

مقاله پژوهشی

بررسی منشأ و عوامل مؤثر بر تغییرات غلظت سولفات و مقادیر ایزوتوپی $\delta^{18}\text{O}$ و $\delta^{34}\text{S}$ آن در منابع آب منطقه سرپل ذهاب

حسین محمدزاده^{۱*} - مهدی بنیابادی^۲ - فائزه جنگجو^۳

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۳/۱۸

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۷/۲۴

چکیده

غلظت زیاد سولفات یکی از آلوده‌کننده‌های آب‌های زیرزمینی در بسیاری از مناطق جهان بشمار می‌رود و از منابع مختلفی (لیتولوژی، اتمسفر، صنعتی و...) وارد آب‌های زیرزمینی می‌گردد. با استفاده از تکنیک‌های ایزوتوپی و هیدروژئوشیمی می‌توان ضمن تشخیص منشأ، به فرآیندها و واکنش‌های مؤثر بر غلظت سولفات و تولید گاز سولفید هیدروژن پی برد. در این مقاله، برای اولین بار به مطالعه منشأ سولفات و عوامل مؤثر بر تغییرات غلظت آن و مقادیر ایزوتوپی $\delta^{18}\text{O}$ و $\delta^{34}\text{S}$ در آب‌های زیرزمینی منطقه سرپل ذهاب پرداخته شد. تعداد ۱۳ نمونه آب از منابع آبی منطقه در دی ۹۳ و مهر ۹۴ برداشت گردید و در آزمایشگاه هیدروژئوشیمی و ایزوتوپی دانشگاه واترلو آنالیز گردید. غلظت سولفات در منابع آبی منطقه بین ۵ تا ۹۵۰ میلی‌گرم بر لیتر (در فصل تر و خشک به ترتیب دارای میانگین ۱۱۰/۱ و ۱۰۶/۹ میلی‌گرم بر لیتر) متغیر بوده، اما در نمونه‌های آب چشمه گنداب به دلیل ارتباط با مواد هیدروکربنی و تونل پاتاق به دلیل خروج آب از سازند گچساران زیاد بود (به ترتیب ۳۳۹/۶ و ۹۵۰/۱ میلی‌گرم بر لیتر). مقادیر $\delta^{34}\text{S}$ و $\delta^{18}\text{O}$ سولفات به ترتیب بین VSMOW ۹/۵ تا ۳۱/۸ ‰ و ۵/۸ تا ۱۳/۱ ‰ متغیر به دست آمد. در چشمه گنداب، به دلیل احیای سولفات توسط میکروارگانیزم‌ها، علاوه بر استنشام بوی نامطبوع H_2S ، مقادیر ایزوتوپ‌های ^{34}S و ^{18}O غنی‌تر از سایر منابع آبی (به ترتیب حدود ۳۱/۸ ‰ و ۱۰/۳ ‰) بوده و نمونه آب چشمه گلودره تحت تاثیر فاضلاب حمام و مواد شوینده ($\delta^{34}\text{S} \approx 10\%$) بالادست چشمه سبب تهی‌شدگی ایزوتوپی و آلودگی آن شده است. نتایج نشان می‌دهد که عوامل زمین‌شناسی، اتمسفری، انسانی و مواد هیدروکربنی بر غلظت و ایزوتوپ‌های سولفات در منابع آبی منطقه مؤثر است به طوری که عوامل انسانی و هیدروکربنی به صورت محلی و لیتولوژی در تمامی منابع آبی منطقه در غلظت و ایزوتوپ‌های سولفات تاثیر گذار بوده‌اند.

واژه‌های کلیدی: آب‌های زیرزمینی، تکنیک‌های ایزوتوپی، سرپل ذهاب، سولفات

مقدمه

اسیدی شدن (۲۳)، کمک به سختی آب و پذیرنده مهم الکترون در فرآیند احیا است (۲). برای تعیین منابع مختلف سولفات در هیدروسفر استفاده از تکنیک‌های ایزوتوپ پایدار بسیار مفید است (۱۳، ۲۴، ۱۱، ۱۵، ۲۵ و ۵). این رویکرد به خصوص زمانی موفق است که هر دو ایزوتوپ گوگرد و اکسیژن در سولفات مورد بررسی قرار گیرد. ایزوتوپ پایدار گوگرد به طور عمده برای تعیین منابع گوگرد استفاده می‌شود، در حالی که ایزوتوپ‌های اکسیژن سولفات می‌تواند اطلاعات بیشتری در مورد منابع سولفات و در مورد شرایط ژئوشیمیایی که در آن سولفات پیدا شده است فراهم می‌کند (۲۲). علاوه بر این، فرآیندهای تحول گوگرد را می‌توان با تجزیه و تحلیل مقادیر ایزوتوپی $\delta^{34}\text{S}$ و $\delta^{18}\text{O}$ مربوط به سولفات و دیگر گونه‌های ایزوتوپ گوگرد شناسایی کرد، به خصوص اگر روند مشاهده در مقادیر ایزوتوپی با پارامترهای هیدرولوژیکی و شیمیایی تفسیر گردد (۱). مطالعات متعددی در ارتباط با تعیین منشأ سولفات در آب‌های سطحی و زیرزمینی (۵)؛ احیای

منشأ و سرنوشت سولفات در نزولات جوی و منابع آب‌های زیرزمینی بسیار مهم و در مورد اثرات نهشته‌های سولفات جوی در اکوسیستم‌های خشکی‌زی و آبی تحقیقات زیادی صورت گرفته است (۱۶). سولفات یون اصلی تشکیل‌دهنده‌ی بسیاری از آب‌های سطحی و زیرزمینی است. شناسایی منابع و تاریخ زیستی سولفات محلول در منابع آب مهم است (۲۶ و ۲۷)، چراکه سولفات باعث

۱، ۳ و ۴- به ترتیب استاد و دانشجویان سابق کارشناسی ارشد، گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران
۲- مدیر گروه پژوهشی تحقیقات آب‌های زیرزمینی و ژئوترمال (متاب)، پژوهشکده آب و محیط زیست، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران
* - نویسنده مسئول: (Email: mohammadzadeh@um.ac.ir)

کرده‌اند. سازند گچساران دارای مواد تبخیری است و سبب کاهش کیفیت در آب‌های زیرزمینی منطقه شده است. سازند ایلام در تأمین مواد آلی مورد نیاز برای فرآیند احیای باکتریایی سولفات مؤثر است (شکل ۱).

روش کار

برای اندازه‌گیری غلظت سولفات و مقادیر ایزوتوپی آن، ۱۳ نمونه آب از منابع آبی چاه، چشمه و رودخانه برداشت شد (جدول ۱). در این پژوهش نمونه‌برداری در دو مرحله انجام گرفت. ابتدا پارامترهای صحرایی و نمونه‌برداری با هدف تعیین آنیون و کاتیون و در مرحله بعد نمونه‌برداری با هدف تعیین مقادیر ایزوتوپ‌های سولفات انجام شد. روش اندازه‌گیری پارامترهای صحرایی و نمونه‌برداری از منابع آبی مطابق دستورالعمل مرکز تحقیقات آب‌های زیرزمینی و ژئوترمال (متاب) دانشگاه فردوسی مشهد (۲۰) صورت گرفته است. پارامترهای صحرایی (EC، Eh، pH، T) توسط دستگاه VWR Handheld Multi parameter Research meter در محل هر کدام از منابع آبی اندازه‌گیری شد. برای تعیین آنیون و کاتیون از ظروف ۳۰ میلی‌لیتری از جنس پلی‌اتیلن استفاده شد. حجم و روش نمونه‌برداری ایزوتوپی سولفات با تفاوت در مقدار غلظت سولفات تغییر می‌کند. حجم نمونه‌برداری ایزوتوپی سولفات را با داشتن مقدار غلظت سولفات و استفاده از رابطه زیر می‌توان تعیین نمود.

$$V = \frac{M}{C} \quad (۱)$$

حداقل حجم مورد نیاز برای نمونه‌برداری در جدول ۱ ارائه شده است. به دلیل حضور سولفید و اکسید شدن آن در حضور اکسیژن به سولفات نمونه‌برداری بایستی در مظهر منابع آبی و در زیر سطح آب صورت گیرد. که در این رابطه v برابر با حداقل حجم نمونه، C برابر با غلظت سولفات در نمونه آب و M حداقل مقدار پودر $BaSO_4$ مورد نیاز برای آنالیز که مقداری ثابت و برابر با ۱۰ میلی‌گرم می‌باشد. نمونه‌های آب برای تعیین آنیون و کاتیون به آزمایشگاه هیدروژئوشیمی اتاواای کانادا ارسال گردید. تعیین غلظت کاتیون‌ها با استفاده از دستگاه ICP-EA^۲ و آنالیز آنیون‌ها به وسیله دستگاه یون کروماتوگراف^۳ انجام شد. نمونه‌های آب برای اندازه‌گیری مقادیر ایزوتوپ‌های سولفات به آزمایشگاه واترلوی کانادا ارسال گردید و در این آزمایشگاه مقادیر ایزوتوپ‌های سولفات توسط دستگاه طیف‌سنج جرمی نسبت ایزوتوپی - جریان پیوسته^۴، مدل دلتا پلاس، ساخت آلمان و با استفاده از رابطه ۲ تعیین شد.

