیری قدیمی و زیرین شده‌است. نسبت‌های موجود در تاقدیس اناران باعث ارتباط هیدرولیکی سازندهای کارستی ایلام و سروک با سازند تبخیری قدیمی و زیرین شده‌است. نسبت‌های SO_4/Cl و TDS/Br نشان داد که شوری آب چشمه‌های گوگردی چنگوله انحلال سازندهای تبخیری می‌باشد. آنالیز ایزوتوپ پایدار گوگرد ^{34}S نیز منشاء سولفات موجود در آب چشمه‌ها را سازندهای تبخیری نشان داد. آنالیز ایزوتوپ‌های پایدار دوتریم (2H) و اکسیژن ^{18}O چشمه‌های آبگرم و گوگردی چنگوله منشاء این چشمه‌ها را ریزش‌های جوی منطقه تعیین نمود. بررسی‌های ژئوترموتری سیلیس دمای مخزن چشمه‌های گوگردی چنگوله را حدود $50^{\circ}C$ تا $55^{\circ}C$ نشان داد. منشاء گاز سولفید هیدروژن (H_2S) چشمه‌ها، فعالیت باکتری‌های احیاء کننده سولفات تشخیص داده شد. هیدروگراف چشمه‌های گوگردی چنگوله نشان داد که اثر رخداد هر بارش حدود ۲ ماه بعد بر میزان افزایش آبدهی چشمه‌ها اثرگذار بوده، به عبارت دیگر آبهای نفوذی تغذیه کننده این چشمه‌ها گردش عمیق داشته و باعث افزایش دمای آب چشمه‌ها می‌گردد.

واژه‌های کلیدی: احیاء سولفات، ایزوتوپ‌های پایدار، چشمه گوگردی و آبگرم، چنگوله، هیدروژئوشیمی

مقدمه

مهمترین مشخصه چشمه‌های گوگردی بوی تخم مرغ گندیده ناشی از خروج گاز سولفید هیدروژن (H_2S) می‌باشد. وجود گاز سولفید هیدروژن عامل محدود کننده مصرف و استفاده آب چشمه‌های گوگردی برای انسان و آبزیان می‌باشد. منشاء سولفید هیدروژن فعالیت‌های ولکانیکی، شورابه‌های نفتی، احیاء باکتریایی سولفات و احیاء ترموشیمیایی سولفات^۱ می‌باشد (Stirling, 2007). چشمه-

های آبگرم درجه حرارت $6/5$ بیشتر از محیط اطراف دارند (Leet et al., 1982). منشاء دمای آب چشمه‌های آبگرم فعالیت‌های ولکانیکی، گرادیان زمین‌گرمایی با گردش عمیق آب، فعل و انفعالات فیزیکوشیمیایی، واپاشی رادیواکتیو و فعالیت‌های تکتونیکی می‌باشد. معمولاً چشمه‌های آبگرم شوری و هدایت الکتریکی بالایی دارند.

مهمترین و جامع‌ترین روش مطالعه چشمه‌های گوگردی و آبگرم، تلفیق مطالعات زمین‌شناسی، هیدروژئولوژی، هیدروژئوشیمی و ایزوتوپی می‌باشد. با استفاده از این روش می‌توان منشاء آب و

- 1- Bacterial sulfate reduction
- 2- Thermochemical sulfate reduction

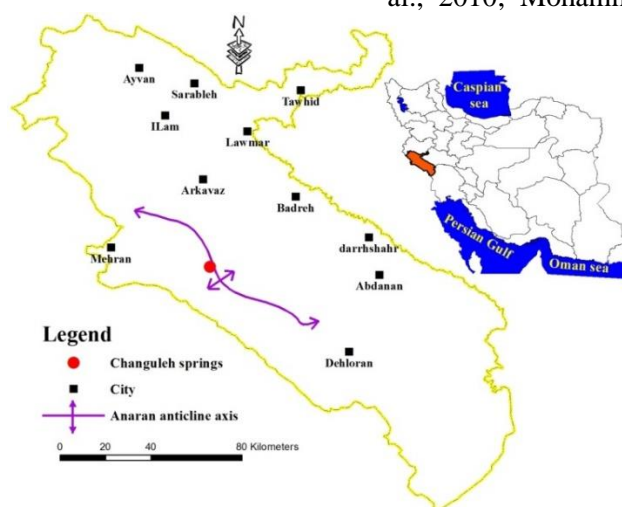
Rafighdust et al., 2010; Karimi et al., 2017; Boosalik, 2011; Mirzaee et al., 2019; Mohammadi et al., 2018.

در اغلب مطالعات انجام شده در خصوص چشمه‌های گوگردی و آبگرم ایران، مطالعات زمین‌شناسی صحرایی و هیدروژئولوژی انجام نشده و یا به صورت سطحی و گذرا به این موضوع پرداخته شده است. با توجه به اینکه تاکنون در خصوص چشمه‌های گوگردی و آبگرم چنگوله مطالعاتی انجام نشده، لذا در این پژوهش تلفیق مطالعات زمین‌شناسی، هیدروژئولوژی، هیدروژئوشیمی و ایزوتوپ-های پایدار جهت شناسایی منشأ شوری، دما و سولفید هیدروژن این چشمه‌ها به کار گرفته شد و مدل مفهومی تشکیل چشمه‌ها ارائه گردیده است.

مواد و روش‌ها

موقعیت جغرافیایی منطقه مورد مطالعه

چشمه‌های گوگردی و آبگرم چنگوله در غرب استان ایلام و در فاصله حدود ۴۳ کیلومتری شرق شهر مهران واقع شده‌اند (شکل ۱). میزان متوسط بارندگی و دمای سالانه منطقه بر اساس ایستگاه سینوپتیک مهران به ترتیب ۲۶۰ میلی‌متر و 24°C می‌باشد. این چشمه‌ها در مناطق میانی تاقدیس اناران و در دره رودخانه چنگوله ظاهر شده‌اند. رودخانه چنگوله در بالادست چشمه‌های گوگردی صرفاً در مواقع سیلابی دارای آبدهی قابل توجه می‌باشد و اغلب در فصل تابستان فاقد آبدهی است. بنابراین، چشمه‌های گوگردی دبی پایه رودخانه چنگوله را تأمین می‌کنند. مسیر دسترسی چشمه‌های گوگردی چنگوله صعب العبور است لذا، علیرغم آبدهی بسیار زیاد (میانگین سالانه آبدهی مجموع چشمه‌ها بیش از ۱۵۰۰ لیتر برثانیه) به عنوان پرآب‌ترین چشمه‌های گوگردی و آبگرم ایران، چندان شناخته شده نیستند. مهمترین ویژگی چشمه‌های گوگردی چنگوله خروج گاز سولفید هیدروژن (H_2S)، شوری و دمای نسبتاً زیاد آنها می‌باشد.



شکل ۱- موقعیت چشمه‌های گوگردی چنگوله در کشور و استان ایلام.

Fig. 1. Location of Changuleh sulfur springs in Iran and Ilam Province.

شوری این چشمه‌ها، عمق گردش آب، دمای آب در مخزن چشمه و همچنین منشأ سولفید هیدروژن را تعیین کرد.

جهت تشخیص منابع شوری از روش‌های متعددی استفاده شده‌است. تعدادی از محققین نسبت‌هایی نظیر K/Na ، SO_4/Cl ، Mg/Cl ، Ca/Cl ، Na/Cl ، $(\text{Ca}+\text{Mg})/(\text{Na}+\text{K})$ ، K/Cl ، $(\text{Ca}+\text{Mg})/\text{SO}_4$ و SO_4/TDS را پیشنهاد داده‌اند (Richter and Kreitler, 1993). نسبت Na/Cl به خصوص در غلظت‌های بالای کلرید برای تشخیص شورابه‌های حاصل از انحلال هالیت از شورابه‌های نفتی استفاده شده‌است (Leonard and Ward, 1962). نسبت TDS/Br نیز جهت تشخیص شورابه‌های نفتی از انحلال هالیت استفاده شده است (Rittenhouse, 1967). با توجه به اختلاف نسبت Br/Cl در شورابه‌های نفتی و شورابه‌های ناشی از انحلال هالیت از این نسبت نیز جهت تشخیص منشأ شوری استفاده شده‌است (Whittemore, 1995 ; Kreitler et al., 1990; Richter et al., 1990).

تلفیق مطالعات هیدروژئوشیمی و ایزوتوپی نیز توسط محققین مختلف جهت تعیین منشأ چشمه‌ها استفاده شده‌است (Zegaet al., 2015; Tian et al., 2018; Avsaret al., 2016; Pasvanoğlu and Çelik, 2018). اغلب این مطالعات منشأ و ارتفاع منطقه تغذیه چشمه‌ها را با استفاده از ایزوتوپ‌های پایدار ^2H و ^{18}O تعیین کرد و دمای مخزن را با استفاده از ژئوترموترهای شیمیایی تخمین زده‌اند.

