

## بررسی هیدروشیمی و فرایندهای مؤثر بر کیفیت آبخوان محدوده پالایشگاه شیراز

امیرحسین خدادادیان<sup>۱</sup>، مرتضی مظفری<sup>۲\*</sup>، حمیدرضا حیدری<sup>۳</sup> و نعیمه مکارم<sup>۴</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی‌ارشد هیدروژئولوژی، دانشکده زمین‌شناسی، دانشکده‌گان علوم، دانشگاه تهران، تهران، ایران

۲- دانشیار دانشکده زمین‌شناسی، دانشکده‌گان علوم، دانشگاه تهران، تهران، ایران

۳- دکترای هیدروژئولوژی، شرکت سهامی آب منطقه‌ای استان فارس، شیراز، ایران

۴- دانش‌آموخته کارشناسی‌ارشد هیدروژئولوژی، دانشکده زمین‌شناسی، دانشکده‌گان علوم، دانشگاه تهران، تهران، ایران

نویسنده مسئول: mmozafari@ut.ac.ir \*

نوع مقاله: کاربردی

پذیرش: ۱۴۰۳/۷/۱۶

دریافت: ۱۴۰۳/۵/۲۷

### چکیده

هیدروشیمی علمی است که در آن به مطالعه ترکیب، توزیع و رفتار شیمیایی آب‌های طبیعی پرداخته می‌شود. این علم در مدیریت منابع آب، ارزیابی کیفیت آب و تاثیر تغییرات زیست‌محیطی آن و همچنین تعیین منشأ ترکیبات موجود در منابع آب اهمیت بالایی دارد. پالایشگاه شیراز در سال ۱۳۵۲ در فاصله ۲۰ کیلومتری شمال این شهر ساخته شده است. آبخوان محدوده ساختگاه و اراضی اطراف آن، به‌عنوان بخشی از منابع تأمین آب مصارف صنعتی، کشاورزی و به‌صورت محدود جهت آب شرب مناطق پایین‌دست محسوب می‌شود. در این پژوهش با نمونه‌برداری و آنالیز آب طی دو مرحله (دی‌ماه ۱۴۰۱ و شهریور ۱۴۰۲) به بررسی هیدروشیمیایی و فرایندهای مؤثر بر شیمی آب زیرزمینی منطقه پرداخته شده است. نتایج نشان می‌داد که دمای آب نمونه‌ها بین ۱۹/۱ تا ۲۵ درجه سانتی‌گراد متغیر است، اما مقدار اسیدیته آن‌ها تغییرات زیادی نشان نمی‌دهد و در بازه ۷/۵ تا ۸/۸ می‌باشد. گستره هدایت الکتریکی در نمونه‌های مورد پژوهش بین ۳۲۱/۷ تا ۲۳۴۶ میکروزیمنس بر سانتی‌متر است. بر اساس نمودار پایپر، تیپ غالب نمونه‌های آب شامل دو نوع بی‌کربنات منیزیک-کلسیک و سولفات منیزیک-کلسیک می‌باشد. ضریب پیرسون، همبستگی‌های قوی و مثبت میان کاتیون‌ها و یون کلر و همبستگی‌های منفی بین یون‌های بی‌کربنات و سولفات را نشان می‌دهد. نمودار گیبس تعامل آب و سنگ و نمودارهای نسبت یونی و ترکیبی نیز انحلال کانی‌های کربناته را به‌عنوان مهم‌ترین عامل مؤثر بر شیمی آب منطقه می‌داند. این احتمال وجود دارد که پایین آمدن غلظت سولفات موجود در آب ناشی از فعالیت‌های میکروارگانیزم‌های خاک برای تجزیه آلودگی هیدروکربنی باشد.

واژه‌های کلیدی: پالایشگاه شیراز، هیدروشیمی، نسبت‌های یونی، ضریب همبستگی

### ۱- پیشگفتار

را به خطر بیندازد (اصغری‌مقدم و همکاران، ۱۳۸۷). از این رو بررسی منشأ، تغییرات و ناهنجاری‌های کیفی آب زیرزمینی هر منطقه برای مدیریت و حفاظت از این منابع ارزشمند، اهمیت فراوانی دارد. تأمین پایدار نیازهای آب شرب، کشاورزی و صنعتی به فهم دقیق تکامل شیمیایی آب‌های زیرزمینی وابسته است. این تکامل به عواملی همچون برهم‌کنش آب و سنگ، شیمی تغذیه آب، لیتولوژی سفره آب و زمان ماندگاری آب بستگی دارد. ارزیابی دقیق این فرایندها مستلزم شناخت کانی‌شناسی سنگ‌های اطراف و بررسی واکنش‌های شیمیایی میان آب و مواد معدنی است (آپلو و پستما، ۲۰۰۵). ویژگی‌های هیدروژئوشیمی آب‌های زیرزمینی در آبخوان‌ها نیز تحت تاثیر سازندهای زمین‌شناسی گستره، مشخصات توپوگرافی منطقه، فرایندهای تبخیر و تعرق و دوره‌های خشک‌سالی

آب مهم‌ترین ماده طبیعی است که نقش حیاتی در زندگی بشر و سلامت اکوسیستم‌ها ایفا می‌کند. بررسی کیفیت آب‌های زیرزمینی که منبع اصلی تأمین آب شرب و کشاورزی در بسیاری از مناطق خشک و نیمه‌خشک هستند، از اهمیت بسزایی برخوردار است (شفیعی و همکاران، ۲۰۱۸). کیفیت آب‌های زیرزمینی به‌شدت تحت تاثیر ویژگی‌های زمین‌شناسی، شیمی مواد معدنی موجود در آبخوان‌ها و فرایندهای شیمیایی بین آب و سنگ است (فریز و چری، ۱۹۷۹). فرایندهای مختلفی مانند تبخیر، انحلال کانی‌ها و تبادلات یونی نقش مهمی در تغییرات شیمیایی آب‌های زیرزمینی دارند. همچنین، آلاینده‌های انسان‌زاد نیز می‌تواند منجر به افزایش یون‌ها و ترکیبات مضر در آب شده و بهداشت عمومی و سلامت محیط‌زیست

است که امکان افزایش شستگی و انحلال ماتریس توسط فرایندهای برهم‌کنش آب و سنگ را فراهم می‌کند. سنرا و همکاران (۲۰۱۷) به ارزیابی کیفیت آب رودخانه آکسو ترکیه برای مصرف شرب پرداختند. نتایج نشان داد کیفیت آب در شمال و جنوب حوضه رودخانه در رده ضعیف تا بسیار ضعیف است و اثرات آلاینده‌های نقطه‌ای و پراکنده بر کیفیت آب در این مناطق غالب است. عبیدت و همکاران (۲۰۱۹) هیدروشیمی و کیفیت آب‌های زیرزمینی استان مفرق در اردن را مورد بررسی قرار دادند. برازش نتایج بر روی نمودارهای پایپر و دوروف نشان داد که مواد جامد محلول آب‌های زیرزمینی طیف گسترده‌ای دارد و کلرید غالب‌ترین آنیون گستره است. والی و همکاران (۲۰۲۰) به بررسی کیفیت آب‌های زیرزمینی شمال غربی نیجریه با استفاده از شاخص‌های کیفیت آب پرداختند. طبقه‌بندی آب‌های زیرزمینی بر اساس نمودار چادها صورت گرفت و مشخص شد که تیپ آب بی‌کربنات سدیک است. آنان به کمک تحلیل عاملی<sup>۱</sup> نشان دادند که آبخوان به‌شدت تحت تاثیر هوازدگی سنگ قرار گرفته است. ژانگ و همکاران (۲۰۲۰) به بررسی کیفی آب و فرایندهای مؤثر در تعیین شیمی آب‌های زیرزمینی محبوس و آزاد ناحیه دلینگا در شمال چین پرداخته‌اند. بر اساس این مطالعات مشخص شد تکامل شیمیایی آب‌های زیرزمینی این ناحیه بیشتر تحت تاثیر فرایندهای تبخیر، انحلال سنگ‌های کربناته، هوازدگی سیلیکات‌ها و نیز جاننشینی کاتیونی بوده است. مجموع مواد جامد محلول در آب آبخوان آزاد از ۱۴۶/۵ به ۸۹۵۴ میلی‌گرم بر لیتر در طول مسیر جریان آب زیرزمینی کاهش داشته است. شوکلا و همکاران (۲۰۲۱) تغییرات هیدروشیمی آب‌های زیرزمینی منطقه روستایی رابرلی کشور هند را بررسی کردند و نتیجه گرفتند که آب‌های منطقه کمی قلیایی هستند و در گروه با آلودگی ناچیز قرار می‌گیرند. نتایج نشان می‌داد که فعالیت‌های کشاورزی، استفاده بیش‌ازحد کود و مدیریت نامناسب از فاضلاب خانگی و حیوانی از موارد احتمالی آلودگی آب‌های زیرزمینی منطقه هستند. جین و همکاران (۲۰۲۳) به تجزیه و تحلیل ویژگی‌های شیمی آب دریاچه‌های تبت پرداختند. به این منظور نمونه‌های آب سطحی ۱۲ دریاچه از گستره مورد پژوهش را از جولای تا اگوست ۲۰۲۰ جمع‌آوری کردند و جهت تعیین عوامل کنترل‌کننده