باکتریایی سولفات (۱۰، ۷، ۶ و ۱۵)؛ سولفات از دیدگاه آلوده‌کنندگی آبخوان (۱۷) و دیگر موضوعات مرتبط صورت گرفته است. احیای سولفات مانند دینتریفیکاسیون همراه با غنی‌شدگی ^{34}S و ^{18}O در باقیمانده سولفات آب زیرزمینی است. باکتری‌ها ترجیحاً SO_4 را به H_2S کاهش می‌دهند و SO_4 غنی‌شده با ^{34}S و ^{18}O را در مخزن سولفات بر جا می‌گذارند. غنی‌شدگی قوی در ایزوتوپ ^{34}S و ^{18}O سولفات نشانه واضحی است که باکتری‌های احیاکننده سولفات (SRBs) در کار هستند (۸). سولفات از منابع مختلف می‌تواند در آب‌های زیرزمینی حضور داشته باشد، که منبع عمده و اصلی آن عامل زمین‌شناسی (انحلال تبخیری‌ها مثل گچ و انیدریت و اکسایش مواد سولفیدی نظیر پیریت)، بوده و پس از آن عوامل اتمسفریک (اسپری آب دریا) و انسان ساخت نیز می‌توانند به عنوان منبع سولفات در آب‌های زیرزمینی مطرح شوند (۱۶، ۱ و ۸). ترکیب ایزوتوپ‌های سولفات از منابع مختلف، متفاوت است (۸) و همین مشخصه می‌تواند در شناسایی منبع سولفات در آب‌های زیرزمینی مفید واقع گردد. عوامل متعددی بر روی ترکیب ایزوتوپ‌های سولفات تأثیرگذار است از جمله می‌توان به اختلاط آب‌ها (ورود زهاب کشاورزی و فاضلاب‌های انسانی و...)، واکنش‌های شیمیایی و باکتری‌های احیاکننده سولفات و... اشاره کرد. هدف از این مقاله استفاده از تکنیک‌های ایزوتوپی و هیدروژئوشیمی، برای تعیین منشأ سولفات در آب‌های زیرزمینی در ایران (بخصوص در دشت ذهاب استان کرمانشاه) می‌باشد که برای اولین بار در ایران به کار گرفته می‌شود. همچنین با این تکنیک‌ها می‌توان به بررسی عوامل مؤثر بر تغییرات سولفات مثل احیای باکتریایی سولفات پی برد.

مواد و روش‌ها

زمین‌شناسی منطقه مورد مطالعه

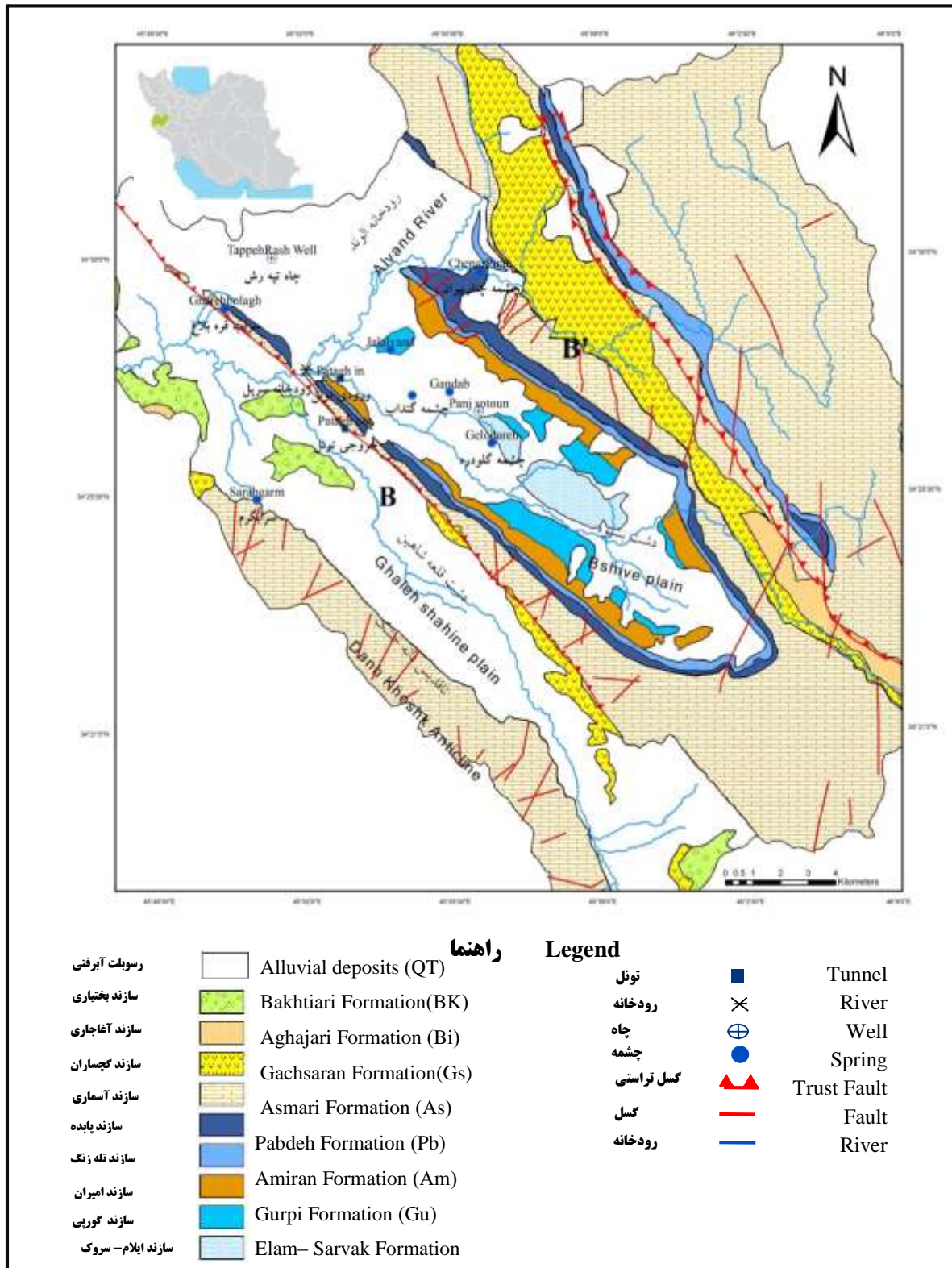
محدوده مطالعاتی پل ذهاب با کد ۲۱۱۷ در حوضه آبریز رودخانه الوند در غرب استان کرمانشاه قرار دارد. از لحاظ موقعیت جغرافیایی این محدوده در حد فاصل طول‌های جغرافیایی ۴۵ درجه و ۴۶ دقیقه تا ۴۶ درجه و ۹ دقیقه شرقی و عرض‌های جغرافیایی ۳۴ درجه و ۱۷ دقیقه تا ۳۴ درجه و ۳۶ دقیقه شمالی می‌باشد. مساحت کل محدوده ۶۲۰/۳ کیلومتر مربع بوده که از این مقدار ۱۲۰/۵ کیلومتر مربع را دشت‌ها و ۴۹۹/۸ کیلومتر مربع را ارتفاعات تشکیل می‌دهند. سازندهای منطقه بر اساس سن از قدیم به جدید شامل سازندهای ایلام، گورپی، امیران، تله‌زنگ، پابده، آسماری، گچساران، آغاجاری، بختیاری و ابرفت‌های کواترنری می‌باشد. سازند آهکی آسماری و رسوبات ابرفتی کواترنری بیشترین مساحت از منطقه را اشغال

1- Sea spray

2- Inductively coupled plasma atomic emission (ICP-AE)

3- Ion chromatography

4- Continuous flow- isotope ratio mass spectrometer (CF-IRMS)



شکل ۱- موقعیت جغرافیایی، زمین شناسی منطقه سرپل ذهاب و مکان های نمونه بردای
 Figure 1- Geographic position, geological map of Sarpolzhab region and sampling points

جدول ۱- مقادیر پارامترهای صحرایی و غلظت و ایزوتوپ‌های ($\delta^{18}\text{O}$ و $\delta^{34}\text{S}$) سولفات در نمونه‌های آب مهر ۱۳۹۴ و دی ماه ۱۳۹۳ (*)

SI و V به ترتیب نشان دهنده شاخص اشباع کلسیت و حجم آب مورد نیاز (میلی لیتر) می‌باشد.