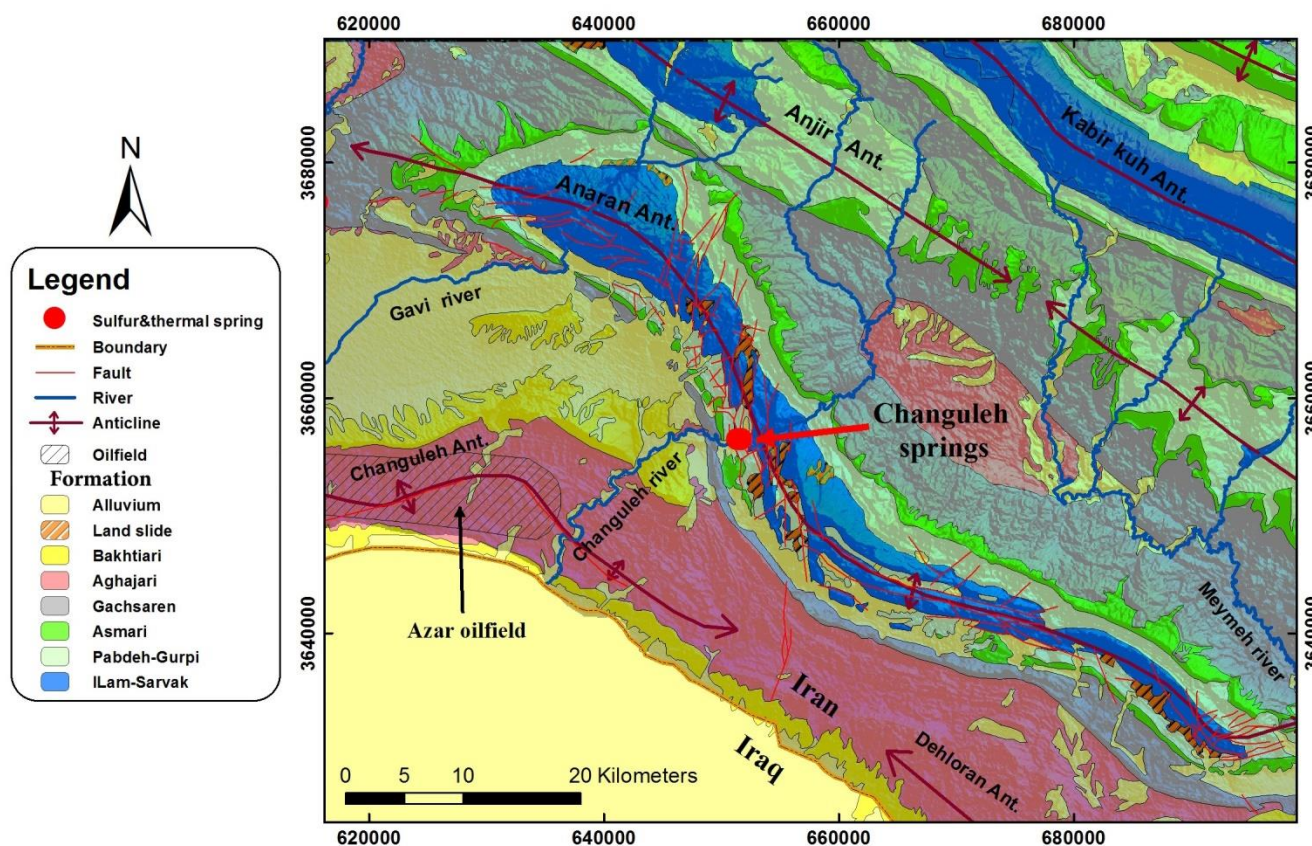
درخصوص چشمه‌های گوگردی و آبگرم ایران نیز تاکنون مطالعاتی توسط محققین مختلف انجام شده است. اغلب این مطالعات از روش‌های هیدروژئوشیمیایی و ایزوتوپی جهت تعیین منشأ چشمه‌های گوگردی و آبگرم استفاده نموده و عمدتاً این چشمه‌ها را به شورابه‌های نفتی و فعالیت‌های تکتونیکی مرتبط نموده‌اند (Karimi and Moore, 2008; Mohammadi et al., 2010; Mohammadzadeh and Kazemi, 2015;

زمین شناسی و هیدروژئولوژیکی

تاقدیس اناران در تقسیمات واحدهای ساختمانی ایران در زاگرس چین خورده واقع شده است. زاگرس چین خورده شامل مجموعه‌ای از تاقدیسها و ناودیسهای تقریباً موازی با راستای شمال غرب - جنوب شرق می‌باشد. محور تاقدیس اناران توسط گسل‌های عمود بر امتداد محور تاقدیس قطع گردیده است. این گسل‌ها باعث جابجایی امتداد محور این تاقدیس شده‌اند به طوری که محور تاقدیس اناران Z مانند شده است.

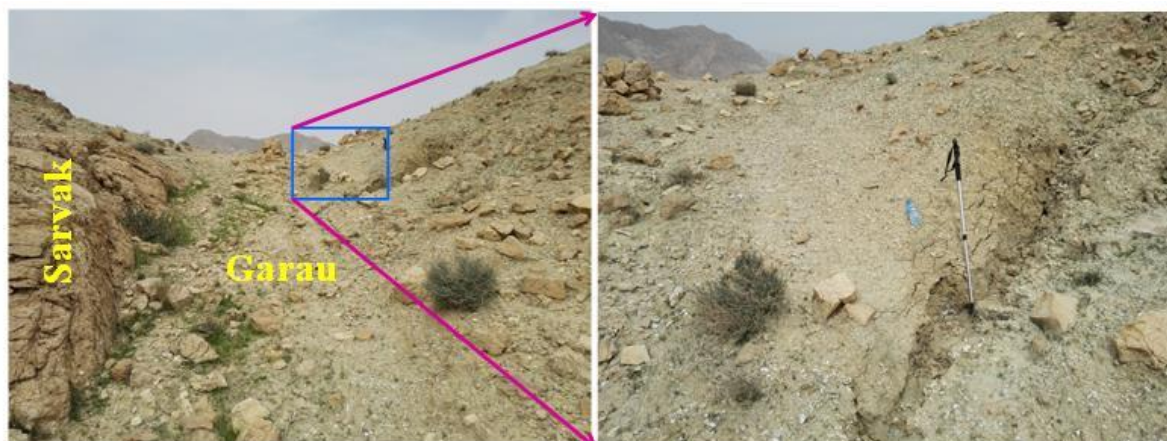
بر اساس نقشه‌های زمین شناسی مدیریت اکتشاف شرکت ملی نفت ایران سازندهایی که در منطقه رخنمون دارند به ترتیب سن شامل؛ سروک، سورگاه، ایلام، گورپی، پایده، آسماری، گچساران، آغاجاری و بختیاری می‌باشند (شکل ۲). نقشه زمین شناسی تاقدیس اناران در محیط نرم افزار Arc Map تهیه و به منظور ایجاد دید سه بعدی از داده‌های ارتفاعی SRTM استفاده گردید. در مطالعات صحرایی، وضعیت زمین شناسی تاقدیس اناران شامل نوع سازندها، لیتولوژی آنها و گسل‌های موجود بررسی گردید. به طوری که در مجاورت گسل‌های رانده در تاقدیس اناران در زیر سازند سروک قطعات ریز و درشت از انیدیت و ژئپس به طور

پراکنده در داخل لایه‌های شیلی مشاهده گردید (شکل ۳). لایه‌های شیلی در زیر سازند سروک از لحاظ توالی چینه‌شناسی بایستی سازند گرو باشند و با توجه به اینکه هیچگونه آثار تبخیری در سازند گرو حتی در حفاری‌های نفتی گزارش نشده، لذا احتمالاً گسل‌های رانده باعث پراکندگی قطعات انیدیت و ژئپس سازند انیدیتی گوتنیا در سازند شیلی گرو شده‌است. سازند تبخیری گوتنیا از نظر توالی چینه‌شناسی در زیر سازند گرو واقع شده و تاکنون رخنمون این سازند در استان ایلام گزارش نشده‌است. لیتولوژی سازندهای منطقه مورد مطالعه عمدتاً شیلی (سازندهای گرو، سورگاه، گورپی و پایده)، آهکی (سازندهای سروک، ایلام و آسماری)، تبخیری (سازندهای گوتنیا، گچساران و بخش کلهر سازند آسماری) و آواری (سازندهای آغاجاری و بختیاری) می‌باشد. سازندهای آسماری، ایلام و سروک علاوه بر تشکیل آبخوان‌های کارستی، سنگ مخزن نفت در منطقه مورد مطالعه بوده، بنابراین در صورت وجود پوش سنگ مناسب، میدان‌های نفتی و گازی را تشکیل می‌دهند، چنانچه در تاقدیس چنگوله در جنوب و جنوب غربی تاقدیس اناران میدان نفتی آذر قرار داشته و نفت این میدان در حال اکتشاف و استخراج می‌باشد.



شکل ۲ - نقشه زمین شناسی تاقدیس اناران اقتباس شده از نقشه‌های زمین شناسی کوه ورزرین (Macleod and Roohi, 1970) و کوه اناران (Setudenia, 1967).

Fig. 2. Geological map of the Anaran anticline adopted from geological maps of Kuh-e Varzarin (Macleod and Roohi, 1970) and Kuh-e Anaran (Setudenia, 1967).

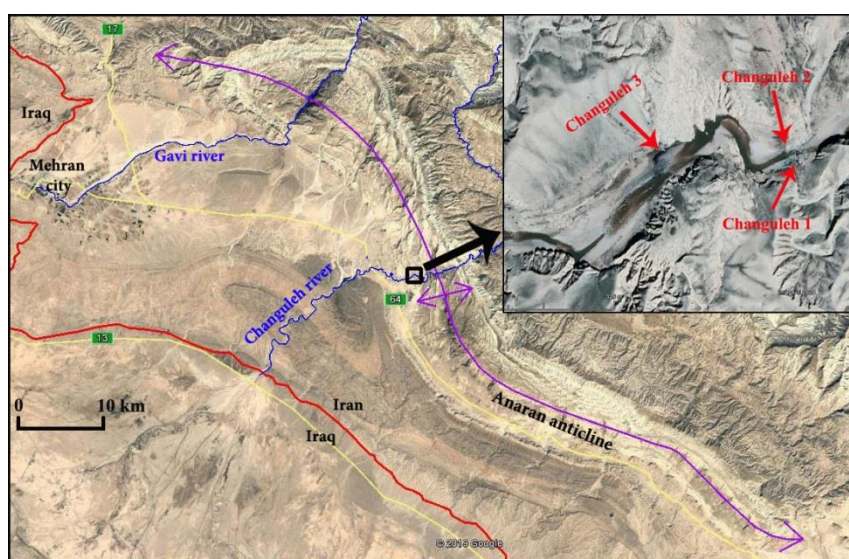


شکل ۳- تصویری از قطعات پراکنده انیدریت و ژپس در شیل‌های سازند گرو در زیر سازند سروک (تاق‌دیس اناران).