و رطوبت است (مطلق، ۲۰۲۲). پارامترهای هیدروژئولوژیکی مانند نفوذپذیری و سرعت جریان نیز ممکن است در کنترل واکنش‌های آب و سنگ نقش داشته باشد. در نرخ‌های پایین جریان، زمان تماس آب و سنگ افزایش می‌یابد و در نتیجه آب از نظر املاح یا یون‌ها غنی می‌شود (اندرسون، ۱۹۸۸). برای مثال در سنگ‌های آهکی نسبت به سنگ‌های آذرین و دگرگونی، هوازدگی سریع‌تر رخ می‌دهد و آب‌های جریان یافته در سنگ‌های آهکی یا دولومیتی به‌طور رایج دارای کلسیم، منیزیم و بی‌کربنات زیادی هستند. سنگ‌های آذرین و دگرگونی به دلیل حضور کانی کوارتز با حلالیت پایین، کیفیت آب بهتری نسبت به سنگ‌های رسوبی دارد. سولفات نیز می‌تواند از اکسیداسیون پیریت و گچ ایجاد شود (هانسلو، ۱۹۹۵). فرایندهای زمین‌شناسی و شرایط اقلیم گستره (جنس خاک، جهت وزش باد، میزان بارش‌های جوی) بیشتر به صورت محلی سبب آلودگی محیط آب یا خاک می‌شوند. برای نمونه غلظت بالای فلزات سنگین مانند فلوراید، آهن، منگنز، اورانیوم و کروم در منابع آب ممکن است به زمین‌شناسی گستره و نوع کانی‌های موجود در ساختار سنگ‌ها بستگی داشته باشد (ایبای، ۲۰۰۳).

در ارتباط با ارزیابی هیدروشیمی منابع آب زیرزمینی تحقیقات زیادی انجام شده است. راویکومار و همکاران (۲۰۱۷) از نمودارهای پایپر و چادها به ترتیب برای تعیین تغییرات رخساره‌های هیدروشیمیایی و درک تکامل فرایندهای هیدروشیمیایی در حوضه رودخانه وراهی هند بکار بردند. نتایج مقادیر تحلیلی به‌دست‌آمده از نمودارها نشان داد که فلزات قلیایی خاکی (منیزیم و کلسیم) به‌طور چشمگیری بر فلزات قلیایی (سدیم و پتاسیم) و آنیون‌های اسیدی قوی (کلرید و سولفات) بر آنیون‌های اسیدی ضعیف (کربنات و بی‌کربنات) غالب هستند. همچنین ارزیابی رخساره‌های هیدروشیمیایی، سهم فرایند تبادل یونی معکوس را در کنترل ژئوشیمی آب‌های زیرزمینی منطقه برجسته کرد. زیانی و همکاران (۲۰۱۷) به ارزیابی کیفی آب جهت آشامیدن و آبیاری با استفاده از شیمی آب و یون‌های اصلی در منطقه نیمه‌خشک الجزایر پرداختند. بررسی‌ها نشان می‌دهد که منابع بخش مرکزی دارای شوری بالا و در مجاورت سازندهای کربناته (در مرز دشت) شوری کم است. به نظر می‌رسد جریان کم آب زیرزمینی

<sup>1</sup>Factor and clustering analyses

کشاورزی و به‌صورت محدود جهت آب شرب، در گستره و مناطق پایین‌دست بوده است. این امر نشان از اهمیت بررسی کیفی آب زیرزمینی این منطقه دارد. در این پژوهش سعی شده که با نمونه‌برداری از نقاط موجود در شبکه پایش آب زیرزمینی محدوده شرکت پالایش نفت شیراز، به بررسی هیدروشیمیایی آب‌های زیرزمینی در این منطقه پرداخته و ویژگی‌های هیدروشیمیایی، منابع معدنی و فرایندهای مؤثر بر شیمی آب تعیین شود. به بیان دیگر ارزیابی کیفیت آب‌های زیرزمینی و نیز آشکارسازی فرایندهای غالب هیدروژئوشیمیایی آب‌های زیرزمینی، اصلی‌ترین اهداف این مطالعه بوده که نتایج آن برای درک تکامل شیمی آب‌های این منطقه و کمک به مدیریت دقیق‌تر منابع آب‌های زیرزمینی مفید خواهد بود.

## ۲- مواد و روش‌ها

محدوده پالایشگاه نفت شیراز با مساحت ۲/۳ کیلومترمربع در عرض جغرافیایی ۲۹ درجه و ۴۴ دقیقه شمالی و طول جغرافیایی ۵۲ درجه و ۳۹ دقیقه شرقی واقع شده است. میانگین ارتفاع محدوده در حدود ۱۷۰۰ متر از سطح دریا می‌باشد. اقلیم منطقه در کل به صورت گرم و خشک تا نیمه‌خشک است و بارش‌های اصلی در این حوضه از نیمه پاییز تا نیمه بهار اتفاق می‌افتد. بر اساس اطلاعات ایستگاه باران‌سنجی زرقان، میزان میانگین بارش در منطقه ۳۰۷ میلی‌متر، متوسط تبخیر سالانه در منطقه ۲۲۸۰ میلی‌متر و متوسط رطوبت نسبی ۴۳ درصد است. متوسط دمای سالانه در منطقه ۱۶/۵ درجه سانتی‌گراد و به ترتیب، بیشترین و کمترین دما مربوط به ماه‌های تیر و دی می‌باشد (حسینی و همکاران، ۱۴۰۱).

از نظر زمین‌شناسی، محدوده مورد مطالعه بخشی از ناحیه زاگرس چین‌خورده است (شکل ۱). ارتفاعات جنوبی این پالایشگاه از سازندهای آهکی آسماری - جهرم و سروک و ارتفاعات شمالی آن از سازند آهکی ترپور ساخته شده است. بین این دو ارتفاعات، رسوبات آبرفتی دوران چهارم وجود دارد که پایه پالایشگاه را تشکیل داده است. رسوبات کواترنری منطقه پالایشگاه، با میانگین ضخامت ۴۰ متر از ماسه‌سنگ و کنگلومرای فرسوده و سست تشکیل شده‌اند که بسیار ناهمگن بوده و میان لایه‌هایی از مارن در آن‌ها یافت می‌شود (زارع و همکاران، ۱۳۸۹؛ حیدری و همکاران، ۱۳۹۸). در این رسوبات یک آبخوان آبرفتی از نوع آزاد

خواص شیمیایی آب دریاچه و منابع یونی اصلی از روش‌های پایپر، گیبس و نسبت یونی بهره بردند. نتایج نشان داد مقادیر اسیدیته ۱۲ دریاچه بالاتر از ۸ بود که نشان می‌دهد محیط همه قلیایی است. دریاچه‌ها دارای سطوح بالای از سختی، قلیاییت و کانی سازی بودند و بیشتر دریاچه‌های نمک بودند. طبق استانداردهای کیفیت محیطی آب‌های سطحی، هر ۱۲ دریاچه دارای آب کلاس ۷ بودند. کاتیون در ۱۲ دریاچه بیشتر سدیم و آمون غالب کربنات - بی‌کربنات بود. ترکیب هیدروشیمیایی ۱۲ دریاچه توسط تبخیر - تبلور کنترل می‌شد. یون‌های موجود در دریاچه‌ها ممکن است منابع مشابهی داشته باشند که بیشتر آن‌ها از فرسایش سنگ‌های تبخیری و کربناته ناشی می‌شوند. مکارم و مظفری (۱۴۰۳) مطالعات مشابهی را در ایران برای آبخوان دشت لنجان استان اصفهان انجام دادند که بر اساس نتایج نمودارهای نسبت یونی مشخص شد که انحلال تشکیلات زمین‌شناسی بیشترین نقش را در تعیین غلظت یون‌های اصلی موجود در منابع آب منطقه دارد. هرچند فعالیت‌های انسانی نیز در برخی نقاط بی‌تاثیر نبوده است. بررسی این پژوهش‌ها نشان داد که روش‌های ترسیمی مانند نمودارهای ترکیبی، پایپر، گیبس و نسبت یونی از مهم‌ترین ابزارهای بررسی هیدروشیمی منابع آب می‌باشند. همچنین برهمکنش آب‌های زیرزمینی با ماتریکس آبخوان مهم‌ترین نقش در غلظت یون‌های اصلی آبخوان‌ها داشته است.