Table 1- Values of field parameters and concentrations and isotopes ($\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{18}\text{O}$) of sulfate in water samples (Jun. 2015 and in December 2014 *)

SIc and V indicate the calcite saturation index and the required volume of water (ml), respectively.

مکان نمونه برداری Sampling location	پارامترهای صحرایی Filed parameters				کاتیون‌ها و آنیون‌ها (میلی گرم بر لیتر) Cations and anions (mg L ⁻¹)				مقادیر ایزوتوپ‌های سولفات Sulfate isotopes values		V (ml)	SIc
	EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	TDS (mg/l)	pH	Eh (mv)	Ca ²⁺	Na ⁺	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	$\delta^{34}\text{S}$ (‰VCDT)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰VSMOW)		
سراب قره‌بلاغ Gharehbolag	528	259	6.7	30.7	81.6	5.2	33.2	6.5	14.3	10.2	300	-0.2
سرابگرم Sarabgarm	449	220	7.2	16.1	58.3	3.0	17.9	3.4	15.5	10.2	558	-0.3
چشمه جلالوند Jalalvand	641	314	7.2	17.2	96.7	10.4	38.5	16.5	16.2	7.4	259	0.0
چشمه پیرغیب Pyrgheib	702	344	7.2	-12.0	109.5	20.0	72.8	20.3	14.0	5.8	137	0.2
چشمه گنداب Gandab	1546	758	6.9	-441.0	163.5	64.5	339.6	87.3	31.8	10.3	29	0.1
چشمه چنارپیران* Chenarpiran*	335	164	7.3	219.0	58.0	1.4	13.1	2.7	12.1	9.8	763	-0.4
چشمه گلدره* *Gel va darre	459	225	7.2	897.0	72.9	4.2	21.7	7.4	9.5	8.5	460	-0.1
ورودی تونل* *Tunnel inlet	246	123	9.4	449.0	29.8	3.9	30.4	4.8	16.7	10.5	328	-0.9
خروجی تونل* *Tunnel outle	1884	924	7.7	409.0	286.0	50.6	950.1	41.4	21.6	13.1	10	0.0
چاه تپه‌رش* Tapehrash *	525	257	6.3	361.0	33.6	9.1	49.1	13.5	15.3	8.7	203	-0.9
رود الوند Sarpol River (سرپل ذهاب)	524	275	7.5	31.8	78.0	4.9	39.9	5.9	14.8	10.0	250	-0.2
تونل ازگله Ezgeleh Tunnel	2316	1133	7.8	na	362.1	72.2	124.6	92.3	na	na	80	na
چاه پنج ستون Panj sotoun	711	348	7.2	-314.0	79.9	33.2	44.1	30.6	na	na	226	-0.1

(میانگین استاندارد آب اقیانوس وینا) بوده و دقت اندازه‌گیری برای ایزوتوپ‌های گوگرد و اکسیژن ۰/۳ پرمیل می‌باشد.

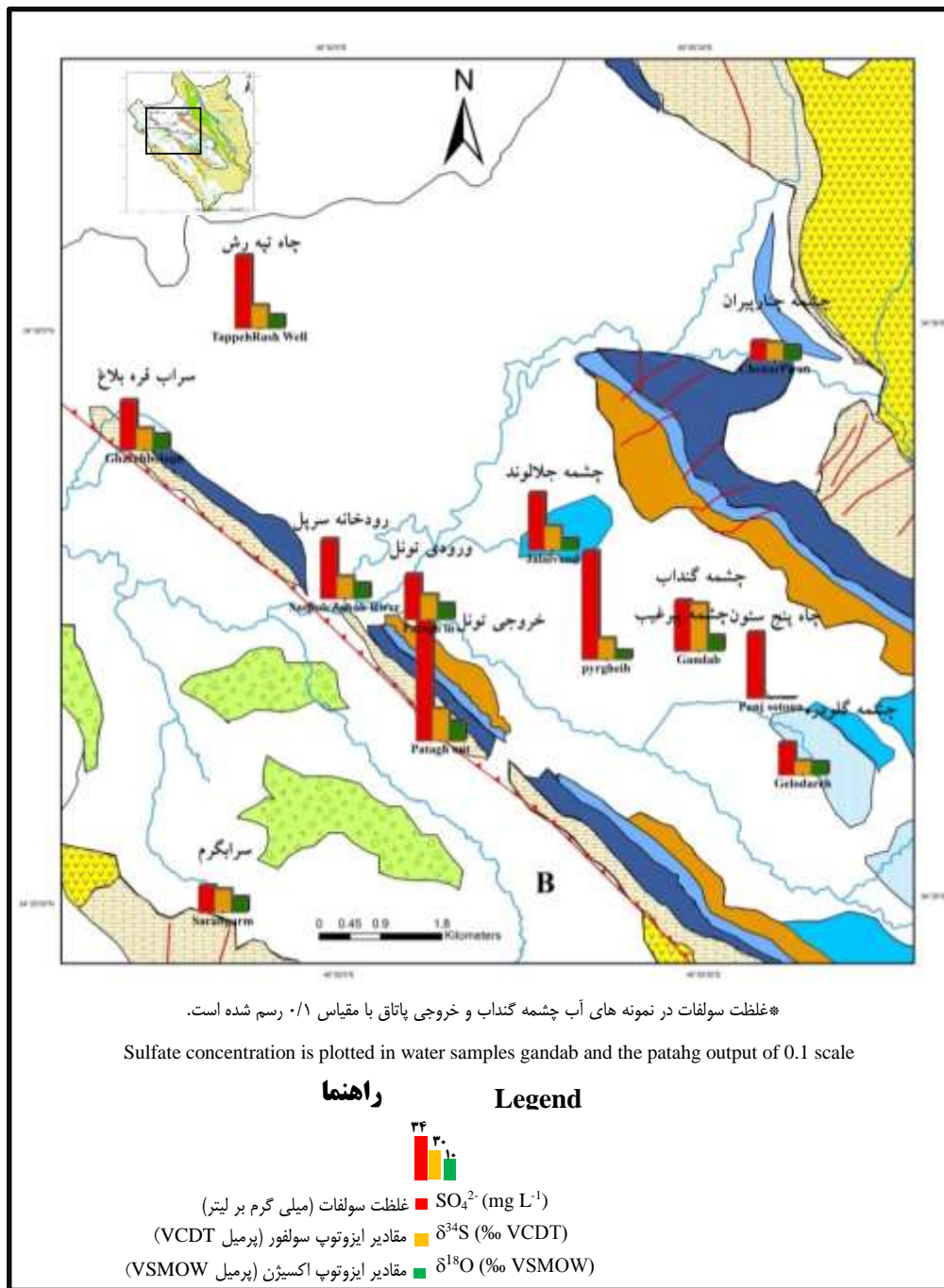
نتایج و بحث

نتایج حاصل از اندازه‌گیری پارامترهای صحرایی، غلظت سولفات و مقادیر ایزوتوپی سولفات در منابع آبی مختلف منطقه مورد مطالعه در جدول ۱ ارائه شده است.

$$\delta^{34}\text{S} = \left(\frac{R_{\text{sample}} - R_{\text{std}}}{R_{\text{std}}} \right) \times 10^3 \quad \text{رابطه (۲)}$$

در این رابطه: R_{std} و R_{sample} ، بیانگر نسبت فراوانی ایزوتوپ‌های سنگین به سبک ($^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$) به ترتیب در استاندارد (VCDT) و نمونه آب می‌باشد، و $\delta^{34}\text{S}$ مقدار ایزوتوپ سولفور برحسب واحد پرمیل^۱ (‰) می‌باشد. لازم به ذکر است مرجع اندازه‌گیری برای ایزوتوپ سولفور و ایزوتوپ اکسیژن به ترتیب $^2\text{VCDT}$ و $^3\text{VSMOW}$

- 1- Permil
- 2- Vienna-Canyon Diablo Troilite meteorite
- 3- Vienna Standard Mean Ocean Water



شکل ۲- غلظت سولفات و مقادیر ایزوتوپهای (δ¹⁸O و δ³⁴S) در نمونه های آب
 Figure 2- Sulfate concentrations and its isotope (δ³⁴S and δ¹⁸O) values in water sources