Fig. 3. Image of scattered anhydrite and gypsum fragments in shales of the Garau formation blow the Sarvak Formation (Anaran anticline).

نشان می‌دهد که سازندهای کارستی ایلام و سروک تامین کننده آب این چشمه‌ها هستند. خروجی این چشمه‌ها در سه منطقه می‌باشد. اولین خروجی که پرآب‌ترین چشمه نیز می‌باشد و در ساحل چپ رودخانه چنگوله واقع شده، چنگوله ۱ نامگذاری شد. دومین خروجی که در مقابل چنگوله ۱ و در ساحل راست رودخانه واقع شده، چنگوله ۲ و سومین خروجی که در فاصله حدود ۳۰۰ متری پایین دست چنگوله ۲ واقع شده، چنگوله ۳ نامگذاری شد (شکل ۴). در حدواسط چشمه‌های چنگوله ۱ و ۲ نیز چندین خروجی مشاهده گردید که در بستر رودخانه چنگوله فوران می‌کنند. خروجی هر یک از چشمه‌های گوگردی چنگوله ۱، ۲ و ۳ به صورت متمرکز نیست و خود از چندین چشمه در مجاورت همدیگر تشکیل شده‌اند که در مرز لایه‌بندی و یا در امتداد گسل‌ها تخلیه می‌گردند.

سازندهای آهکی کارستی سروک و ایلام قسمت‌های مرکزی تاقدیس اناران را تشکیل می‌دهند و به دلیل مقاومت نسبتاً زیاد، معمولاً برجسته بوده و ارتفاعات این تاقدیس را تشکیل می‌دهند. سازند سروک با سازند ایلام اغلب یک واحد هیدروژئولوژیکی نفوذپذیر را تشکیل می‌دهد که توسط واحدهای هیدروژئولوژیکی شیلی نفوذناپذیر گرو در زیر و گورپی در بالا محدود می‌شود. چشمه‌های گوگردی چنگوله از واحد هیدروژئولوژیکی نفوذپذیر ایلام - سروک سرچشمه می‌گیرند. این چشمه‌ها در مناطق میانی تاقدیس اناران و در دره رودخانه چنگوله ظاهر شده‌اند. خروجی این چشمه‌ها در امتداد لایه‌بندی و یا متأثر از امتداد گسل‌ها می‌باشد. میانگین سالانه آبدهی مجموع چشمه‌ها حدود ۱۵۰۰ لیتر بر ثانیه بوده، لذا با توجه به آبدهی بالای این چشمه، بیلان آبهای منطقه



شکل ۴ - موقعیت تاقدیس اناران و چشمه‌های گوگردی چنگوله در تصاویر گوگل ارث.

Fig. 4. Location of Anaran anticline and Changelah sulfur springs in Google Earth images.

جمع آوری داده‌ها

به منظور تعیین منشأ چشمه‌های گوگردی و آبگرم چنگوله ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی چشمه‌های گوگردی چنگوله به مدت یک سال (مهر سال ۹۶ تا شهریور سال ۹۷) به طور ماهانه پایش گردید. پایش چشمه‌ها شامل؛ اندازه‌گیری آبدهی، دما، اسیدیته، میزان گاز سولفید هیدروژن و اکسیژن محلول و نمونه‌برداری جهت آنالیز شیمیایی بوده است. با توجه به اینکه سال آبی ۹۷-۹۶ یک سال با بارش زیرنرمال در منطقه بود، لیکن سال آبی ۹۸-۹۷ از ابتدا با بارش‌های سیل‌آسا آغاز گردید و به تبع آن آبدهی چشمه‌های گوگردی به شدت افزایش یافت، لذا اندازه‌گیری برخی مشخصات چشمه‌ها به خصوص میزان آبدهی در این سال آبی ادامه یافت. اندازه‌گیری میزان گاز سولفید هیدروژن، دما، هدایت الکتریکی، اکسیژن محلول و pH در محل با دستگاه‌های قابل حمل انجام گرفت. میزان گاز سولفید هیدروژن با استفاده از تیتراسیون ید (Giggenbach et al., 1988) اندازه‌گیری گردید. نمونه‌برداری جهت تعیین میزان کاتیون و آنیون‌های اصلی به طور ماهانه، جهت آنالیز میزان سیلیس به صورت فصلی (چهار بار در سال) و جهت تعیین میزان ایزوتوپ‌های پایدار دوتریم (^2H)، اکسیژن ۱۸ (^{18}O) و گوگرد ۳۴ (^{34}S) به صورت دوره‌ای (فصل خشک و فصل تر) انجام گرفت. همچنین نمونه‌برداری تکمیلی جهت آنالیز آنیون برم انجام گرفت. نمونه‌ها در ظروف پلی اتیلن ۳۵۰ میلی لیتری که قبلاً با آب نمونه ۳ بار شستشو داده شده بود، جمع آوری گردید. آنیون‌ها توسط واحد آزمایشگاه شرکت آب منطقه‌ای ایلام به روش تیتراسیون و طیف سنجی نوری^۳ آنالیز گردید. نمونه‌ها جهت آنالیز کاتیون‌ها و سیلیس با استفاده از فیلتر سلولزی ۰/۴۵ میکرومتر فیلتر گردید. نمونه‌های فیلتر شده توسط اسید نیتریک غلیظ تا pH کمتر از ۲ اسیدی گردید. آنالیز نمونه‌ها جهت تعیین میزان کاتیون‌ها و سیلیس توسط آزمایشگاه شرکت زرآما به روش ICP-MS و یون برم به روش کروماتوگرافی یونی انجام گرفت. آنالیز نمونه‌ها جهت تعیین میزان ایزوتوپ‌های پایدار توسط آزمایشگاه دانشگاه واترلو^۴ کشور کانادا صورت گرفت. برای آنالیز ایزوتوپ سولفور نمونه‌های آب از طریق فیلتر استات سلولز ۴۰ میکرومتر فیلتر گردید و ۵ میلی لیتر محلول کلرید باریم (BaCl_2) ۱ مولار و ۱ میلی لیتر اسید کلریدریک ۱ مولار به منظور ته نشینی سولفات به صورت سولفات باریم (BaSO_4) اضافه گردید.

به دلیل عدم انجام مطالعات ایزوتوپ‌های پایدار ^2H و ^{18}O در ریزش‌های جوی استان ایلام، تعداد ۹ نمونه آب باران در نقاط مختلف استان جمع آوری و توسط آزمایشگاه دانشگاه اتاوا^۵ کشور کانادا آنالیز شد. با توجه به انطباق خط محلی ریزش‌های جوی^۶

3 - Spectrophotometry

4- Waterloo

5 - Ottawa

6 - Local Meteoric Water Line

(LMWL) در استان ایلام با خط بارش مدیترانه شرقی^۷ (EMWL) به یک بار آنالیز نمونه‌های بارش استان اکتفا شد.

روش‌شناسی

نمودارهای ترکیبی Na در مقابل Cl، Ca در مقابل HCO_3 ، Ca+Mg در مقابل SO_4+HCO_3 و $\text{Ca}+\text{Mg}-\text{HCO}_3-\text{SO}_4$ در مقابل Na+K-Cl مورد استفاده قرار گرفت. مهم‌ترین کاربرد نمودارهای ترکیبی شناخت فرآیندهای ژئوشیمیایی مؤثر بر کیفیت آب‌های زیرزمینی می‌باشد (Wang et al., 2010; Mazor, 2003).

نسبت‌های SO_4/Cl ، Na/Cl و TDS/Br جهت تعیین منشأ شوری آب چشمه‌ها استفاده گردید. با توجه به اینکه فرآیندهای احیاء سولفات بستگی به دمای مخزن دارد لذا، جهت تخمین دمای مخزن چشمه‌های گوگردی و آبگرم چنگوله از روش ژئوترمومتری استفاده گردید. تخمین دمای مخزن بر اساس حلالیت‌پذیری کانی-های خاص مانند کانی‌های سیلیسی که توسط دما کنترل می‌شود و همچنین واکنش‌های تبدیلی کاتیون در کانی‌های معین که توسط دما و شرایط احیایی کنترل شده، پایه‌گذاری شده است (Chandrasekharam and Bundschuh, 2008).

ژئوترمومترهای کاتیونی بر اساس واکنش‌های تبادل کاتیونی با استفاده از ثابت‌های تعادلی وابسته به دما توسعه پیدا کرده‌اند. مهم‌ترین این واکنش‌ها تبادل کاتیون بین فلدسپات‌های سدیم و پتاسیم‌دار می‌باشند. با توجه به عدم کانی‌های فلدسپاتی در منطقه مورد مطالعه، ژئوترمومتری کاتیونی برای منطقه مورد مطالعه صادق نیست، لذا ژئوترمومتری چشمه‌های گوگردی و آبگرم چنگوله بر اساس سیلیس انجام شده است.

نمودارهای روابط ایزوتوپی چشمه‌های گوگردی چنگوله به منظور شناسایی سازوکارهای تعادل و تفریق ایزوتوپی و شناسایی منشأ آب چشمه‌ها ترسیم شده است. درنهایت با جمع بندی یافته‌های زمین‌شناسی، هیدروژئولوژی، هیدروژئوشیمی، و ایزوتوپی مدل تفهیمی سازوکار تشکیل چشمه‌های آب گرم و گوگردی چنگوله ارائه شده است.