شرکت پالایش نفت شیراز با ظرفیت تولید حدود دو میلیون تن محصولات نفتی در اوایل دهه هفتاد میلادی طراحی و در فاصله ۲۰ کیلومتری شمال شیراز ساخته شد. مراحل طراحی و ساخت این پالایشگاه از سال ۱۳۴۹ شروع شد و در سال ۱۳۵۲ مورد بهره‌برداری قرار گرفت. دسترسی به منابع آب زیرزمینی در این محدوده بیشتر از طریق چاه‌های بهره‌برداری صورت می‌گیرد. در عملیات نقشه‌برداری سال ۱۳۸۲، مختصات کلیه گمانه‌های موجود در محدوده پالایشگاه برداشت گردید و نقشه موقعیت گمانه‌ها با انتقال مختصات گمانه‌ها به نقشه پایه پالایشگاه به دست آمد (زارع و همکاران، ۱۳۸۳). بررسی‌های صورت گرفته در این ناحیه نشانگر وجود آلودگی هیدروکربنی قدیمی در بخش‌هایی از آبخوان است (واعظی و همکاران، ۱۳۹۰). آبخوان محدوده پالایشگاه و اراضی اطراف آن، به‌عنوان بخشی از منابع تأمین آب مصارف صنعتی،

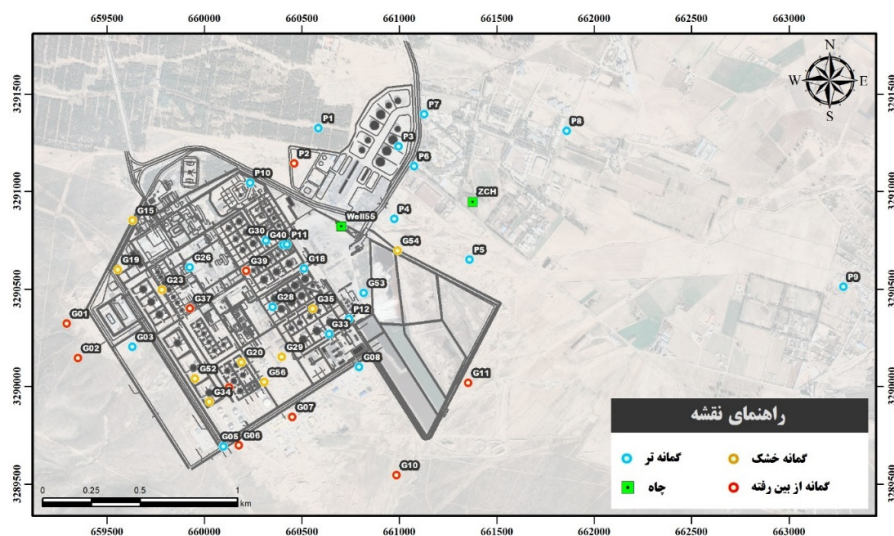


$$\text{رابطه ۱} = \frac{|\sum \text{آنیون} - \sum \text{کاتیون}|}{\sum \text{آنیون} + \sum \text{کاتیون}} \times 100 = \text{درصد خطا}$$

پس از اندازه‌گیری ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی و غلظت عناصر اصلی در نمونه‌های آب، برای بررسی ارتباط بین متغیرهای هیدروشیمیایی کلیدی، یک ضریب همبستگی پیرسون<sup>۲</sup> ایجاد شد. همبستگی پیرسون یک معیار آماری است که درجه‌ای از رابطه خطی بین دو متغیر کمی را اندازه‌گیری می‌کند. همبستگی پیرسون با اندازه‌گیری میزان و جهت رابطه خطی بین دو متغیر کمی از طریق محاسبه نسبت کوواریانس آن‌ها به حاصل ضرب انحراف معیارهای آن‌ها محاسبه می‌شود (رابطه ۲). این همبستگی به صورت عددی (r) بین -۱ و ۱ بیان می‌شود که در آن ۱ نشان‌دهنده‌ی همبستگی مثبت کامل، -۱ نشان‌دهنده‌ی یک همبستگی منفی کامل و ۰ نشان‌دهنده‌ی عدم همبستگی است.

$$\text{رابطه ۲} \quad r = \frac{\sum(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum(x_i - \bar{x})^2 \sum(y_i - \bar{y})^2}}$$

تی‌ای‌اس-۱۳۸۱ اندازه‌گیری شد. این دستگاه با قابلیت جبران دمای خودکار<sup>۱</sup> و دقت بالا، برای کنترل کیفیت آب در صنایع، کشاورزی و تحقیقات علمی به کار می‌رود. کالیبراسیون دستگاه پیش از انجام اندازه‌گیری‌ها به طور دقیق طبق دستورالعمل‌های دستگاه و با استفاده از محلول استاندارد صورت گرفت. برای جمع‌آوری نمونه‌ها از بطری‌های پلاستیکی ۵۰۰ سی‌سی استفاده و در هر ایستگاه بطری نمونه‌برداری به طور کامل از آب پر شد. پس از نمونه‌برداری، جهت تعیین غلظت یون‌های اصلی، نمونه‌ها به آزمایشگاه هیدروشیمی ارسال شد. غلظت یون‌های سدیم و پتاسیم با روش نورسنجی شعله، غلظت یون‌های کلسیم، منیزیم، بیکربنات و کلر به روش تیتراسیون و یون سولفات نیز به روش اسپکترومتری در آزمایشگاه اندازه‌گیری شد. دقت اندازه‌گیری‌ها با محاسبه درصد خطای آنالیز در هر نمونه آب، بر اساس رابطه ۱، ارزیابی شد. نتایج نشان داد که دقت تمامی نمونه‌ها در محدوده قابل قبول (±/۵) قرار دارد (آپلو و پستما، ۲۰۰۵).



شکل ۲. موقعیت جغرافیایی گستره مورد مطالعه و پالایشگاه شیراز

Fig. 2. location of study area and Shiraz refinery

جدول ۱. گمانه‌ها و چاه‌هایی که نمونه‌برداری از آن‌ها صورت گرفت

Table 1. Boreholes and wells Sampled

نام نمونه	P1	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11	P12	G03	G18	G23	G26	G28	G29	G30	G33	G35	G40	G53	Well55	ZCH
انجام نمونه	۱۴۰۱	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	-	✓	-	-	✓	-	✓	✓
برداری	۱۴۰۲	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓

<sup>2</sup> Pearson correlation

<sup>1</sup> Automatic temperature compensation

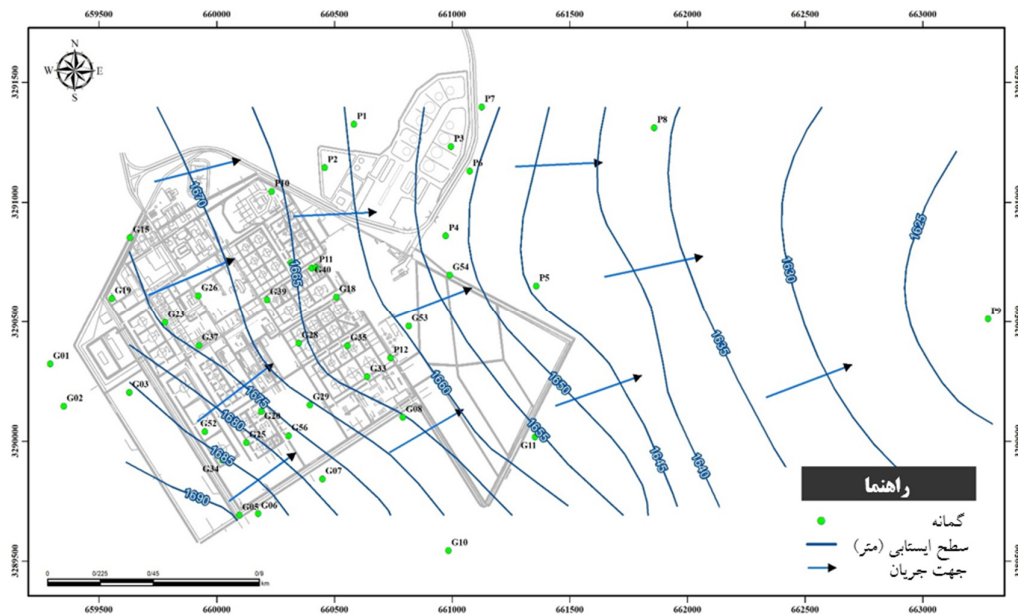
چاه مدرسه عشایر (Well55) در نمونه‌برداری سری دوم است (شکل ۴- الف و ج). گستره هدایت الکتریکی در نمونه‌های مورد پژوهش بین ۲۲۱/۷ تا P8 در نمونه ۲۳۴۶ میکروزیمنس بر سانتی‌متر در نمونه گمانه G26 در نمونه‌برداری اول می‌باشد. در نمونه‌برداری دوم بازه‌ی این پارامتر از ۶۸۴ در گمانه P5 تا ۲۵۳۰ میکروزیمنس بر سانتی‌متر برای گمانه G26 اندازه‌گیری شد (شکل ۴- ب و د). هدایت الکتریکی اندازه‌گیری شده در نمونه‌ها با غلظت کل مواد جامد محلول آن‌ها ارتباط مستقیم دارد. نکته قابل توجه، اختلاف غلظت مجموع مواد جامد محلول در سه گمانه G26، G28، و P1 می‌باشد. این مقدار در گمانه G26 تا بالای ۱۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر می‌رسد اما غلظت مواد جامد محلول در دیگر نقاط نمونه‌برداری شده بیشتر در بازه ۳۲۰ تا ۷۸۰ میلی‌گرم بر لیتر قرار می‌گیرند.

از میان یون‌های موجود در آب زیرزمینی، پتاسیم، سدیم، کلسیم و منیزیم به‌عنوان مهم‌ترین کاتیون‌ها و کلر، سولفات و بی‌کربنات به‌عنوان مهم‌ترین آنیون‌ها شناسایی می‌شوند که در بررسی کیفی آب مورد ارزیابی و مطالعه قرار می‌گیرند. شکل ۵ غلظت اندازه‌گیری شده هر یک از این یون‌ها را در محل‌های نمونه‌برداری نشان می‌دهد. در نمونه‌های برداشت‌شده فصل تابستان، غلظت پتاسیم بین ۰/۰۳ تا ۰/۳۹ میلی‌اکی‌والان بر لیتر، غلظت منیزیم بین ۳/۷ تا ۹/۵ میلی‌اکی‌والان بر لیتر، غلظت کلسیم بین ۲/۱ تا ۹/۵ میلی‌اکی‌والان بر لیتر، غلظت سدیم بین ۰/۹۲ تا ۱۸ میلی‌اکی‌والان بر لیتر، غلظت کلر بین ۱/۱۵ تا ۱۴/۲۵ میلی‌اکی‌والان بر لیتر، غلظت سولفات بین ۰/۱ تا ۸/۹۶ میلی‌اکی‌والان بر لیتر و غلظت بی‌کربنات بین ۴/۸ تا ۱۱/۹ میلی‌اکی‌والان بر لیتر اندازه‌گیری شده است. غلظت یون‌های نام‌برده در فصل زمستان که سطح آب بالاتر بوده است، تقریباً برای تمام گمانه‌ها کمتر از اعداد فوق می‌باشد. به‌منظور ارزیابی دقیق‌تر کیفیت آب زیرزمینی این بخش از دشت شیراز، با استفاده از نمودار پایپر (شکل ۶)، تیپ آب تمامی گمانه‌ها تعیین شد. تیپ غالب نمونه‌های آب زیرزمینی برداشت‌شده در هر دو مرحله نمونه‌برداری، بی‌کربنات منیزیک کلسیک و سولفات منیزیک کلسیک می‌باشد. چنین تیپ غالبی در مطالعات پیشین صورت گرفته در این منطقه (حیدری، ۱۳۹۸) نیز مشاهده شده است. تیپ آب هر گمانه با توجه به بررسی غلظت یون‌های گوناگون هر گمانه در جدول ۲ قابل مشاهده می‌باشد.

تعیین فرآیندهای هیدروژئوشیمیایی موثر به‌عنوان منشا مواد جامد محلول در آب، توسط نمودار گیبس انجام گرفت. نمودار گیبس یک نمودار نیمه لگاریتمی است که با استفاده از نسبت‌های معادل سدیم به مجموع سدیم و کلسیم در مقابل غلظت کل جامدات محلول ساخته شده است. این روش به‌طور گسترده‌ای برای شناسایی تکامل هیدروژئوشیمیایی (شامل رسوب‌گذاری، هوازدگی سنگ و فرایندهای تبخیر-تلور) استفاده می‌گردد. در مرحله بعد، با ترسیم نمودار پایپر تیپ غالب شیمیایی آب زیرزمینی منطقه تعیین شد. در ادامه از نمودارهای ترکیبی و نمودارهای نسبت یونی سدیم به کلر، بی‌کربنات به سدیم، کلسیم به سولفات، کلسیم و منیزیم به بی‌کربنات و سولفات، کلسیم به بی‌کربنات و بی‌کربنات به منیزیم استفاده گردید تا علاوه بر تعیین منشا یون‌های موجود در منابع آب زیرزمینی و تحلیل موقعیت هر نمونه، نقاط با احتمال آلودگی نیز ارزیابی و مشخص گردند.

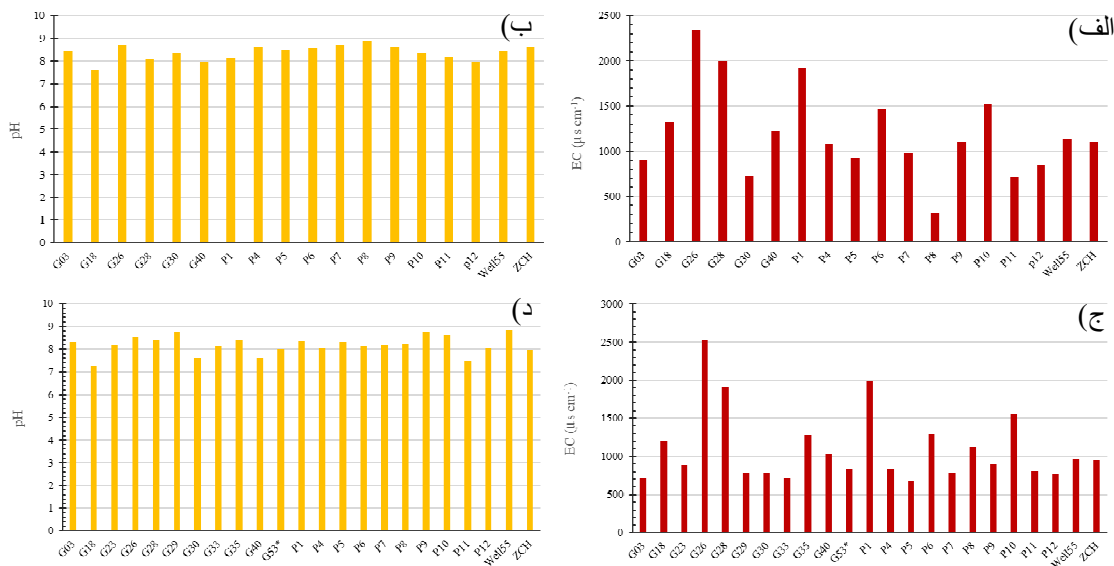
### ۳- نتایج و بحث

نقشه تراز و جهت آب زیرزمینی محدوده مطالعه بر اساس اندازه‌گیری صورت گرفته از سطح آب ۳۱ گمانه‌ی فعال موجود در شبکه پایش محدوده پالایشگاه و اطراف آن در شهریورماه سال ۱۴۰۲ تهیه گردید که در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، تراز آب زیرزمینی از حدود ۱۶۸۵ متر در بخش‌های غربی پالایشگاه و نزدیک گمانه G03 به ۱۶۶۰ متر در بخش‌های شرقی پالایشگاه و نزدیک گمانه G33 می‌رسد؛ بنابراین جهت عمومی جریان آب زیرزمینی (با شیب هیدرولیکی در حدود ۰/۰۲۵) از سمت جنوب غرب به سوی شمال شرق منطقه می‌باشد. از مهم‌ترین پارامترهای اندازه‌گیری شده در صحراء، دما، اسیدیته و هدایت الکتریکی آب می‌باشد. دمای آب نمونه‌ها بین ۱۹/۱ تا ۲۵ درجه سانتی‌گراد متغیر بود. مقدار اسیدیته در نمونه‌های برداشت‌شده تغییرات زیادی نشان نمی‌دهد و در بازه ۷/۵ تا ۸/۸ می‌باشد. دلیل این امر را می‌توان منشا یکسان نمونه‌های آب از نظر تغذیه، یکسان بودن جنس خاک در منطقه، مسافت کوتاه مسیر حرکت آب و عدم وقوع واکنش‌های هیدروشمی متنوع و پیچیده در آبخوان دانست. کمینه اسیدیته به ترتیب در نمونه‌برداری سری اول و دوم مربوط به گمانه G40 و G18 و بیشینه آن برای گمانه P8 در نمونه‌برداری سری اول و



شکل ۳. نقشه هم‌تراز و جهت جریان آب زیرزمینی

Fig. 3. Isopotential map and groundwater flow direction.