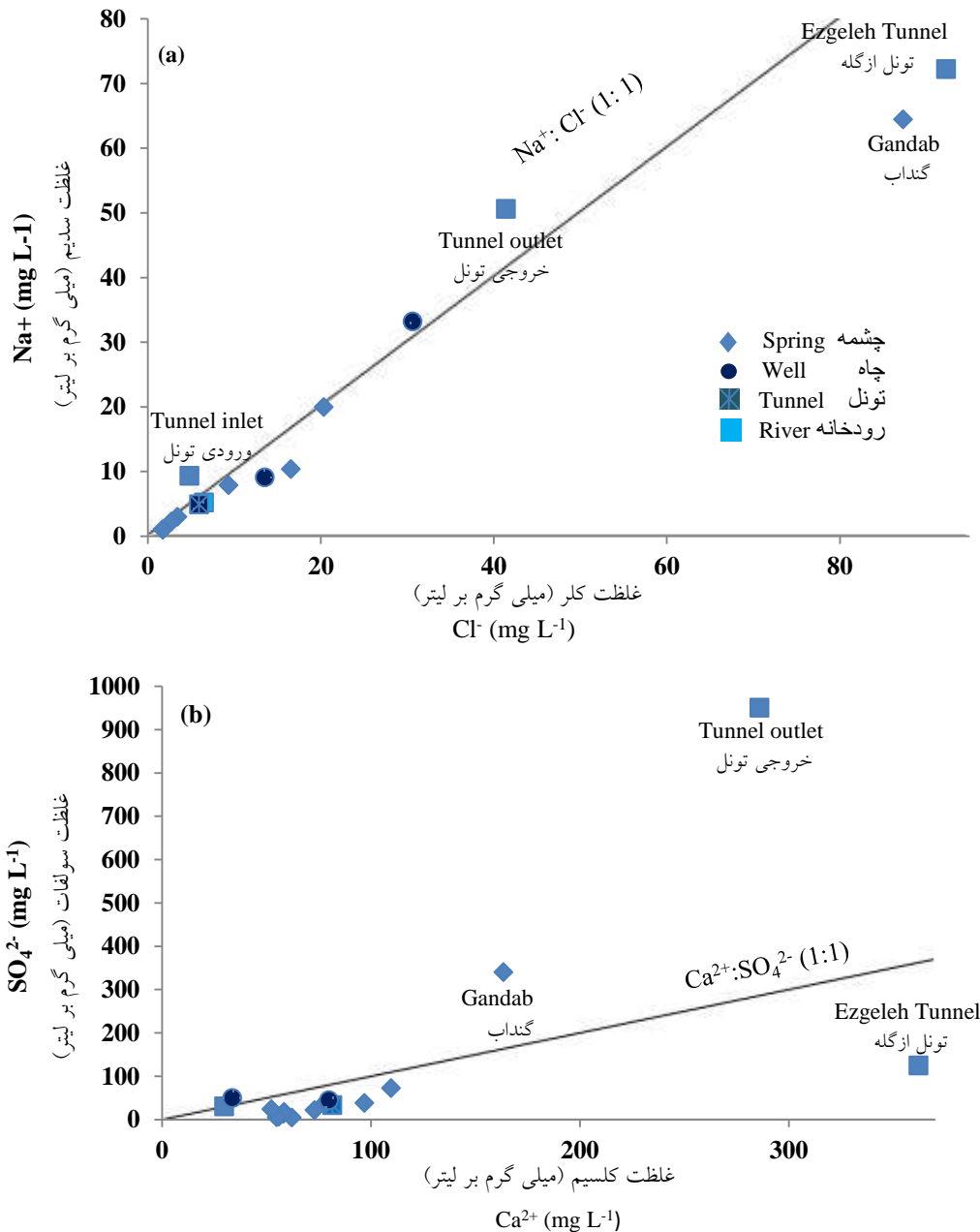
در طول دشت قلعه شاهین و در امتداد تاقدیس دانه خشک به سمت خروجی دشت در آبخوان آبرفتی دشت موجب ورود مقادیر سولفات بیشتری به منابع آب سازند کارستی آسماری از طریق گسل های عرضی شده است. که افزایش غلظت سولفات در چشمه سراب قره بلاغ نسبت به چشمه سرابگرم که در ابتدای دشت قلعه شاهین

تعیین منشأ سولفات آب های زیرزمینی بر اساس تغییر غلظت یونها

به دلیل این که سازند گچساران سنگ کف آبخوان آبرفتی دشت قلعه شاهین (شکل ۱) را تشکیل می دهد، انحلال ژپس در تکامل هیدروشیمیایی آبخوان آبرفتی این دشت نقش مؤثر دارد. حرکت آب

افزوده می‌شود. بیشترین مقدار یون سولفات در چشمه گنداب نمود می‌یابد. این مطلب نشان‌دهنده ارتباط با مخزن حاوی مواد هیدروکربنی در سازند ایلام احتمالاً از طریق شکستگی‌ها و گسل‌ها در محل چشمه گنداب می‌باشد.

قرار دارد این فرضیه را ثابت می‌کند (شکل ۳). در دشت بشیوه چشمه گلدره که از سازند ایلام تخلیه می‌شود، دارای کمترین مقدار سولفات است و آب آن به دلیل ساخت حمام در بالادست کمی آلوده شده است. در دشت بشیوه نیز در جهت جریان آب‌های زیرزمینی به طرف شمال غرب بر میزان سولفات در چشمه‌های گنداب، پیرغیب و جلالوند



شکل ۳- موقعیت نمونه‌های آب منطقه (a) بر روی نمودار غلظت سدیم در برابر غلظت کلر، (b) بر روی نمودار غلظت سولفات در مقابل غلظت کلسیم
Figure 3- Water sample positions on (a) Na⁺ vs. Cl⁻ diagram, (b) SO₄²⁻ vs. Ca²⁺ diagram

باکتریایی سولفات دارای مقادیر ایزوتوپی غنی‌تر است. به دلیل آلودگی ناشی از تأثیر فاضلاب حمام ساخته شده در بالادست، چشمه گل‌ودره دارای مقدار ایزوتوپی سولفور ($\delta^{34}\text{S}$) تهی‌تر بوده (۹/۵ پرمیل VCDT) و فقط این نمونه به همراه نمونه آب چنارپیران در محدوده آلودگی در شکل ۴- ب قرار می‌گیرد. به‌طور کلی مواد شوینده دارای مقدار $\delta^{34}\text{S}$ در حدود ۱ پرمیل (۱٪ VCDT)، اما مقدار $\delta^{34}\text{S}$ سولفات ناشی از لیتولوژی غنی‌تر از ۱۱ پرمیل (۱٪ VCDT) می‌باشد (۱۲).

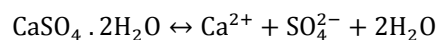
با پیاده کردن نمونه‌های آب بر روی نمودار $\delta^{34}\text{S}$ در مقابل غلظت سولفات نیز می‌توان منشأ سولفات آب‌های زیرزمینی را تشخیص داد (شکل ۵- الف). به‌جز نمونه آب چشمه گنداب منشأ سولفات آب سایر منابع آبی تقریباً یکسان است. البته فرآیندهای مختلف سبب پراکندگی موقعیت نمونه‌ها در سطح نمودار شده است. به دلیل آلودگی، چشمه‌های گل‌ودره و چنارپیران مقدار ایزوتوپی گوگرد تهی-تری را نشان می‌دهند (به ترتیب ۹/۵ و ۱۲/۱، ٪ VCDT). نمونه آب خروجی تونل دارای مقدار ایزوتوپ سولفور نزدیک به سایر منابع آب می‌باشد، اما به دلیل خروج آب از سازند گچساران، غلظت سولفات در آن بسیار بالا است. آب چشمه گنداب به دلیل ارتباط با مخازن هیدروکربنی و وقوع پدیده احیای باکتریایی سولفات دارای مقدار ایزوتوپ سولفور بسیار غنی‌تری نسبت به بقیه منابع آب می‌باشد (حدود ۳۱/۹، ٪ VCDT). با پیاده نمودن نمونه‌های آب بر روی نمودار مقدار $\delta^{34}\text{S}$ نسبت به معکوس غلظت سولفات ($1/\text{SO}_4^{2-}$) می‌توان مقدار $\delta^{34}\text{S}$ را در منبع اولیه به دست آورد (شکل ۵- ب). به این صورت که با عبور دادن بهترین خط نسبت به داده‌ها، میزان عرض از مبدأ به‌عنوان مقدار $\delta^{34}\text{S}$ منبع اولیه به دست می‌آید (۱۸). شکل ۵- ب، نشان می‌دهد که در منطقه مطالعاتی مقدار اولیه ایزوتوپ سولفات ($\delta^{34}\text{S}$) حدود ۲۲ پرمیل (٪ VCDT) بوده است که نشان از منشأ زمین‌شناسی سولفات می‌باشد.