نتایج و بحث

مشخصات فیزیکی و شیمیایی

نتایج اندازه‌گیری پارامترهای صحرایی و آنالیز شیمیایی نمونه‌های آب چشمه‌های گوگردی چنگوله در جدول ۱ و نتایج آنالیز ایزوتوپی نمونه‌های باران استان و چشمه‌ها در جدول‌های ۲ و ۳ آورده شده است. با توجه به جدول ۱ چشمه‌های آب گرم و گوگردی چنگوله از نظر مشخصات نظیر میزان آبدهی، دما و میزان املاح با هم تا حدودی اختلاف داشته و وجه تشابه آنها وجود گاز سولفید هیدروژن (H_2S) و فقدان اکسیژن (DO) محلول می‌باشد.

7 - Eastern Mediterranean water line

های گوگردی چنگوله ۱، چنگوله ۲ و چنگوله ۳ نیز به ترتیب حدود ۳۰، ۲۵ و ۶۰ میلی گرم در لیتر می باشد. متوسط آبدهی این چشمه ها در سال آبی ۹۶-۹۷ که یک سال آبی با بارش کمتر از نرمال بوده، به ترتیب برابر حدود ۸۰۵، ۳۶ و ۹۶ لیتر بر ثانیه می باشد. لذا آبدهی چشمه گوگردی چنگوله ۱ بسیار بیشتر از آبدهی چشمه های گوگردی ۲ و ۳ است. تیپ آب چشمه های گوگردی چنگوله کلروره سدیک می باشد. با توجه به اینکه این چشمه ها از آب کلروره سدیک نشان دهنده انحلال هالیت در سازندهای تبخیری و یا یک منبع شوری دیگر از جمله اختلاط با شورابه های نفتی می باشد. میزان یون برم بر اساس آنالیز شیمیایی نمونه برداری در فصل خشک در چشمه های گوگردی چنگوله ۱، چنگوله ۲ و چنگوله ۳ به ترتیب برابر ۳/۸، ۲/۷ و ۴/۲ میلی گرم در لیتر بوده است.

گاز سولفید هیدروژن باعث ایجاد بوی تخم مرغ گندیده ناشی از آزاد شدن این گاز در هوای اطراف چشمه ها می شود. کمترین میزان املاح در چشمه چنگوله ۲ با هدایت الکتریکی حدود ۳۲۰۰ میکروموس بر سانتیمتر و بیشترین میزان املاح در چشمه چنگوله ۳ با هدایت الکتریکی حدود ۴۵۰۰ میکروموس بر سانتیمتر مشاهده می گردد. میزان هدایت الکتریکی چشمه چنگوله ۱ نیز حدود ۳۸۵۰ میکروموس بر سانتیمتر می باشد. دمای آب چشمه های گوگردی چنگوله نیز تا حدودی متفاوت است و به طور کلی چشمه های با املاح بیشتر، دمای بیشتری دارند. به طوری که دمای آب چشمه گوگردی چنگوله ۳ با هدایت الکتریکی بیشتر، حدود $31/15^{\circ}\text{C}$ و دمای آب چشمه گوگردی چنگوله ۲ با هدایت الکتریکی کمتر، حدود $30/1^{\circ}\text{C}$ می باشد. دمای آب چشمه گوگردی چنگوله ۱ که هدایت الکتریکی آن حدواسط هدایت الکتریکی چشمه های گوگردی چنگوله ۲ و چنگوله ۳ بوده، حدود $30/8^{\circ}\text{C}$ می باشد. میزان گاز سولفید هیدروژن در چشمه-

جدول ۱- مشخصات و نتایج آنالیز شیمیایی چشمه های آبگرم و گوگردی چنگوله (سال آبی ۹۶-۹۷).

Table 1. Results of measurements and samples chemical analysis of Changuleh sulfur and thermal springs.

Spring	Parameter	Q (lit/s)	T ($^{\circ}\text{C}$)	EC ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	pH	mg/l			meq/l						
						TDS	H ₂ S	SiO ₂	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ⁻	Ca ²⁺	Mg ⁺⁺	Na ⁺	K ⁺
Changuleh 1	Mean	805	30.8	3852	6.7	2581	30	16	6.0	22	10	13	6	19	1.3
	Max.	935	30.8	4030	7.0	2700	35	16.9	7.0	23.5	11.5	14	6.5	19.6	1.47
	Min.	740	30.8	3750	6.52	2513	25	14.59	4.8	21	9.5	11.5	5.45	17.8	1
Changuleh 2	Mean	36	30.1	3218	6.7	2156	25	15	5.9	18	8	13	5	14	1
	Max.	44	30.3	3270	6.95	2191	28	17.32	6.5	20.2	9.5	14	5.5	14.5	0.78
	Min.	30	29.9	3180	6.55	2131	17	13.75	4.8	17.2	6.1	11.8	4.5	13.1	0.65
Changuleh 3	Mean	96	31.15	4555	6.6	3052	59	16	6.4	28	11	15	7	23	1
	Max.	110	31.2	4740	6.82	3176	85	17.75	6.8	29.4	12	16	8.5	24	1.45
	Min.	85	31.1	4450	6.49	2982	51	14.59	5.7	27.3	10.3	14	5.88	21.6	0.38

CO₃⁻=0 DO=0

جدول ۲- نتایج آنالیز ایزوتوپی نمونه های آب باران استان ایلام.

Table 2. Isotopic analysis results of Ilam Province rain samples.

Lacation	Height (m) AMSL	VSMOW ‰	
		$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^2\text{H}$
Saleh Abad	660	-4.46	-14.83
Ilam	1400	-5.35	-21.36
Darreh shahr	665	-0.19	22.11
Abdanan	890	-4.39	-14.40
Ganjavan	750	-1.69	7.45
Zarrin Abad	750	-0.92	12.90
Badreh	1060	-5.01	-17.73
Malekshahi	1330	-4.02	-5.36
Dehloran	220	1.33	17.74

جدول ۳- نتایج آنالیز ایزوتوپی نمونه‌های آب چشمه‌های گوگردی.

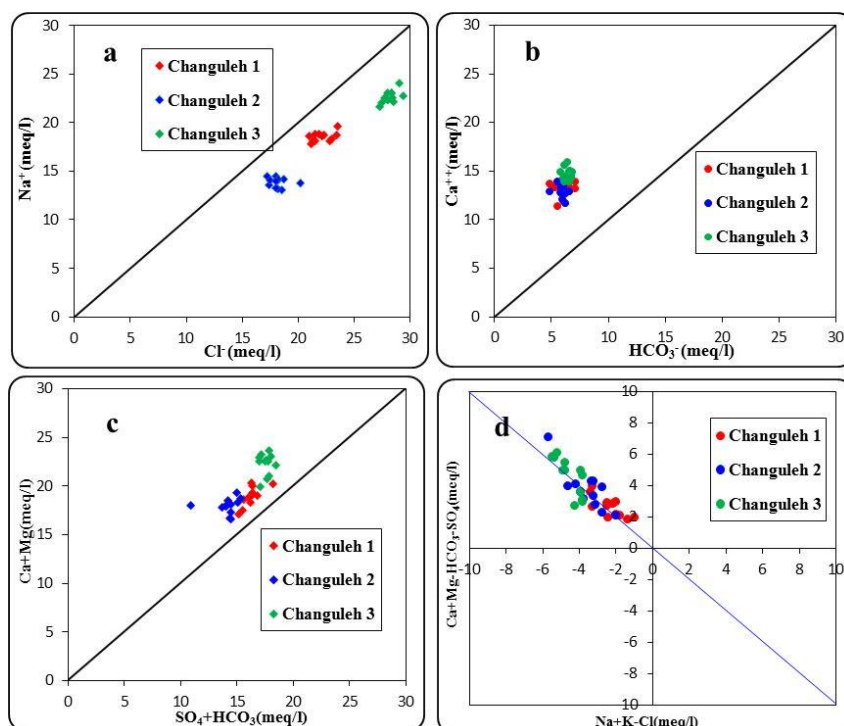
Table 3. Isotopic analysis results of sulfur springs samples.

Sampling period	Spring	VSMOW‰ & VCDT ‰		
		$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^2\text{H}$	$\delta^{34}\text{S}$
Wet season	Changuleh 1	-4.71	-19.63	17.59
	Changuleh 2	-4.82	-19.55	15.97
	Changuleh 3	-5.03	-20.99	23.68
Dry season	Changuleh 1	-4.37	-18.88	*
	Changuleh 2	-4.92	-19.71	*
	Changuleh 3	-4.85	-20.13	21.70

نمودارهای ترکیبی

نمودار Na/Cl چشمه‌های گوگردی چنگوله ۱، چنگوله ۲ و چنگوله ۳ (شکل ۵a) نشان می‌دهد که پراکنش نقاط در زیر خط تعادل (۱:۱) بوده به عبارت دیگر یون کلرید غلظت بیشتری نسبت به سدیم داشته که نشانگر فرآیند تبادل کاتیون معکوس و یا ورود یون کلرید از منابع دیگر غیر از انحلال هالیت است. در نمودار Ca/HCO_3 (شکل ۵b) پراکنش نقاط بالاتر از خط تعادلی بوده که نشان دهنده ورودی کلسیم از منابع دیگر به جزء انحلال کربنات‌ها و یا تبادل کاتیون معکوس می باشد. نمودار $\text{Ca+Mg/SO}_4+\text{HCO}_3$ (شکل ۵c) خط تعادل همزمانی فرآیند انحلال کلسیت، دولومیت و ژیبس را نشان می‌دهد. با توجه به اینکه در نمودار $\text{Ca+Mg/SO}_4+\text{HCO}_3$ چشمه‌های

گوگردی چنگوله، پراکنش نقاط در بالاتر از خط تعادلی واقع شده، فرآیند غالب تبادل کاتیونی معکوس می‌باشد. نمودار $\text{Ca+Mg-HCO}_3\text{-SO}_4/\text{Na+K-Cl}$ (شکل ۵d) تبدلات یونی سدیم، کلرید، کلسیم، منیزیم، بیکربنات و سولفات را نشان می‌دهد. در صورتی که پراکندگی نمونه‌ها به صفر نزدیک باشند، تبادل یون صورت نگرفته و هالیت، دولومیت و ژیبس انحلال یافته‌اند. واقع شدن نمونه‌ها در بالا و سمت چپ نشان دهنده فرآیند تبادل یونی معکوس و در پایین و سمت راست فرآیند تبادل یونی مستقیم می‌باشد. در نمودار $\text{Ca+Mg-HCO}_3\text{-SO}_4/\text{Na+K-Cl}$ چشمه‌های گوگردی چنگوله، پراکنش نقاط در بالا و سمت چپ واقع شده، لذا فرآیند تبادل یونی معکوس غالب می‌باشد.