شکل ۴. تغییرات اسیدبته و هدایت الکتریکی در نمونه‌های برداشت شده در دو فصل خشک (الف و ب) و تر (ج و د).  
Fig. 4. Changes in electrical conductivity and pH of samples during dry (a and c) and wet (b and d) season.

جدول ۲. تیپ غالب در نقاط نمونه‌برداری شده در گستره با توجه به نمودار پایپر دشت

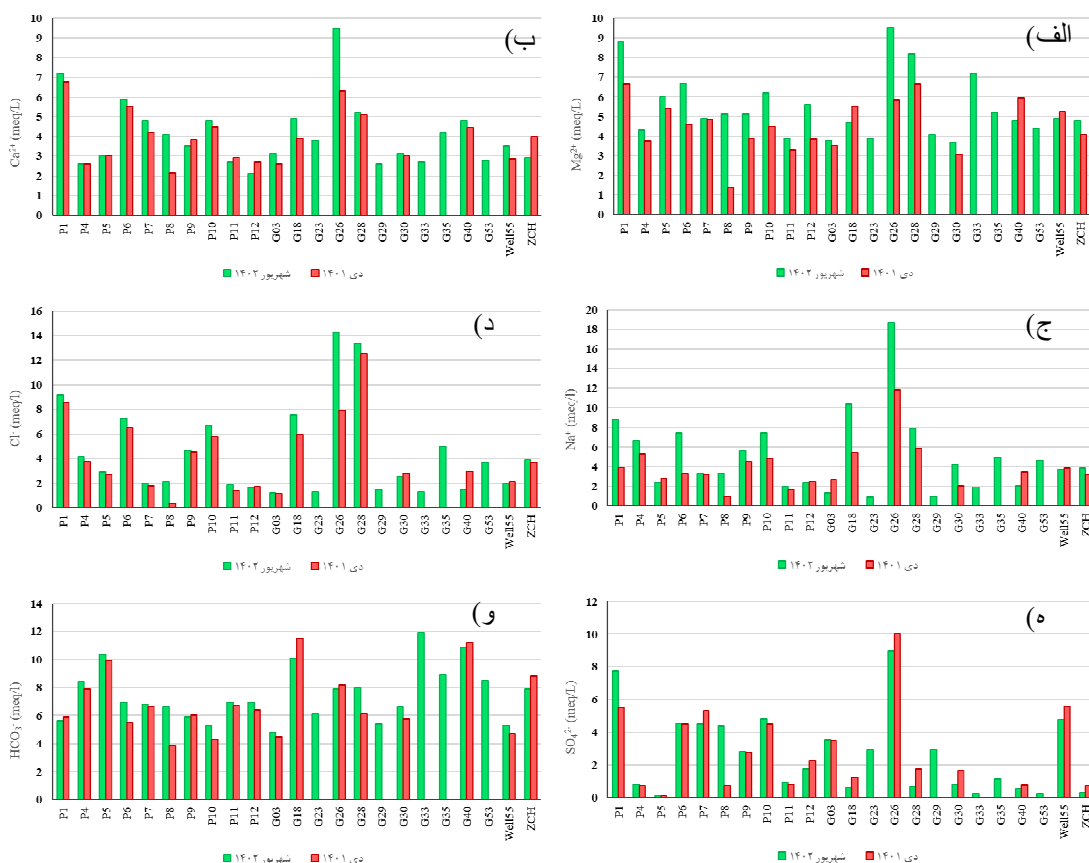
Table 2. dominant water type at the sampling points, detected by Piper diagram

تیپ آب	نام گمانه	تیپ آب	نام گمانه
Ca.Mg-SO <sub>4</sub>	P6	Ca.Mg-SO <sub>4</sub>	G03
Ca.Mg-SO <sub>4</sub>	P7	Ca.Mg-HCO <sub>3</sub>	G18
Ca.Mg-HCO <sub>3</sub>	P8	Ca.Mg-SO <sub>4</sub>	G26
Ca.Mg-SO <sub>4</sub>	P9	Ca.Mg-SO <sub>4</sub>	G28
Ca.Mg-SO <sub>4</sub>	P10	Ca.Mg-HCO <sub>3</sub>	G30
Ca.Mg-HCO <sub>3</sub>	P11	Ca.Mg-HCO <sub>3</sub>	G40
Ca.Mg-HCO <sub>3</sub>	P12	Ca.Mg-SO <sub>4</sub>	P1
Ca.Mg-SO <sub>4</sub>	W55	Ca.Mg-HCO <sub>3</sub>	P4
Ca.Mg-HCO <sub>3</sub>	ZCH	Ca.Mg-HCO <sub>3</sub>	P5

(جین و همکاران، ۲۰۲۰). ضریب همبستگی تهیه شده در این مطالعه در جدول ۳ ارائه شده است. همبستگی‌های قوی و مثبت میان یون‌هایی مثل سدیم، کلسیم، منیزیم و کلر نشان‌دهنده وجود منابع مشترک و فرایندهای زمین‌شناسی مشابه است. از سوی دیگر، همبستگی‌های منفی، بین یون بی‌کربنات و سولفات، نشان از تفاوت یا رقابت در منابع و فرایندهای مرتبط با این یون‌ها است.

### ۳-۱- همبستگی اجزای محلول در آب

در مطالعات محیطی و شیمیایی، تعیین همبستگی میان کاتیون‌ها و آنیون‌های محلول در آب می‌تواند برای درک بهتر از کیفیت آب، شناسایی منابع آلودگی و مدیریت منابع آب مفید باشد. همچنین این اطلاعات می‌تواند در شناسایی فرایندهای زمین‌شناسی یا فعالیت‌های انسانی که باعث تغییرات در ترکیب شیمیایی آب می‌شوند نیز کمک کند



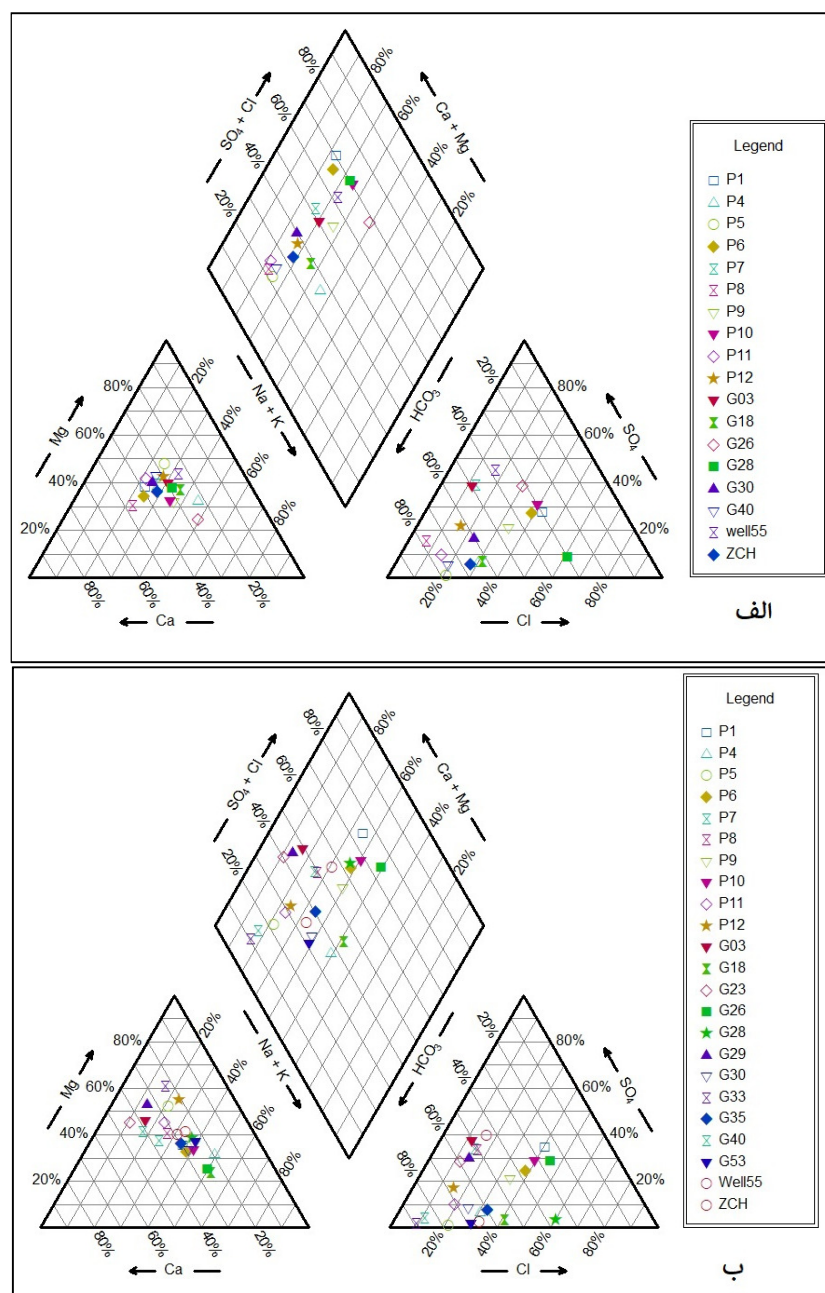
شکل ۵. هیستوگرام غلظت یون‌های (الف) منیزیم، (ب) کلسیم، (ج) سدیم، (د) کلرور، (ه) سولفات، (و) بی‌کربنات محلول در آب  
Fig. 5. Histogram of concentration of dissolved magnesium (a), calcium (b), sodium (c), color (d), sulfate (e), bicarbonate (f)