بررسی شرایط اکسیداسیون - احیا منابع آبی در منطقه مورد مطالعه

واکنش‌های اکسایش - احیاء واکنش‌های شیمیایی هستند که حین انجام آن‌ها، تبادل الکترون انجام می‌شود. در محیط‌های طبیعی عامل اکسند اصلی اکسیژن جو و عامل کاهنده اصلی کربن آلی است (۲۱). با کاهش میزان اکسیژن محیط به دلایل عدم ارتباط با جو و یا مصرف آن توسط ماده آلی، پتانسیل ری‌داکس (Eh) محیط کاهش یافته و واکنش‌های اکسایش - احیا به‌صورت توالی ذکر شده در پیش می‌رود (۸). بدین صورت که با مصرف هر عامل اکسند شرایط محیطی به سمت پایین و با مصرف هر عامل کاهنده شرایط محیطی به سمت بالای توالی پیش خواهد رفت (شکل ۶).

در صورت ارتباط مواد هیدروکربنی با شورابه‌های نفتی در آبخوان بایستی مقدار $\text{Na} < \text{Cl}$ و همچنین مقدار کل مواد جامد محلول آب (TDS) بیشتر از 500 mg L^{-1} باشد (۱۴). موقعیت نمونه آب گنداب و تونل از گله (موقعیت آن خارج از محدوده مورد مطالعه می‌باشد، (۳) نشان‌دهنده‌ی این مطلب است (شکل ۳- الف). غلظت سولفات در خروجی تونل نسبت به سایر منابع آبی بسیار بالاست (۹۵۰ میلی‌گرم بر لیتر) که به دلیل خروج آب از سازند گچساران می‌باشد. مقدار نسبت Na/Cl در نمونه‌های ورودی و خروجی تونل پاتاق نشان‌دهنده‌ی انحلال کانی‌های تبخیری و تبادل یونی است. کمترین میزان غلظت سولفات مربوط به چشمه چنارپیران است چون این چشمه در نواحی مرتفع قرار دارد و از سازند آسماری تخلیه می‌شود و دارای کیفیت خوبی می‌باشد، از طرفی نتایج ایزوتوپی نشان از آلودگی در این چشمه را می‌دهد و منشأ ثانویه‌ای از سولفات می‌تواند دخیل باشد (شکل ۲).

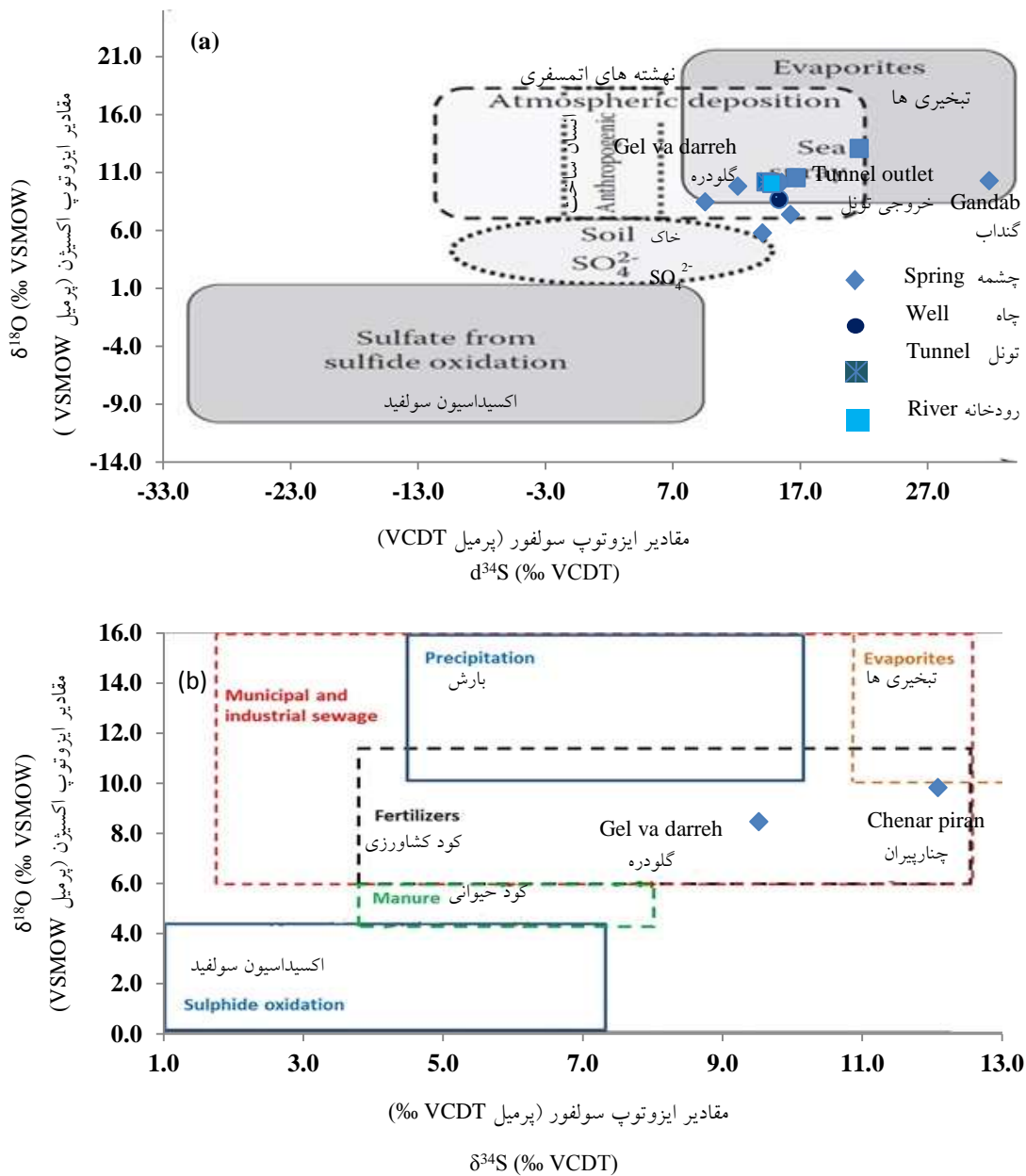
در صورتی که سولفات منشأ لیتولوژیک داشته باشد و از انحلال ژئیس در سازندهای تبخیری منشأ گیرد، بایستی نسبت $\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$ برابر ۱:۱ باشد. چراکه با انحلال یک مول ژئیس یک مول Ca^{2+} و یک مول سولفات تولید می‌شود (رابطه ۳).