شکل ۵- نمودارهای Na/Cl ، Ca/HCO_3 ، Ca+Mg/HCO_3 ، $\text{Ca+Mg/SO}_4+\text{HCO}_3$ و $\text{Ca+Mg-HCO}_3\text{-SO}_4/\text{Na+K-Cl}$ چشمه‌های گوگردی چنگوله.

Fig. 5. Na/Cl ، Ca/HCO_3 ، Ca+Mg/HCO_3 ، $\text{Ca+Mg/SO}_4+\text{HCO}_3$ and $\text{Ca+Mg-HCO}_3\text{-SO}_4/\text{Na+K-Cl}$ diagrams of Changuleh sulfur springs.

منشاء شوری چشمه‌ها

یکی از ساده‌ترین و قدیمی‌ترین روش‌ها جهت تشخیص منشاء شوری حاصل از انحلال هالیت از شورابه‌های نفتی نسبت Na/Cl است. نسبت مولار Na/Cl نزدیک به ۱ بیانگر منشاء شوری از هالیت است، در صورتی که این نسبت از یک کمتر باشد منشاء شوری شورابه‌های نفتی می‌باشد. این روش به خصوص در غلظت‌های بالای کلرید مفید بوده و استفاده از این روش در صورتی که $(Na+Cl)/TDS \geq 0.64$ پیشنهاد شده است (Richter and Kreitler 1993). نسبت $(Na+Cl)/TDS$ چشمه‌های گوگردی چنگوله ۱، چنگوله ۲ و چنگوله ۳ به ترتیب برابر $0.468/0.448$ و $0.499/0.448$ می‌باشد لذا، استفاده از نسبت Na/Cl برای تشخیص شوری حاصل از انحلال هالیت از شورابه‌های نفتی صحیح نمی‌باشد. نسبت Na/Cl در چنگوله ۱، چنگوله ۲ و چنگوله ۳ به ترتیب برابر $0.184/0.176$ و $0.180/0.176$ می‌باشد. به نظر می‌رسد کاهش میزان یون سدیم نسبت به یون کلرید به دلیل تبادل کاتیون با کانی‌های رسی موجود در سازندهای شیلی می‌باشد (شکل ۵؛ نمودارهای $Ca+Mg/HCO_3-SO_4/Na+K-$ و $Ca+Mg/SO_4+HCO_3-Cl$).

نسبت سولفات به کلرید (SO_4/Cl) نیز می‌تواند جهت تشخیص شورابه‌های نفتی از انحلال هالیت استفاده گردد. شورابه‌های نفتی اغلب نسبت SO_4/Cl خیلی کمی (کمتر از ۰/۰۱) دارند (Whittemore, 1995). نسبت SO_4/Cl چشمه‌های گوگردی چنگوله ۱، چنگوله ۲ و چنگوله ۳ به ترتیب حدود $0.464/0.459$ و $0.399/0.399$ است، بنابراین منشاء شوری این چشمه‌ها انحلال هالیت در سازندهای تبخیری می‌باشد.

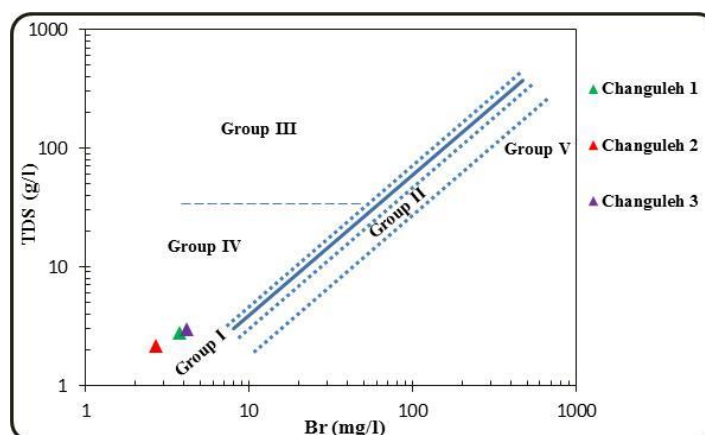
یکی دیگر از روش‌های تعیین منشاء شوری آب زیرزمینی و تشخیص شورابه‌های نفتی از انحلال هالیت نمودار رابطه مواد کل جامد محلول و یون برم می‌باشد (Rittenhouse, 1967). غلظت کم یون برم همراه با میزان TDS بالا نشان دهنده انحلال هالیت بوده که آبهای این دسته در گروه III واقع می‌باشند. گروه I و II

اختلاط با آب دریا، گروه III شورابه‌های حاصل از انحلال هالیت، گروه IV آبهای حاصل از اختلاط با شورابه‌های انحلال هالیت و گروه V شورابه‌های عمیق می‌باشند. در نمودار نسبت TDS/Br چشمه‌های گوگردی چنگوله (شکل ۶) در گروه IV واقع شده که در گروه آب‌های رقیق شده حاصل از شورابه‌های انحلال هالیت می‌باشند.

منشاء گاز سولفید هیدروژن

منشاء گاز سولفید هیدروژن (H_2S) می‌تواند فعالیت‌های ولکانیکی، احیاء باکتریایی سولفات (BSR) و احیاء ترموشیمیایی سولفات (TSR) باشد. با توجه به عدم فعالیت ولکانیکی در زون زاگرس منشاء گاز سولفید هیدروژن چشمه‌های گوگردی از فعالیت ولکانیکی منتفی است. احیاء باکتریایی سولفات و احیاء ترموشیمیایی سولفات در دو رژیم دمایی منحصر به فرد رخ می‌دهند، به طوری که احیاء باکتریایی سولفات در دمای $0^\circ C$ (صفر) شروع شده و تا حدود دمای $80-60^\circ C$ ادامه دارد، در صورتی که ظهور احیاء ترموشیمیایی سولفات در دمای بین 100 تا $140^\circ C$ درجه سانتیگراد می‌باشد (Machel, 2001).

بر اساس ژئوترموتری سیلیس چشمه‌های مورد مطالعه (جدول ۴) میزان دما در مخزن چشمه‌های گوگردی چنگوله ۱، چنگوله ۲ و چنگوله ۳ با استفاده از سیلیس کلسدونی به ترتیب برابر $21/7^\circ C$ ، $20/5^\circ C$ و $22/5^\circ C$ تخمین زده شده، در صورتی که دمای آب در مظهر این چشمه‌ها به ترتیب برابر حدود $30/8^\circ C$ ، $30/1^\circ C$ و $31/1^\circ C$ می‌باشد. به عبارت دیگر دمای مخزن کمتر از دمای مظهر چشمه‌ها تخمین زده شده است. با توضیحات فوق استفاده از روش کلسدونی جهت تخمین دمای مخزن چشمه‌های گوگردی چنگوله صحیح نبوده و روش ژئوترموتری کوارتز مناسب‌تر می‌باشد. دمای تخمینی مخزن چشمه‌های گوگردی چنگوله با استفاده از ژئوترموتر کوارتز حدود $50^\circ C$ تا $55^\circ C$ به نظر قابل قبول می‌باشد. بنابراین با توضیحات فوق منشاء گاز سولفید هیدروژن این چشمه‌ها احیاء باکتریایی سولفات می‌باشد.



شکل ۶ - نمودار رابطه TDS به Br چشمه‌های آبگرم و گوگردی چنگوله (Rittenhouse, 1967).

Fig. 6. TDS/Br diagram of Changuleh sulfur springs (Rittenhouse, 1967).

جدول ۴ - تخمین دمای مخزن ژئوترمال چشمه‌های گوگردی چنگوله با استفاده از ژئوترموتر سیلیس (°C).

Table 4. Estimation of geothermal reservoir temperature for Changuleh sulfursprings using silica geothermometers.

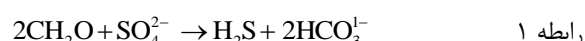
Spring	Average temperature	Quartz (no steam loss)	Quartz (max. steam loss)	Chalcedony
Changuleh 1	30.8	54.1	60.6	21.7
Changuleh 2	30.1	52.9	59.6	20.5
Changuleh 3	31.1	54.9	61.3	22.5

منطبق بر خط ریزش‌های جوی مدیترانه شرقی (Clark, 2015) می‌باشد:

$$\delta^2\text{H} = 7.99\delta^{18}\text{O} + 22 \quad \text{رابطه ۲}$$

ترکیب ایزوتوپی نمونه‌های آب چشمه‌های گوگردی چنگوله در فصل‌های تر و خشک در نمودار رابطه $\delta^2\text{H}$ در مقابل $\delta^{18}\text{O}$ (شکل ۸) نشان می‌دهد که میزان ایزوتوپ‌های پایدار ^2H و ^{18}O در آب این چشمه‌ها با اندکی تغییر در سمت راست خط ریزش‌های جوی محلی (LMWL) واقع می‌باشد. به عبارت دیگر میزان ^{18}O آب چشمه‌ها نسبت به ^{18}O آب باران غنی شده است. غنی شدگی ایزوتوپ‌های پایدار ^2H و ^{18}O آب چشمه‌ها نسبت به ریزش‌های جوی به دلیل تبخیر ریزش‌های جوی قبل از نفوذ عمقی و فرآیند تبادل در سیستم ژئوترمال می‌باشد (Drever, 1982; Clark, 2015). علاوه بر تبادل ایزوتوپ با سنگ مخزن که فقط ^{18}O در آب چشمه‌ها نسبت به ریزش‌های جوی غنی می‌گردد، میزان ^2H و ^{18}O در چشمه‌های چنگوله ۱ و چنگوله ۳ در فصل خشک بیشتر بوده که نشان می‌دهد آبهای جوی تغذیه کننده آبخوان این چشمه‌ها قبل از نفوذ متأثر از تبخیر بوده است. با این حال با توجه به اینکه مطابق شکل ۸، نمونه‌های آب چشمه‌های گوگردی چنگوله با اندکی تغییر در سمت راست خط ریزش‌های جوی محلی واقع شده، لذا منشأ آب این چشمه‌های گوگردی ریزش‌های جوی می‌باشد.