جدول ۳. ماتریس همبستگی پیرسون

Table 3. Pearson correlation matrix.

متغیر (mg L <sup>-1</sup> )	TDS	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
TDS	1							
Na <sup>+</sup>	0.938	1						
K <sup>+</sup>	0.417	0.370	1					
Ca <sup>2+</sup>	0.913	0.822	0.487	1				
Mg <sup>2+</sup>	0.852	0.680	0.404	0.746	1			
Cl <sup>-</sup>	0.908	0.896	0.377	0.792	0.782	1		
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.561	0.528	0.502	0.736	0.517	0.419	1	
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.180	0.054	-0.233	-0.037	0.159	0.032	-0.564	1





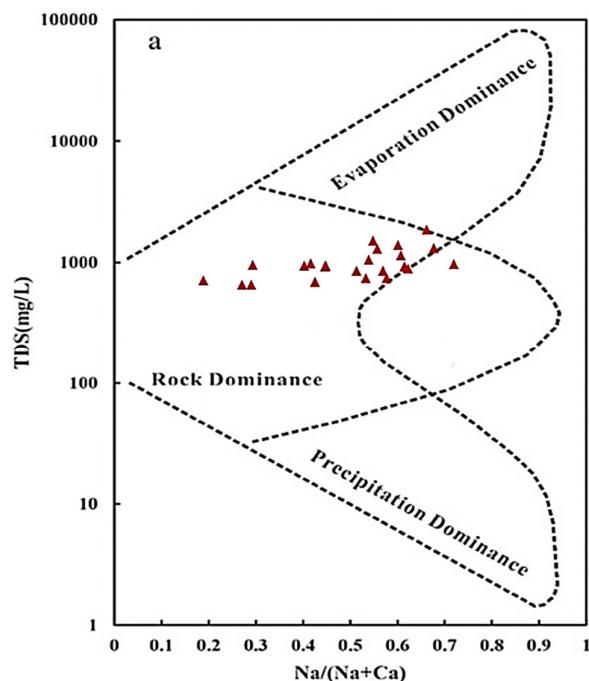
شکل ۶. نمودار بایپر نمونه‌های برداشت‌شده در گستره مورد پژوهش مربوط به نمونه‌برداری فصل الف) خشک و ب) تر

Fig. 6. Plotted samples at the Piper diagram, for dry (a) and wet (b) seasons

نیز نشان‌دهنده تاثیر تبخیر به عنوان فرایند هیدروشیمیایی اصلی آب زیرزمینی آن منطقه یا محدوده می‌باشد. همان‌طور که در شکل ۷ نشان داده شده است، همه نمونه‌های برداشت شده از آبخوان گستره مورد پژوهش در قسمت میانی نمودار جای گرفته‌اند که نشانگر تعامل آب و سنگ به‌عنوان فرایند مؤثر بر هیدروشیمیایی آب زیرزمینی محدوده پالایشگاه شیراز می‌باشد.

### ۲-۳- فرایندهای هیدروشیمیایی اصلی

در نمودار گیبس، قسمت ابتدایی نمودار با غلظت کل جامدات محلول پایین و نسبت سدیم به مجموع سدیم و کلسیم بالا نشان از تاثیر بارندگی جوی بر شیمی آب است. بخش‌های مرکزی این نمودار حاکی از تاثیر فرایند غالب هوازدگی سنگ بر نوع و کیفیت آب است و در نهایت قسمت بالایی نمودار که با مقادیر بالای غلظت کل جامدات محلول و سدیم به مجموع سدیم و کلسیم نشان داده شده است



شکل ۷. نمودار گیبس نمونه‌های برداشت‌شده

Fig. 7. Gipp's diagram of samples

پژوهش این فرضیه را رد می‌کند. مقادیر سدیم و کلر نمونه‌ها در حد متعارف آب‌های زیرزمینی است و می‌تواند متأثر از انحلال دیگر تشکیلات زمین‌شناختی (مانند کانی‌های رسی) باشد. بالاتر بودن نسبت سدیم به کلر در نمونه G26 می‌تواند ناشی از تأثیر فرآیند جان‌نشینی کاتیونی در آن ناحیه باشد. همچنین کاهش قابل توجه این نسبت در نمونه G28 احتمالاً به دلیل آلودگی‌ها و عوامل انسان‌زاد بوده که باعث افزایش غلظت ناگهانی کلر در این نقطه از پالایشگاه شده است. اگر نسبت یون‌های بی‌کربنات به سدیم نمونه‌های آب در محدوده ۱:۱ و ۱/۱۸: ۰/۸۲ باشد بیانگر رخداد فرآیند هوازدگی کانی‌های سیلیکاتی آل‌بیت و پلاژیوکلاز در آب‌های زیرزمینی است. با توجه به وضعیت نقاط برداشت در نمودار بی‌کربنات به سدیم (شکل ۸-ب) شاهد حضور تنها تعداد کمی از نقاط بین دو خط ۱:۱ و ۱/۱۸: ۰/۸۲ هستیم و روند کلی نقاط در راستای خط‌های نام برده قرار ندارد. علاوه بر این با توجه به همبستگی مثبت اما ضعیف بین این دو یون (جدول ۳)، نمی‌توان انحلال آل‌بیت و پلاژیوکلاز را به‌عنوان منشا و عامل اصلی حضور یون‌های سدیم و بی‌کربنات در آب زیرزمینی منطقه دانست. افزایش ناگهانی سدیم در محدوده گمانه G26 در این نمودار نیز قابل مشاهده است.

### ۳-۳- نسبت‌های یونی

نمودارهای نسبت یونی برای تعیین منشا احتمالی یون‌های مختلف و فرایندهای مؤثر در تکامل و تغییرات آب کمک‌کننده می‌باشد. این نمودارها با توجه به نتایج آنالیز هیدروشیمیایی نمونه‌ها تهیه گردیده و در شکل ۸ ارائه شده است. از آنجا که هر دو مرحله نمونه‌برداری در شرایط کاملاً یکسان و فقط در زمان‌های مختلف صورت گرفته است و با توجه به مشابهت قابل قبول نمودارهای مختلف در هر مرحله از نمونه‌برداری، مشاهده ناهنجاری در نقاط نمایش داده شده در شکل ۸ نمی‌تواند ناشی از خطای آزمایشگاه و یا نمونه‌برداری باشد. بنابر نظر ژانگ و همکاران (۲۰۲۰)، نسبت سدیم به کلر در صورت نزدیک بودن به ۱ بیانگر انحلال هالیت به‌عنوان منشا عمده سدیم در آب است. فرآیند جان‌نشینی کاتیونی و یا هوازدگی کانی سیلیکاته می‌تواند منجر به بالاتر بودن این نسبت شده و نیز تأثیر احتمالی عوامل انسانی باعث کاهش این نسبت می‌شود. با توجه به شکل ۸-الف، در نمونه‌های بررسی شده، تمامی نقاط به‌جز دو نمونه G26 و G28 تقریباً در راستای خط ۱:۱ قرار گرفته‌اند. اگر بر اساس این نمودار انحلال هالیت به‌عنوان منشا مورد نظر برای سدیم و کلر می‌باشد، اما هدایت الکتریکی پایین نمونه‌ها و عدم رخنمون تشکیلات زمین‌شناختی دارای هالیت در گستره