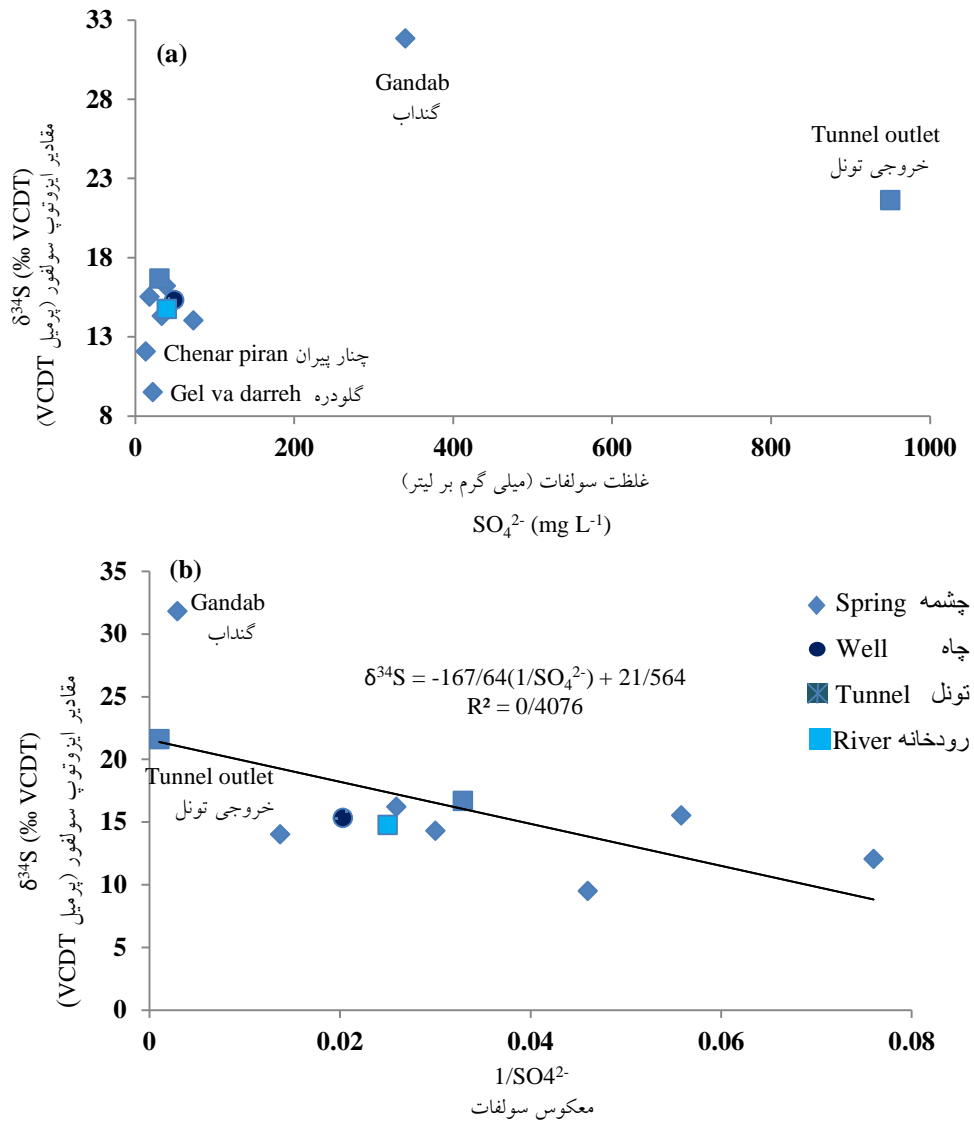
اما در بسیاری از نمونه‌ها (به‌جز نمونه‌های گنداب و خروجی تونل پاتاق) یک منبع اضافی برای کلسیم وجود دارد که با توجه به زمین‌شناسی منطقه، کلسیم می‌تواند علاوه بر انحلال تبخیری‌ها (ژئیس)، از انحلال کلسیت یا دولومیت (سازندهای آهکی) منطقه نیز تأمین شود (شکل ۳- ب). همان‌گونه که قبلاً اشاره شد آب چشمه گنداب و خروجی تونل پاتاق دارای میزان سولفات بسیار بالایی است، به‌طوری‌که فرآیندهای رسوب کلسیت و خروج Ca^{2+} از محیط با توجه به شاخص اشباع کلسیت (به ترتیب در آب خروجی تونل پاتاق و چشمه گنداب برابر با صفر و ۰/۱) و احیای باکتریایی سولفات (که متعاقباً بحث شده است) نتوانسته‌اند سبب کاهش غلظت سولفات گردد.

تعیین منشأ سولفات آب‌های زیرزمینی بر اساس تغییرات مقادیر ایزوتوپی ($\delta^{18}\text{O}$ و $\delta^{34}\text{S}$)

در نمونه‌های اندازه‌گیری شده در منطقه مورد مطالعه، مقدار $\delta^{34}\text{S}$ بین ۹/۵ تا ۳۱/۸ پرمیل (٪ VCDT) و مقدار $\delta^{18}\text{O}$ بین ۵/۸ تا ۱۳/۱ پرمیل (٪ VSMOW) تغییر می‌کند (جدول ۱). موقعیت نمونه‌ها بر روی نمودار $\delta^{18}\text{O}$ vs. $\delta^{34}\text{S}$ (شکل ۴- ب) و مقادیر ایزوتوپی اندازه‌گیری شده نشان‌دهنده‌ی منشأ تبخیری‌ها و همچنین اتمسفری سولفات در آب می‌باشد. چشمه گنداب به دلیل احیای



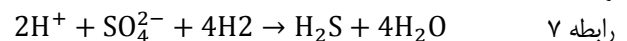
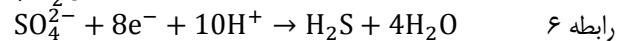
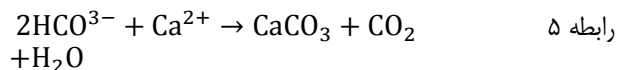
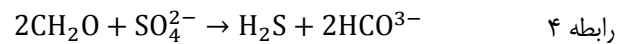
شکل ۴- موقعیت نمونه‌های آب منطقه بر روی نمودار $\delta^{18}\text{O}$ در مقابل $\delta^{34}\text{S}$ (a)، تغییر یافته از (۱) و (b)، تغییر یافته از (۱۲)
 Figure 4- Water sample positions on $\delta^{18}\text{O}$ vs. $\delta^{34}\text{S}$ diagram, modified (a) from (1), (b) from (12)



شکل ۵- موقعیت نمونه‌ها بر روی نمودار $\delta^{34}\text{S}$ در مقابل (a) غلظت سولفات و (b) در مقابل معکوس غلظت سولفات (۱۸)

Figure 5- Water sample positions on $\delta^{34}\text{S}$ vs. (a) sulfate concentration, (b) reverse sulfate concentration diagram (18)

و $\delta^{18}\text{O}$) در سولفات باقی‌مانده، در آب می‌شود که توسط گروهی از باکتری‌ها (باکتری‌های کاهش‌دهنده‌ی سولفات) انجام می‌شود. در حین واکنش‌های احیای سولفات هیدروژن مصرف شده و بی‌کربنات تولید می‌شود و در نتیجه pH آب بالا می‌رود (۸). که در نهایت سبب رسوب کلسیت می‌شود، رابطه ۴ و ۵ (۶). علی‌رغم کاهش غلظت در اثر فعالیت‌های باکتریایی در چشمه گنداب به دلیل منبع هیدروکربنی و حجم زیاد ورود سولفات به آب این چشمه، غلظت آن بالاتر از غلظت سولفات در دیگر منابع آبی است. در منطقه مورد مطالعه در



در منطقه مورد مطالعه تمامی نمونه‌های آب در حالت احیا قرار دارند (شکل ۷- a). احیای سولفات به شرح زیر می‌باشد.

در طی یکی از این واکنش‌های ۴ تا ۷ که شامل انتقال الکترون، اکسیداسیون H_2 یا مواد آلی، تولید گاز H_2S ، همراه با کاهش غلظت سولفات و غنی‌شدگی ایزوتوپ‌های سولفات ($\delta^{34}\text{S}$)

ایزوتوپ‌های سولفات در منابع آبی منطقه سرپل ذهاب است. هرچند که عوامل انسانی و هیدروکربنی به صورت محلی سبب تغییر در غلظت و ایزوتوپ‌های سولفات شده‌اند اما تأثیر لیتولوژی به صورت کلی در غلظت و ایزوتوپ‌های سولفات آب‌های منطقه بیشتر است. لیتولوژی منطقه که اغلب آهکی و تبخیری می‌باشد، به دلیل حلالیت بالای این مواد در آب توانسته‌اند تأثیر قابل توجهی بر ایزوتوپ‌های سولفات در منابع آبی نیز داشته باشند. انحلال سازند تبخیری گچساران سبب کاهش چشمگیر کیفیت آب‌های زیرزمینی، به ویژه در حوالی خروجی تونل پاتاوق شده است. در چشمه گلودره اختلاط منابع سولفات تبخیری - اتمسفری با فعالیت‌های انسانی سبب آلودگی این چشمه و تهی شدگی ایزوتوپی سولفات آن شده است. اما در چشمه گنداب فرآیندهای پیچیده‌تری در حال وقوع است، ارتباط سنگ‌بستر این چشمه با مواد هیدروکربنی سبب نشت مواد آلی به بالا و فراهم شدن شرایط احیایی و وقوع کاهش سولفات در آب این چشمه شده است.

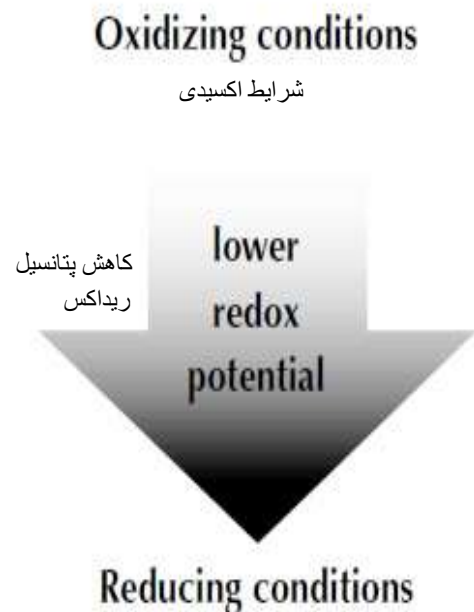
چشمه گنداب بوی گاز سولفید هیدروژن (H_2S) به شدت احساس می‌شود. همان‌طور که اشاره گردید نتیجه احیای باکتریایی سولفات است. موقعیت چشمه‌ها بر اساس مقادیر pH و Eh اندازه‌گیری شده در صحرا بر روی نمودار Eh vs. pH (شکل ۷- b) نشان می‌دهد که چشمه گنداب و چاه پنج ستون (نزدیک به چشمه گنداب) در محدوده سولفید هیدروژن (H_2S) قرار می‌گیرند. این موضوع نشان‌دهنده تولید گاز H_2S و شرایط احیای سولفات توسط باکتری‌ها در آب چشمه گنداب می‌باشد.