گونه‌های سولفور غیرآلی در اکسیداسیون مواد آلی توسط باکتریها، به عنوان الکترون گیرنده عمل می‌کنند. در این فرآیند سولفور به سولفید احیاء می‌گردد (Langmuir, 1997; Clark, 2015).

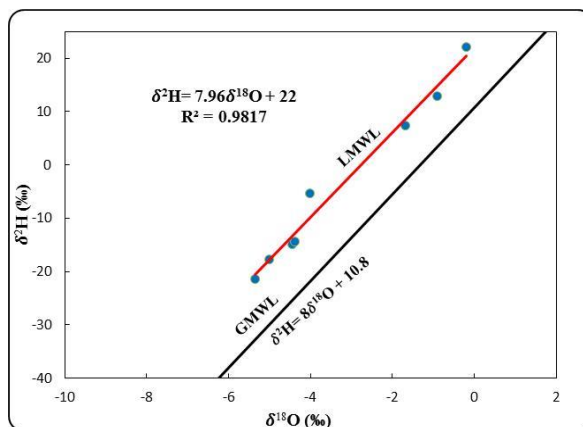


بالا بودن میزان یون بی‌کربنات در آب چشمه‌های گوگردی چنگوله (جدول ۱) ناشی از واکنش فوق می‌باشد. میزان یون بی‌کربنات در چشمه گوگردی چنگوله ۳ بیش از چشمه گوگردی چنگوله ۱ و ۲ است لذا، فعالیت باکتری‌های احیاء کننده سولفات در چشمه چنگوله ۳ از چشمه چنگوله ۱ و ۲ بیشتر می‌باشد. بالا بودن گاز سولفید هیدروژن (H_2S) در چشمه گوگردی چنگوله ۳ نسبت به چشمه‌های گوگردی چنگوله ۱ و چنگوله ۲ نظرات فوق را تأیید می‌کند.

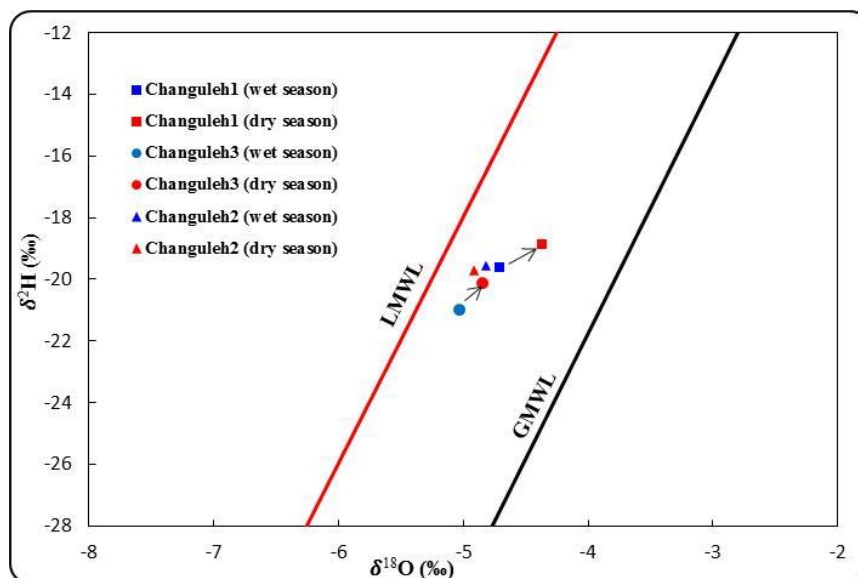
سازندهای شیلی گرو، سورگاه، پایده و گورپی در استان ایلام حاوی بین ۰/۵ تا ۵ درصد مواد آلی می‌باشند (Kobraei et al., 2017; Mahbobipour et al., 2016; Mashhadi et al., 2015)، لذا مواد آلی مورد نیاز واکنش فوق از سازندهای شیلی تأمین می‌گردد.

ایزوتوپ‌های پایدار

نمودار رابطه دوتریم (^2H) در مقابل اکسیژن ^{18}O در نمونه‌های آب باران استان ایلام (شکل ۷) نشان می‌دهد که خط محلی ریزش‌های جوی ایزوتوپ‌های پایدار استان ایلام نسبت به خط جهانی ریزش‌های جوی ایزوتوپ‌های پایدار انحراف داشته و



شکل ۷- نمودار رابطه $\delta^2\text{H}$ در مقابل $\delta^{18}\text{O}$ در ریزش‌های جوی استان ایلام.
Fig. 7. ^2H vs. ^{18}O relationship diagram in Ilam Province precipitation.



شکل ۸- نمودار رابطه دوتریم (H²) در مقابل اکسیژن ۱۸ (O¹⁸) چشمه‌های گوگردی چنگوله.
 Fig. 8. ²H vs. ¹⁸O relationship diagram in Changuleh sulfur springs.

های ۹ و ۱۰). طرح شماتیک سطحی و جهت جریان زیرزمینی احتمالی در شکل ۹ آورده شده است. با توجه به این شکل جهت کلی جریان آب زیرزمینی در تاقدیس اناران به موازات محور این تاقدیس بوده و در نهایت به سمت پایین‌ترین سطح اساس فرسایش که در محل دره رودخانه چنگوله واقع شده جریان یافته و تخلیه می‌گردد. طرح شماتیک عمقی و جهت جریان زیرزمینی در عمق در شکل ۱۰ آورده شده است. با توجه به این شکل، گسل‌ها و شکستگی‌های عمیق باعث ارتباط هیدرولیکی واحد هیدروژئولوژیک ایلام - سروک با سازند تبخیری گوتنیا شده است. انحلال تبخیری-های سازند گوتنیا باعث بالا رفتن شوری آب این چشمه‌ها شده است (هدایت الکتریکی حدود ۳۵۰۰ تا ۴۵۰۰ میکروموس بر سانتیمتر). گردش عمیق آبهای نفوذی باعث گرم شدن آب متأثر از گرادیان زمین گرمایی شده، لذا چشمه‌های گوگردی چنگوله دمای نسبتاً بالایی دارد (بین ۳۰ تا ۳۱°C). دمای آب چشمه‌های گوگردی چنگوله اندکی با هم تفاوت دارد. علت تفاوت دمای آب چشمه‌ها اختلاف در میزان گردش عمقی آب می‌باشد. چشمه چنگوله ۲ با دمای ۳۰/۱°C کمترین دما داشته و گردش عمقی کمتری دارد. زمان تماس آب نیز به دلیل گردش عمقی کمتر با سنگ مخزن نیز کوتاه تر بوده، لذا میزان املاح این چشمه نسبت به چشمه‌های چنگوله ۱ و چنگوله ۳ نیز کمتر است. چشمه چنگوله ۳ با دمای ۳۱/۱°C بیشترین دما داشته و گردش عمقی بیشتری دارد. زمان تماس آب به دلیل گردش عمقی بیشتر با سنگ مخزن نیز طولانی تر بوده، لذا میزان املاح این چشمه نسبت به چشمه‌های چنگوله ۱ و چنگوله ۲ نیز بیشتر است.

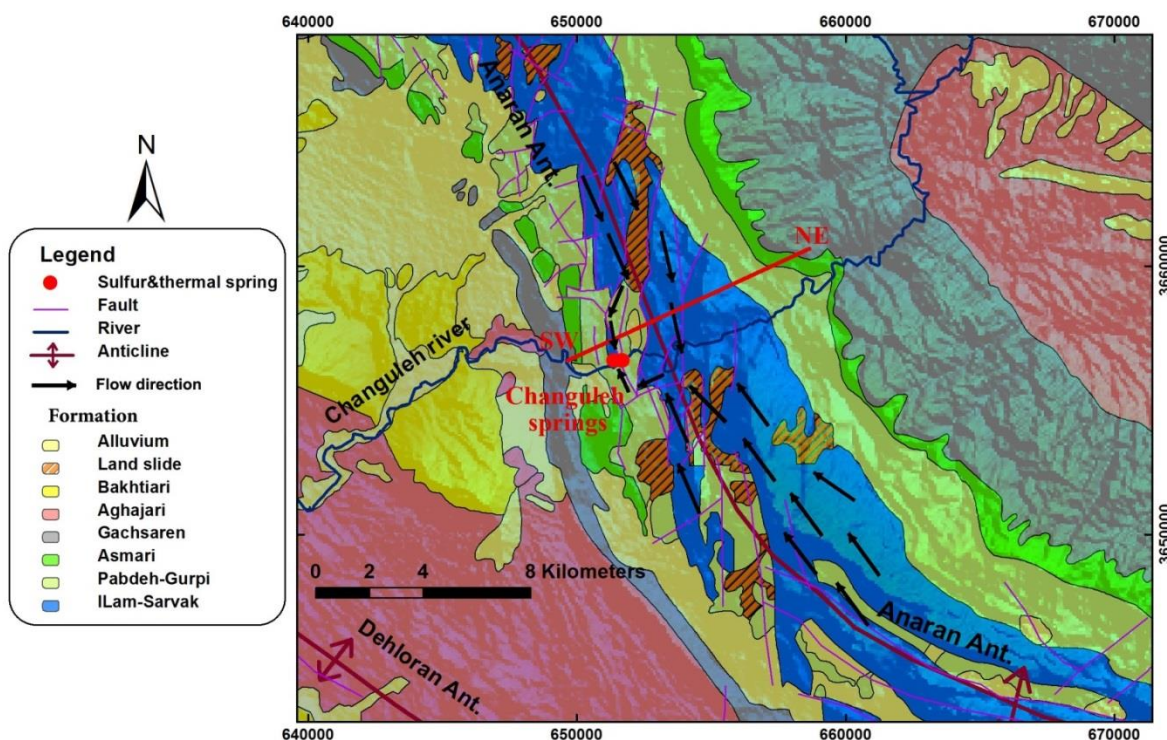
مطابق جدول ۳ کمترین میزان گوگرد ۳۴ در چشمه گوگردی چنگوله ۲ مشاهده شده و برابر ۱۵/۹۷ ‰ می‌باشد. بیشترین میزان گوگرد ۳۴ در چشمه گوگردی چنگوله ۳ بوده و برابر ۲۳/۶۸ ‰ می‌باشد.