انحلال کلسیت دانست. همچنین در صورتی که این نقاط به خط ۲:۱ نزدیک باشند، نشان‌دهنده تاثیر انحلال دولومیت بر شیمی آب است. پراکنده بودن نقاط نمونه‌های برداشت‌شده در این نمودار با توجه به همبستگی نسبتاً ضعیف این دو یون قابل پیش‌بینی بود اما همان‌گونه که در نمودار شکل ۸-ه نمایش داده شده است می‌توان نقش انحلال کلسیت و دولومیت را در این نمودار برای تمامی نقاط مشاهده کرد. به‌منظور تحلیل منشا یون‌های بی‌کربنات و منیزیم، نمودار نسبت این دو یون در شکل ۸-و نشان داده شده است. اگر منیزیم و بی‌کربنات تنها طی انحلال سنگ کربناته حاصل شوند، نسبت منیزیم به بی‌کربنات نزدیک به خط ۲:۱ قرار خواهد داشت. در نمونه‌های بررسی‌شده، بیشتر نمونه‌ها بیانگر نقش عمده انحلال سنگ کربناته به‌عنوان منشا یون‌های مذکور هستند. دلیل بالاتر بودن غلظت منیزیم در برخی نمونه‌ها نیز نشان می‌دهد که دولومیت نیز نقشی در شیمی آب محدوده داشته است.

#### ۳-۴- نمودارهای ترکیبی

از نمودارهای ترکیبی برای تعیین منشا و تعداد محل‌های تغذیه منابع آب استفاده می‌گردد (مازور، ۲۰۰۳). محور افقی نمودار مربوط به غلظت کل مواد جامد محلول و محور عمودی آن مربوط به هر یک از یون‌های اصلی است. محل قرارگیری نمونه‌ها بر روی نمودار مشخص می‌کند کدام منابع آب دارای منشا یکسانی هستند یا از یک فرایند تاثیر می‌پذیرند. با توجه به نمودارهای ترسیم شده (شکل ۹)، یون‌های کلسیم، سدیم، منیزیم و سولفات رابطه خطی با مقدار مواد جامد محلول را نشان می‌دهند. به نظر می‌رسد که سازندهای کربناته و تخریبی بیشترین تاثیر بر شیمی آب منطقه داشته است.

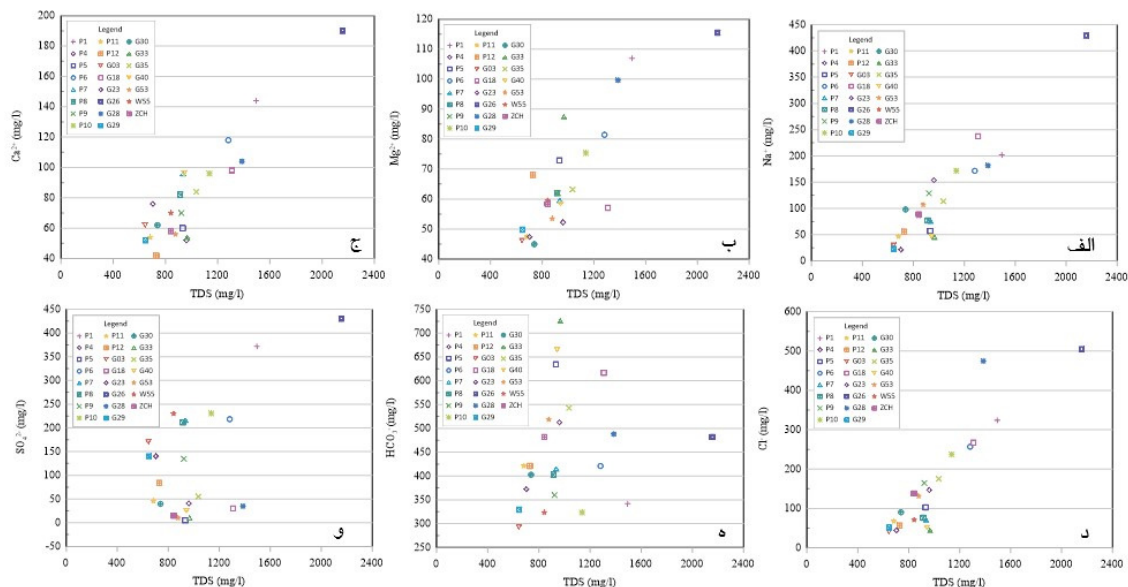
#### ۴- نتیجه‌گیری

از آنجا که کیفیت آب در یک منطقه طی جریان آب زیرزمینی به طور قابل توجهی متأثر از شرایط زمین‌شناسی و نیز فعالیت‌های انسانی آن گستره می‌باشد، مطالعه و بررسی شیمی آب و غلظت مواد مختلف موجود در آب در راستای تعیین منشا عناصر محلول در آب و تاثیر تعامل محیط پیرامون و دیگر عوامل با سفره زیرزمینی، مدیریت بهتر این منابع آبی و جلوگیری از مخاطرات کیفی آن بسیار

دیگر نمودار بررسی شده در این بخش، نمودار غلظت کلسیم به سولفات بوده است. نزدیک بودن نسبت این دو یون به خط ۱:۱، نشان‌دهنده تاثیر فرایند انحلال کانی ژپیس می‌باشد. در فاصله چند کیلومتری جنوب غرب منطقه مورد مطالعه، سازند ساچون متشکل از دولومیت، مارن و ژپیس در ارتفاعات رخنمون دارد. بررسی این نمودار که در شکل ۸-ج آورده شده است، تابعیت تعداد زیادی از نقاط برداشت شده از خط شاخص ۱:۱ را نشان می‌دهد که بیانگر نقش انحلال ژپیس به‌عنوان منشا این یون‌ها است. همچنین در برخی نمونه‌ها، شاهد افزایش نسبت کلسیم به سولفات هستیم که در سمت چپ نمودار و بالای خط ۱:۱ قرار گرفته‌اند. انتظار می‌رود فرآیند جانشینی کاتیونی معکوس و نیز هوازگی کانی‌هایی چون کلسیت، دولومیت و آنورتیت در این امر نقش داشته باشند اما پس از بررسی‌های صورت گرفته و مطالعه دیگر پارامترهای شیمیایی این نمونه‌ها، مشخص شد نقاطی که دچار کاهش غلظت یون سولفات و افزایش نسبت کلسیم به سولفات شده‌اند، حاوی آلودگی MTBE بوده‌اند. این مورد در هر دو مرحله نمونه‌برداری قابل مشاهده بود. علت این رویداد را می‌توان با تاثیر فرایندهای زیست‌پالایی مرتبط دانست. از آنجا که در بسیاری از موارد، در زیست‌پالایی تمایل به کاهش غلظت سولفات از طریق تبدیل به سولفید (طی فرایندهای تجزیه مواد نفتی توسط میکروارگانیسم‌ها) دیده می‌شود، می‌توان تاثیر این موضوع را در افزایش نسبت کلسیم به سولفات در این نقاط محتمل دانست. نمودار مجموع غلظت یون‌های منیزیم و کلسیم در برابر مجموع غلظت یون‌های بی‌کربنات و سولفات از دیگر نمودارهایی است که در تعیین مواد معدنی مؤثر در تکامل شیمیایی آب به ما کمک می‌کند. نزدیک بودن نسبت این غلظت‌ها به خط ۱:۱ نشانگر تاثیر عمده فرآیند هوازگی سنگ‌های کربناته و سولفات در شیمی آب زیرزمینی می‌باشد که با توجه به شکل ۸-د تمامی نقاط به غیر از نقطه مربوط به نمونه G28 تقریباً همین شرایط را نشان می‌دهند و نقاط ثبت شده در نمودار در نزدیکی و هم‌راستای خط معیار ۱:۱ قرار دارند. نشت و یا وارد شدن آلاینده‌های انسان‌زاد ممکن است باعث فاصله گرفتن نسبی نقطه گمانه G28 از خط معیار باشد. در بررسی نمودار بی‌کربنات به کلسیم، اگر نقاط قرارگرفته در نمودار نزدیک به خط ۱:۱ واقع شده باشند، می‌توان عمده منشا این یون‌ها را از هوازگی و

بی‌کربنات کلسیم - منیزیم و سولفات کلسیم - منیزیم می‌باشد. غلظت کاتیون‌ها و آنیون‌های اصلی موجود در آب زیرزمینی منطقه بیشتر از انحلال کانی‌های کربناته و تبخیری در طول حرکت آب زیرزمینی از محل تغذیه به این بخش از آبخوان حاصل شده است. با این حال در بخش‌هایی از محدوده شامل گمانه‌های G26 و G28، تغییرات ناگهانی برخی پارامترها (مانند دمای آب) مشاهده شد که نشان از تاثیر عوامل انسانی همچون تزریق یا نشت جزیی زه‌آب سیستم خنک‌کننده برخی دستگاه‌ها (که از طریق کانالی به سوی واحد پساب پالایشگاه منتقل می‌شود) به آبخوان دارد.