با استفاده از مقادیر ایزوتوپ‌های سولفات نیز می‌توان به وقوع کاهش سولفات پی برد، بدین صورت که اگر نسبت ایزوتوپ‌های $\delta^{34}S$ به $\delta^{18}O$ سولفات در منابع آبی بین ۲/۴ تا ۴ باشد، نشان‌دهنده انجام فرآیند احیا سولفات است (۱۹). در چشمه گنداب این نسبت برابر با ۳/۱ می‌باشد که تأییدکننده شرایط احیایی آب چشمه می‌باشد.

نتیجه‌گیری

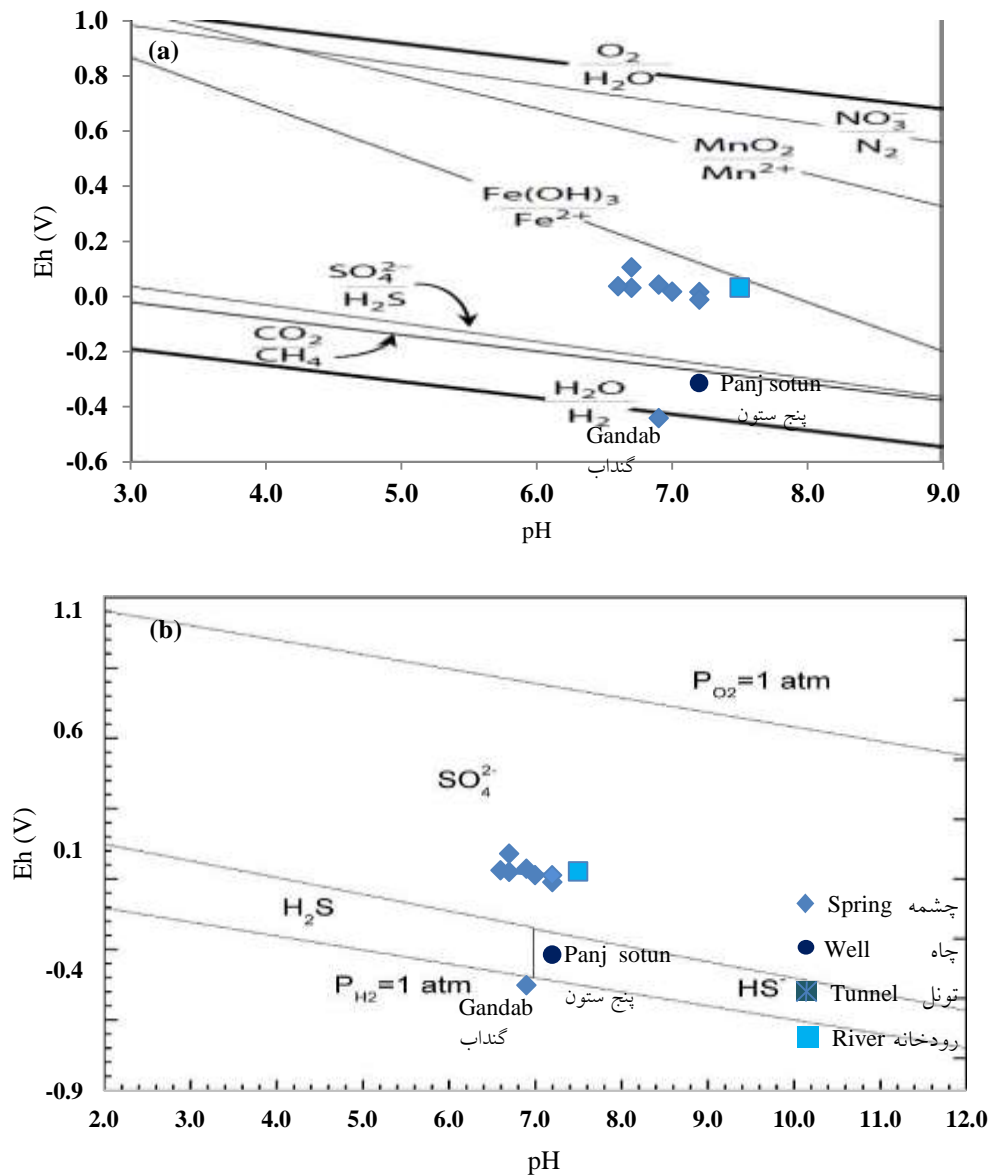
نتایج این تحقیق نشان‌دهنده تأثیر عوامل زمین‌شناسی، اتمسفری، انسانی و همچنین تأثیر مواد هیدروکربنی بر غلظت و

Couple زوج های یونی	n تعداد الکترون	Eh پتانسیل ریداکس
O_2/H_2O	2	0.81
NO_3^-/N_2	5	0.71
MnO_2/Mn^{2+}	2	0.58
$Fe(OH)_3/Fe^{2+}$	1	0.17
SO_4^{2-}/H_2S	8	-0.22
CO_2/CH_4	8	-0.24
H_2O/H_2	1	-0.41
CO_2/CH_2O	4	-0.48



شکل ۶- زوج‌های اکسیداسیون - احیا در آب‌های زیرزمینی (۸)

Figure 6- Major redox couples in groundwater (8)



شکل ۷- (a) شرایط اکسیداسیون- احیا منابع آبی و زوج‌های ریداکس بر روی نمودار Eh- pH و (b) موقعیت نمونه‌های آب منابع آبی بر روی نمودار Eh- pH اجزای سولفات، تغییر یافته از (۹)

Figure 7- (a) Oxidation-reduction conditions of water resources and redox couples on Eh vs. pH diagram, and (b) water sample positions on Sulfate components Eh vs. pH diagram, modified from (9)

منابع

1. Aelion C.M., Höhener P., Hunkeler D., and Aravena R. 2010. Environmental Isotopes in Biodegradation and Bioremediation. CRC Press.
2. Appelo C.A.J., and Postma D. 2005. Geochemistry, groundwater and pollution, Leiden, The Netherlands: A A Balkema Publishers.
3. Arbabi M., Rafiei B., Bayati M., and Malekiran M. 2011. Determination of sulfuric acid (H₂SO₄) and dissolution wallrocks in Nosoud water supply tunnel (Ezgeleh, NW Kermanshah). 30th Earth Science Conference. (In Persian)
4. Berner R.A. 1971. Bacterial processes affecting the precipitation of calcium carbonate in sediment, In: Carbonate Cements, O. P. Bricker. The Johns Hopkins Press, Baltimore.
5. Bottrell S.H., Tellam J., Barlett R., and Hughes A. 2008. Isotopic composition of sulfate as tracer of natural and