با اندازه‌گیری ایزوتوپ سولفور ۳۴ (S³⁴) در آب می‌توان منشأ سولفات و سولفید را تعیین کرد. سولفات حاصل از انحلال ژئوپس و ایندریت از لحاظ S³⁴ غنی بوده و مقدار δ³⁴S مثبت می‌باشد، در صورتی که سولفات حاصل از اکسیداسیون سولفیدها نظیر پیریت از S³⁴ تهی بوده و مقادیر δ³⁴S منفی است (Clark, 2015). بالا بودن ایزوتوپ S³⁴ در چشمه‌های گوگردی چنگوله ۱ (۱۷/۵۹ ‰)، چنگوله ۲ (۱۵/۹۷ ‰) و چنگوله ۳ (۲۳/۶۸ ‰) نشان می‌دهد که سولفات این چشمه‌ها از انحلال تبخیری‌های حاوی ژئوپس و ایندریت حاصل شده است.

مدل مفهومی چشمه‌های گوگردی چنگوله

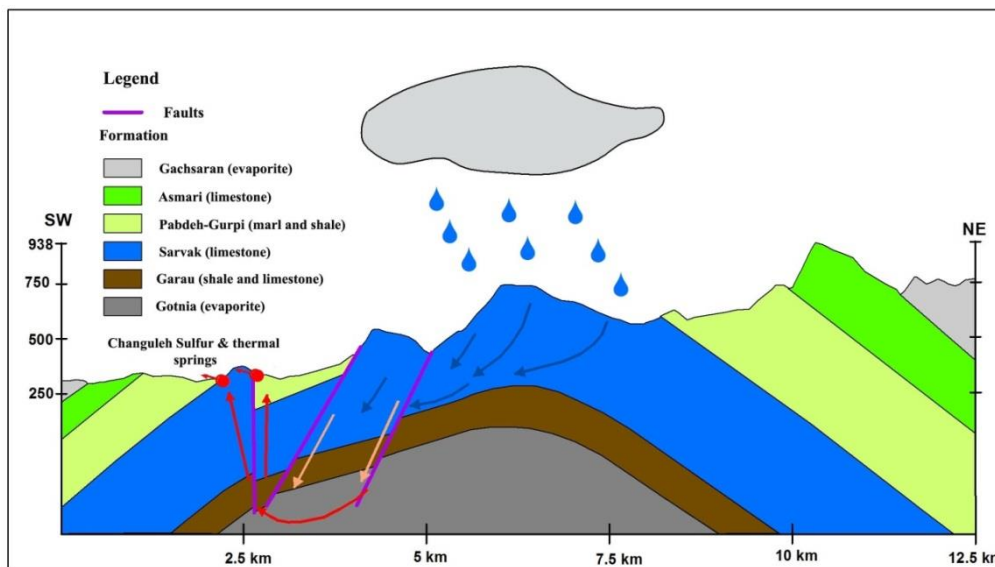
همانگونه که ذکر شد واحد هیدروژئولوژیک ایلام - سروک در تاقدیس اناران آبخوان‌های کارستی تشکیل داده که چشمه‌های آبگرم و گوگردی چنگوله از این سازندها سرچشمه می‌گیرند. با توجه به بررسی‌های میدانی به عمل آمده از تاقدیس اناران به استثنای چشمه‌های گوگردی چنگوله، چشمه قابل توجهی از واحد هیدروژئولوژی ایلام - سروک ظاهر نشده است. لذا تمامی خروجی آب زیرزمینی کارستی این واحد هیدروژئولوژیک چشمه‌های گوگردی چنگوله می‌باشد.

به منظور نمایش چگونگی تشکیل چشمه‌های گوگردی چنگوله طرح شماتیک و مدل مفهومی سطحی و عمقی تهیه گردید (شکل



شکل ۹- طرح شماتیک سطحی و جهت جریان زیرزمینی تاقدیس اناران.

Fig. 9. Schematic model of groundwater flow direction in the Anaran anticline.

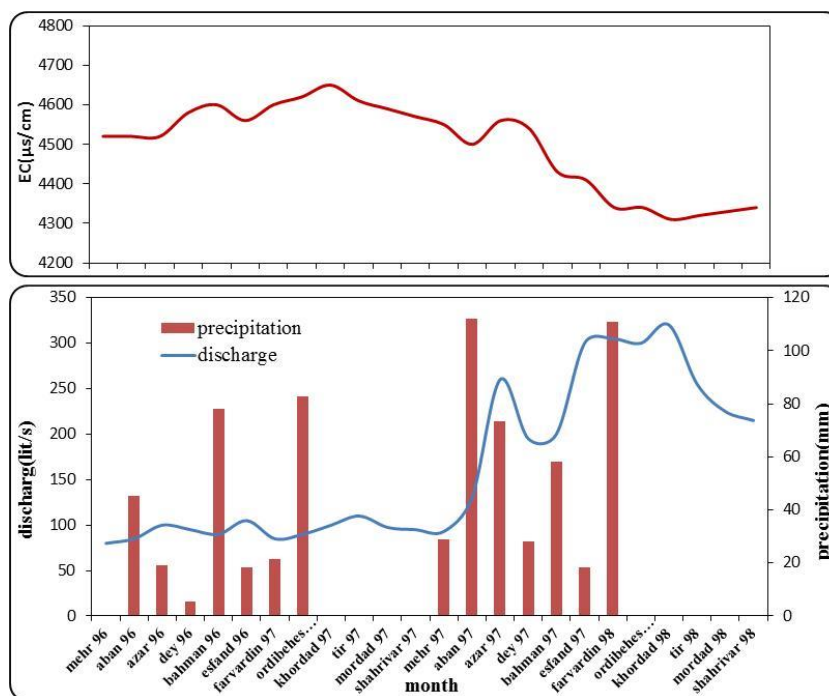


شکل ۱۰- مقطع زمین شناسی و مدل مفهومی تشکیل چشمه های گوگردی و آبگرم چنگوله

Fig. 10. Geological cross section and conceptual model of the formation of Changuleh sulfur springs.

با توجه به شکل ۱۱ اثر رخداد هر بارش حدود ۲ ماه بعد بر افزایش میزان آبدهی چشمه های گوگردی و آبگرم چنگوله تأثیر خواهد داشت، این بدان معنی خواهد بود که آبهای نفوذی تغذیه کننده این چشمه ها گردش عمقی زیادی دارند. همچنین شکل ۱۱ نشان می دهد که افزایش آبدهی باعث کاهش میزان هدایت الکتریکی می گردد.

به منظور بررسی اثرات بارش بر آبدهی و هدایت الکتریکی چشمه های گوگردی نمودار تغییرات ماهانه میزان آبدهی چشمه گوگردی چنگوله ۳ به مدت دو سال متوالی (سالهای آبی ۹۷-۹۶ و ۹۸-۹۷) ترسیم گردید (شکل ۱۱). داده های بارش ماهانه از نزدیک ترین ایستگاه باران سنجی به این چشمه ها استفاده گردید. سال آبی ۹۷-۹۶ از نظر میزان ریزش های جوی نرمال تا زیرنرمال بوده در صورتی که سال آبی ۹۸-۹۷ یک سال آبی بسیار پرباران بوده است.



شکل ۱۱- تغییرات ماهانه آبدهی و هدایت الکتریکی چشمه گوگردی چنگوله ۳.

Fig. 11. Monthly fluctuations diagram of discharge and electrical conductivity of Changleh 3 sulfur spring.

نشان می‌دهد که شوری آب این چشمه‌ها ناشی از انحلال تبخیری‌ها بوده و با شورابه‌های نفتی منطقه ارتباطی ندارد. بررسی ایزوتوپ‌های پایدار ^2H و ^{18}O منشأ آب چشمه‌ها را نزولات جوی نشان می‌دهد. مطالعات ایزوتوپی با استفاده از سولفور ۳۴ منشأ سولفات این چشمه‌ها انحلال سازندهای تبخیری نشان می‌دهد. دمای بالا و شرایط بی‌هوای ناشی از گردش عمیق آب در آبخوان چشمه‌ها، باعث فعالیت باکتری‌های احیاء کننده سولفات شده، لذا این باکتری‌ها با تجزیه مواد آلی گاز سولفید هیدروژن تولید نموده، بنابراین چشمه‌های چنگوله گوگردی می‌باشند.

نمودار تغییرات ماهانه میزان آبدهی نشان می‌دهد بارش هر ماه حدود ۲ ماه بعد بر افزایش میزان آبدهی و کاهش میزان هدایت الکتریکی چشمه‌های آبگرم و گوگردی چنگوله تأثیر می‌گذارد که بیانگر گردش عمیق آب نفوذی تغذیه کننده چشمه‌ها می‌باشد. لذا گردش عمیق آب باعث بالا رفتن دمای آب چشمه‌ها می‌گردد.

نتیجه‌گیری

سازندهای آهکی ایلام و سروک در تقادیس اناران آبخوان‌های کارستی تشکیل داده و چشمه‌های گوگردی چنگوله با میانگین آبدهی حدود ۱۵۰۰ لیتر بر ثانیه در مناطق میانی این تقادیس تخلیه می‌گردند. گسل‌های موجود در تقادیس اناران باعث ارتباط هیدرولیکی آبخوان‌های کارستی با سازندهای تبخیری زیرین شده، لذا انحلال تبخیریها باعث افزایش شوری آبهای نفوذی می‌شود. در نمودار Na/Cl چشمه‌های گوگردی چنگوله، پراکنش نقاط در زیر خط تعادل بوده که نشانگر فرآیند تبادل کاتیون معکوس و یا ورود یون کلرید از منابع دیگر غیر از انحلال هالیت است. در نمودار $\text{Ca}+\text{Mg}/\text{SO}_4+\text{HCO}_3$ چشمه‌های گوگردی چنگوله نیز پراکنش نقاط را در بالاتر از خط تعادلی واقع شده که فرآیند تبادل کاتیونی معکوس را تأیید می‌کند. نمودارهای $\text{Ca}+\text{Mg}-\text{HCO}_3$ ، $\text{SO}_4/\text{Na}+\text{K}-\text{Cl}$ ، TDS/Br ، SO_4/Cl یونی معکوس را نشان می‌دهند. نسبت‌های

منابع

- Alavi, M., 2004. Regional stratigraphy of the Zagros fold-thrust belt of Iran and its pro-foreland evolution. *American Journal of Science* 304, 1–20.
- Avsar, O., Kurtulus, B., Gürsu, S., Gencalioglukus, G., Kacaroglu, F., 2016. Geochemical and isotopic characteristics of structurally controlled geothermal and mineral waters of Mugla (SW Turkey). *Geothermics journal* 64, 466-481.
- Boosalik, Z., 2011. Determination of source and chemical characteristics of Dalakey sulfide springs Dashtestan, Bushehr province, M.Sc Thesis, University of Shahid Chamran, Ahwaz (in Persian).

- Chandrasekharam, D, Bundschuh, J., 2008. Low-Enthalpy Geothermal Resources for Power Generation, CRC Press LLC, Taylor & Francis Group.
- Clark, I. D., 2015. Groundwater Geochemistry and Isotopes, Taylor & Francis Group, LLC.
- Clark, I. D., Fritz, P., 1997. Environmental isotopes in hydrogeology, Lewis Publishers, Boca Raton, FL.
- Drever, J.I., 1982. The Geochemistry of Natural Waters, Prentice-Hall, Inc.
- Giggenbach, W.F., 1988. Geothermal solute equilibria: derivation of Na-K-Mg-Ca geothermometers. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52, 2749–2765.
- Giggenbach, W.F., Minissale, A.A., Scandiffio, G., 1988. Isotopic and chemical assessment of geothermal potential of the Colli Albani area, Latium region, Italy. *Applied Geochemistry* 3, 475–486.
- Goldscheider, N., Madl-Szonyi, J., Eross A., Schille, A., 2010. Review: Thermal water resources in carbonate rock aquifers. *Hydrogeology Journal* 18, 1303-1318.
- Hounslow, A.W., 1995. Water Quality Data: Analysis and Interpretation, CRC Press, Boca Raton, Florida, USA.
- Langmuir, D., 1997. Aqueous Environmental Geochemistry, Prentice-Hall.
- Leet, L.D., Judson, S., Kauffman, M.E., 1982. Physical Geology. 6th Edition, Prentice-Hall, Inc.
- Karimi, H., Moore, F., 2008. The source and heating mechanism for the Ahram, Mirahmad and Garu thermal springs, Zagros Mountains, Iran. *Geothermics Journal* 37, 84-100.
- Karimi, S., Mohammadi, Z., Nozar Samani, N., 2017. Geothermometry and circulation depth of groundwater in Semnan thermal springs, Northern Iran. *Environmental Earth Sciences* 76, 659.
- Kempe, A.L.W., Thode, H.G., 1968. The mechanism of bacterial reduction of sulfate and sulfite from isotope fractionation studies. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 32, 71–91.
- Kobraei, M., Rabbani, A., Taati, F., 2017. Source rock characteristics of the Early Cretaceous Garau and Gadvan formations in the western Zagros Basin–southwest Iran. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology* 7(4), 1051–1070.
- Kompani-Zare, M., Moore, F., 2001. Chemical thermometry and origin of the Dalaki mineral springs, Boshehr Province, Iran. *Journal of Hydrology* 40, 189–204.
- Machel, H.G., 2001. Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings-old and new insights. *Sedimentary Geology* 140, 143-175.
- Macleod, J.H., Roohi, M., 1970. Kuh-e Varzarin geological compilation map 1:100000, Iranian Oil Operating Companies.
- Mahbobipour, H., Kamali, M. R., Solgi, A., 2016. Organic geochemistry and petroleum potential of Early Cretaceous Garau Formation in central part of Lurestan zone, northwest of Zagros, Iran. *Marine and Petroleum Geology* 77, 991-1009.
- Mashhadi, Z.S., Rabbani, A.R., Kamali, M.R., Mirshahani, M., Khajehzadeh, A., 2015. Burial and thermal maturity modeling of the Middle Cretaceous–Early Miocene petroleum system, Iranian sector of the Persian Gulf. *Petroleum Science* 12(3), 367–390.
- Mazor, E., 2003. Chemical and Isotopic Groundwater Hydrology, CRC Press.
- Mirzaee, S.Y., Chitszan, M., Peiri, Z., Karimi, H., 2019. Hydrogeochemical study and determination of Pollution Source of Dehloran Sargrou Spring. *Journal of Advanced Applied Geology* 9(3), 357-373 (in Persian).
- Mohammadi, Z., Azhdari, A., Zarei, H., 2018. Determination of salinity source of Grab Behbahan Springs using hydrogeological, hydrochemical and isotopic studies. *Journal of Advanced Applied Geology* 8(4), 28-36.
- Mohammadi, Z., Bagheri, R., Jahanshahi, R., 2010. Hydrogeochemistry and geothermometry of Changanal thermal springs, Zagros region, Iran. *Geothermics* 39, 242-249.
- Mohammadzadeh, H., Kazemi, M., 2015. Geothermal reservoir characteristics (T and depth) of Ayub Peighambar and Shafa hot springs using geothermometers and environmental ²H and ¹⁸O isotopes, International Symposium on Isotope Hydrology, 11-15 May 2015 Vienna, Austria.
- Motiee, H., 1993. Geology of Iran, Stratigraphy of Zagros, Geological Survey of Iran, Teheran, Iran (in Persian).
- Nassery, H.R., Mohammadzade, H., Salami, H., 2013. Determination of sulfate origin in a number of folded Zagros sulfur springs using sulfur isotope ³⁴S, The 1st National Conference on Application of Stable Isotopes, Ferdowsi University of Mashhad (in Persian).

- Pasvanoğlu, S., Çelik, M., 2018. A conceptual model for groundwater flow and geochemical evolution of thermal fluids at the Kızılcahamam geothermal area, Galatian volcanic Province. *Geothermics Journal* 71, 88-107.
- Rafighdoust, Y., Eckstein, Y., Moussavi Harami, R., Mahmudy Gharai, M.H., Griffith, E., Mahboubi, A., 2015. Isotopic analysis, hydrogeochemistry and geothermometry of Tang-Bijar oilfield springs, Zagros region, Iran. *Geothermics Journal* 55, 24-30.
- Richter, B., Kreitler, C., Bledsoe, W., 1990. *Geochemical Techniques for Identification Source of Groundwater Salinization*. CRC Press, New York, NY, USA.
- Richter, B., Kreitler, C., 1993. *Geochemical Techniques for Identifying Sources of Ground-Water Salinization*, CRN Press Inc, Florida.
- Richter, B., Kreitler C., 1991. Identification of sources of ground-water salinization using geochemical techniques, The University of Texas at Austin, Bureau of Economic Geology.
- Rittenhouse, G., 1967. Bromine in oil-field waters and its use in determining possibilities of origin of these waters. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 51, 2430–2440.
- Setudenia, A., 1967. Kuh-e Anaran geological compilation map 1:100000, Iranian Oil Operating Companies.
- Stirling, D., 2007. *The Sulfur Problem: Cleaning Up Industrial Feedstocks*, Royal Society of Chemistry.
- Tian, J., Pang, Z., Guo, Q., Wang, Y., Li, J., Huang, T., Kong, Y., 2018. Geochemistry of geothermal fluids with implications on the sources of water and heat recharge to the Rekeng high-temperature geothermal system in the Eastern Himalayan Syntax. *Geothermics Journal* 74, 92-105.
- 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.
- Whittemore, D.O., 1995. Geochemical differentiation of oil and gas brine from other saltwater sources contaminating water resources: case studies from Kansas and Oklahoma. *Environmental. Geosciences* 2, 15-31.
- Zega, M., Rozic, B., Gabersek, M., 2015. Mineralogical, hydrogeochemical and isotopic characteristics of the Zveplenicapulphide karstic spring (Trebusa Valley, NW Slovenia). *Environmental Earth Sciences*, DOI 10.1007/s12665-015-4357-z.