- anthropogenic influences on groundwater geochemistry in an urban sandstone aquifer, Birmingham, UK. *Applied Geochemistry* 23: 2381–2394.
6. Brunner B., Bernasconi S.M., Kleikemper J., and Schroth H. 2005. A model for oxygen and sulfur isotope fractionation in sulfate during bacterial sulfate reduction processes. *Geochimica Cosmochimica Acta* 69: 4773–85.
 7. Canfield D.E., Olesen C.A., and Cox R.P. 2006. Temperature and its control of isotope fractionation by a sulfate-reducing bacterium. *Geochimica Cosmochimica Acta* 70: 548–61.
 8. Clark I.D. 2015. *Groundwater Geochemistry and Isotopes*. CRC Press.
 9. Drever J.J. 1997. *The Geochemistry of Natural Waters*. 3rd ed. Prentice-Hall.
 10. Detmers J., Bruchert V., Habicht K.S., and Kuever J. 2001. Diversity of sulfur isotope fractionations by sulfate-reducing prokaryotes. *Applied Environmental Microbiology* 67: 888–94.
 11. Fritz P., and Drimmie R.J. 1991. Ground water. In *Stable isotope: Natural and anthropogenic sulphur in the environment*, SCOPE 43 (eds.). H. R. Krouse and V. A. Grinenko 228–41. Chichester: Wiley.
 12. Jakobczyk-Karpierz S., Sitek S., Jakobsen R., and Kowalczyk A. 2017. Geochemical and isotopic study to determine sources and processes affecting nitrate and sulphate in groundwater influenced by intensive human activity - carbonate aquifer Gliwice (southern Poland). *Applied Geochemistry* 6: 168-181.
 13. Hitchon B., and Krouse H.R. 1972. Hydrogeochemistry of the surface waters of the Mackenzie River drainage basin, Canada - III. Stable isotopes of oxygen, carbon and sulphur. *Geochimica Cosmochimica Acta* 36: 1337–1357.
 14. Saberi Nasr A., Dashti Barmaki M., and Mahmoudi N. 2014-1995. *Water quality data analysis and interpretation* (Translated in Persian).
 15. Knoeller K., Trettin R., and Strauch G. 2005. Sulphur cycling in the drinking water catchment area of Torgau-Mockritz (Germany): Insights from hydrochemical and stable isotope investigations. *Hydrological Processes* 19: 3445–65.
 16. Krouse H.R., and Mayer B. 2000. Sulphur and oxygen isotopes in sulphate, in: P. G. Cook & A. L. Herczeg (ed.). *Tracers in subsurface In Environmental hydrology*, p.195–231. Boston: Kluwer.
 17. Man K., Zhenmin M., and Xiujin X. 2014. Research on the Mechanism of Sulfate Pollution of Groundwater in Jiaozuo Area. *Applied Mechanics and Materials* 665: 436-439.
 18. Miao Z., Carroll K., and Brusseau M. 2013. Characterization and quantification of groundwater sulfate sources at a mining site in an arid climate: The Monument Valley site in Arizona, USA. *Hydrology* 504: 207–215.
 19. Mizutani Y., and Rafter T.A. 1973. Isotopic behaviour of sulfate oxygen in the bacterial reduction of sulfate. *Geochem* 6: 183-191.
 20. Mohammadzadeh H., and Aravena R. 2015. Investigating the Origin and Interaction between Karstic and Alluvial Aquifers in NW of Zagros Mountain Range, Iran, Using Isotopic and Geochemical Tools. *Procedia Earth and Planetary Science* 13: 256–260.
 21. Mor F., Modaberi S., and Forghani Tehrani G. 2011. *Principles of Environmental Geochemistry*. (Translated in Persian)
 22. Pearson F.J., and Rightmire C.T. 1980. Sulphur and oxygen isotopes in aqueous sulphur compounds, In: *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*. Vol. I, eds. P. Fritz and J.-c. Fontes, Pp.227-258. Elsevier, Amsterdam.
 23. Reuss J.O., and Johnson D.W. 1986. *Acid deposition and the acidification of soils and water*, Ecological Studies. Springer Verlag, New York.
 24. Rightmire C.T., Pearson F.J., Back W., Rye R.O., and Hanshaw B.B. 1974. Distribution of sulfur isotopes of sulfates in ground waters from the principal artesian aquifer of Florida and the Edwards aquifer of Texas, United States of America. In *Proceedings of an symposium on isotope techniques in ground water hydrology*. ed. IAEA, 191–207 Vienna.
 25. Schiff S.L., Spoelstra J., Semkin R.G., and Jeffries D.S. 2005. Drought induced pulses of SO_4^{2-} from a Canadian shield wetland: Use of $\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{18}\text{O}$ in SO_4^{2-} to determine sources of sulfate. *Applied Geochemistry* 20: 691–700.
 26. Torres-Martínez J.A., Mora A., Knappett P.S.K., Ornelas-Soto N., and Mahlkech J. 2020. Tracking nitrate and sulfate sources in groundwater of an urbanized valley using a multi-tracer approach combined with a Bayesian isotope mixing model. *Water Research*.
 27. Wang H., and Zhang Q. 2019. Research Advances in Identifying Sulfate Contamination Sources of Water Environment by Using Stable Isotopes. *International Journal of Environmental Research and Public Health*.



Investigating the Source and Factors Affecting Sulfate Concentration and Isotopic ($\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{18}\text{O}$) Variations in Water Resources of Sarpol-e Zahab Region

H. Mohammadzadeh^{1,2*} - M. Bonyabadi³ - F. Jangjoo⁴

Received: 08-06-2021

Accepted: 16-10-2021

Introduction: Sulfate is one of the important groundwater pollutant sources in many parts of the world and it can enter into groundwater from various sources, such as lithology (dissolution of evaporative and pyrite oxidation), atmosphere (sea water spray), industrial (combustion of fossil fuels, sulfide- minerals production, and agricultural fertilizers), and etc. Identifying sources of soluble sulfate in water sources is important. The sulfate in groundwater can be investigated using isotope and geochemistry techniques. Using isotope (^{34}S and ^{18}O) and hydro geochemical techniques, it can be possible to find out: sulfate origins and the effective processes/reactions on sulfate concentrations and hydrogen sulfide gas (H_2S) production. In this paper, for the first time, the sulfate source in groundwater of Sarpol Zahab and the parameters affecting sulfate concentration and its isotopic compositions ($\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{18}\text{O}$) in groundwater were studied. Sarpol-e Zahab is located in the catchment area of Alvand river in the west of Kermanshah province, west of Iran. The formations of the region, based on age from old to new, include the Ilam, Gurpi, Amiran, Telezang, Pabdeh, Asmari, Gachsaran, Aghajari, Bakhtiari and Quaternary alluvium formations. Asmari formation and Quaternary alluvial sediments form the largest area of the region. Gachsaran formation contains evaporative materials which is reducing the quality of groundwater in the region. Ilam formation is effective in providing the organic matter required for the bacterial sulfate reduction process.

Materials and Methods: 13 water samples were taken from the water resources (wells, springs and river) of Sarpol-e Zahab region in two steps (December 2014 and September 2015). Measuring field parameters (T, pH, Eh, Ec, and TDS) and sampling of water resources were performed according to the instructions of Groundwater and Geothermal Research Center (GRC), Ferdowsi University of Mashhad. Field parameters were measured by VWR Handheld Multi parameter Research meter at the location of each water source. The concentration of cations and the anions were determined by the devices inductively coupled plasma elemental analyzer (ICP-EA) and ion chromatography (IC), respectively. Chemical and isotopic analyses of all water samples were performed in Ottawa university geochemistry laboratory and Waterloo university isotope laboratory, respectively. The measurement reference for isotopic sulfate and oxygen were VCDT and VSMOW, respectively, and the value isotopic are expressed as permil (‰).

Results and Discussion: The sulfate concentrations in different water resources of the region varied from 5 to 950 mg L, however, it is very high in Gandab spring' water, due to the association with hydrocarbons, and in Patagh Tunnel water, due to discharging of water from Gachsaran Formation (339.6 mg L and 950.1mg L, respectively). Chenarpiran spring has the lowest sulfate concentration because it is located in highlands and is discharged from Asmari formation with good water quality. The amount of $\delta^{18}\text{O}$ varied between 5.8 to 13.1 VCDT ‰ and the amount of $\delta^{34}\text{S}$ ranges from 9.5 to 31.8 VSMOW ‰. In Gandab spring' water, due to sulfate reduction by microorganisms, in addition to the unpleasant smell of sulfide hydrogen (H_2S), the $\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values were enriched than the isotopic composition of other water sources (about 31.8 ‰ and 10.3 ‰, respectively). In other hand, the Gel va Darreh spring's water, due to the effect of upstream bath waste water (soap and detergent with a value of about 1 ‰ for $\delta^{34}\text{S}$), indicated depleted isotope values.

Conclusion: The concentration and isotopic composition of sulfate in the water resources of the Sarpol-e Zahab region are affected by the geological, atmospheric, human and hydrocarbon materials. The impact of

1, 3 and 4- Professor and Former M.Sc. Students, Department of Geology, Faculty of Science, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran, respectively.

2- Head of Groundwater and Geothermal Reearsh Center (GRC), Water and Environment Research Institute, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran

(*- Corresponding Author Email: mohammadzadeh@um.ac.ir)

DOI: 10.22067/JSW.2021.70540.1056

human and hydrocarbon factors on the concentration and isotopes of sulfate is local, however, the lithology effects are on all water resources of the region. Since, Gachsaran formation forms the alluvial aquifer bedrock of Ghaleshahin plain, the dissolution of gypsum has an effective role in the hydro chemical evolution of the alluvial aquifer of this plain. The lithology of the area is often limestone and evaporation. Due to the high solubility of these materials in water, they have been able to have a significant effect on sulfate isotopic in water sources. The amount of measured isotopic values indicated that the origin of evaporators and atmospheric sulfate is in water. The dissolution of the evaporation formation has reduced the water quality. The association of bedrock in the Gandab spring has led to have a reduction environment and the occurrence of sulfate reduction and production of hydrogen sulfide gas (H_2S). The human activities (by making bath upstream) caused oxidizing conditions, isotopic depletion and contamination of the Glodarreh spring.

Keywords: Groundwater, Isotope Techniques, Sarepole Zahab, Sulfate