حائز اهمیت می‌باشد. پالایشگاه شیراز به عنوان یکی از محدوده‌های مهم و استراتژیک کشور در این زمینه مورد مطالعه قرار گرفت. تحلیل جامعی از داده‌های هیدروشیمیایی ۲۳ نمونه آب شامل ۲۱ گمانه پایش و ۲ حلقه چاه بهره‌برداری در محدوده پالایشگاه و اطراف آن انجام شد تا مبنایی برای درک منشأ یون‌های اصلی، توزیع آن‌ها و تحولات هیدروژئوشیمیایی مرتبط در طول مسیر جریان فراهم شود و مدیریت منابع آب زیرزمینی محلی را حمایت کند. بر اساس نتایج این پژوهش، مشخص شد که تعامل آب و سنگ مهم‌ترین نقش را در تکامل هیدروشیمی آب‌های زیرزمینی گستره دارد. تیپ آب‌های زیرزمینی این منطقه بر اساس ترسیم نمودار پایپر، بیشتر از نوع



شکل ۹. نمودارهای ترکیبی غلظت مواد جامد محلول به (الف) کلسیم (ب) منیزیم (پ) سدیم (ت) سولفات (ج) بی‌کربنات (د) کلرور در گستره  
**Fig. 9. combined diagram of total available ions to (a) calcium, (b) magnesium, (c) sodium, (d) sulfate, (e) bicarbonate and (f) color in study area**

شده مشخص شد، گمانه‌های مربوطه بیشتر حاوی آلاینده هیدروکربنی MTBE بوده‌اند. در پژوهش‌های آتی پیشنهاد می‌شود مطالعات آزمایشگاهی و دقیق در زمینه تاثیر زیست‌پالایی بر روی کاهش غلظت سولفات در گمانه‌های آلوده به MTBE صورت گیرد. بررسی دقیق‌تر عوامل انسانی مؤثر در تغییر غلظت اجزای آب به‌ویژه در گمانه‌های G26 و G28 نیز جهت مطالعه جامع پیشنهاد می‌گردد. ارزیابی نیترا ت موجود در آب در بخش‌های صنعتی اطراف این گمانه‌ها، نشتی‌های احتمالی و غیره می‌تواند در این زمینه کمک‌کننده باشد.

حضور گمانه G26 در میان مسیر آسفالت که محل عبور ماشین‌ها و انتقال بارهای گوناگون همچون گوگرد، سوخت و دیگر مواد شیمیایی است (طی فرآیند شسته شدن مواد از سطح زمین یا دهانه گمانه و سپس ورود به آب) می‌تواند در این باره تاثیرگذار باشد. به طور کلی با توجه به مقیاس نسبتاً کوچک محدوده مورد پژوهش، عامل بالا بودن غیرمعمول غلظت یون‌ها در این نقاط را نمی‌توان با عوامل و فرایندهای طبیعی و آب‌زمین‌شناختی مرتبط دانست. در برخی گمانه‌ها اما این احتمال وجود دارد که پایین آمدن غلظت سولفات موجود در آب ناشی از فعالیت‌های میکروارگانیسم‌های خاک باشد زیرا طی بررسی‌های انجام

- plateau in summer. *Water*, 15(16): 2900. doi.org/10.3390/w15162900.
- Lonergan, A. J., and Cange, J. B (1994) Cation and anion analysis: Applications to enhance and expedite site-level hydrogeological investigations, pp. 619-630. Proceedings of the 1994 Focus Conference on Eastern Regional Ground Water Issues. The National Ground Water Association, 27-29 September, Burlington, Vermont, USA.
- Ma, R., Wang, Y., Sun, Z., Zheng, C., Ma, T., and Prommer, H (2011) Geochemical evolution of groundwater in carbonate aquifers in Taiyuan, northern China. *Applied Geochemistry*, 26: 884-897.
- Mazor, E (2003) *Chemical and Isotopic Groundwater Hydrology* (3rd ed.). CRC Press, New York, 352p. doi.org/10.1201/9780203912959.
- Mozafari, M., and Makarem, N (2024) Hydrochemical study of surface and groundwater resources of Lanjanat Plain. *Water and Soil Science*, 34(2): 121-135. (in Persian). doi. 10.22034/ws.2023.54488.2514.
- Mozafari, M., Hosseini, Z., Fijani, E., Eskandari, R., Siahpoush, S., and Ghader, F (2022) Effects of climate change and human activity on lake drying in Bakhtegan Basin, southwest Iran. *Sustainable Water Resources Management*, 8(4): 109. (in Persian).
- Obeidatt, A., and Alawneh, M (2019) Hydrochemistry and groundwater quality assessment in Mafraq Province, Jordan. *OALib*, 6(4): 1-10. doi.org/10.4236/oalib.1105365.
- Piper, A. M (1944) A graphic procedure in the geochemical interpretation of water analyses. *Eos, Transactions American Geophysical Union*, 25(6): 914-928.
- Porter, T (2004) *Karl Pearson: The Scientific Life in a Statistical Age*. Princeton: Princeton University Press.
- Ravikumar, P., and Somashekar, R. K (2017) Principal component analysis and hydrochemical facies characterization to evaluate groundwater quality in Varahi river basin, Karnataka state, India. *Applied Water Science*, 7(2): 745-755. doi.org/10.1007/s13201-015-0287-x.
- Saraswat, C., Kumar, P., Dasgupta, R., Avtar, R., and Bhalani, P (2019) Sustainability assessment of the groundwater quality in Western India to achieve urban water security. *Applied Water Science*, 9: 72-89. doi.org/10.1007/s13201-019-0956-2.
- Şener, Ş., Şener, E., and Davraz, A (2017) Evaluation of water quality using water quality index (WQI) method and GIS in Aksu River (SW-Turkey). *Science of the Total Environment*, 584 (585): 131-144. doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.102.
- ۵- قدردانی**
- این پژوهش با حمایت بخش ایمنی، حفاظت و محیط زیست شرکت پالایشگاه شیراز و شرکت آب منطقه‌ای استان فارس انجام شده است. نویسندگان این مقاله از مدیران و کارشناسان این مجموعه‌ها به دلیل حمایت‌های بی‌دریغ فنی و مالی‌شان سپاسگزاری می‌نمایند.
- References**
- Anderson, T. W., Welder, G. E., Lesser, G., and Trujillo, A (1988) Region 7, Central alluvial basins, in Back, W., Rosenshein, J.S., and Seaber, P.R., eds., *Hydrogeology: Geological Society of America, The Geology of North America*, 2: 81-86. doi.org/10.1130/DNAG-GNA-O2.81.
- Appelo, C. A. J., & Postma, D (2005) *Geochemistry, Groundwater and Pollution* (2nd ed.). CRC Press, London, 683p. doi.org/10.1201/9781439833544.
- Asghari Moghadam, A., and Mahmoudi, N (2008) The effect of Maragheh industrial town effluents on Maragheh-Banab plain groundwater pollution. *Environmental Journal*, 45: 15-22. (in Persian).
- Datta, P. S., and Tyagi, S. K (1996) Major ion chemistry of groundwater in Delhi area: Chemical weathering processes and groundwater flow regime. *Journal of the Geological Society of India*, 47: 179-188.
- Eby, G. N (2016) *Principles of environmental geochemistry*. Waveland Press, 513p
- Freeze, R. A., & Cherry, J. A (1979) *Groundwater*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 176p.
- Fisher, S. R., and Mullican, W. F (1997) Hydrogeochemical evolution of sodium-sulfate and sodium-chloride groundwater beneath the northern Chihuahua desert, Trans-Pecos, Texas, U.S.A. *Hydrogeology Journal*, 5: 4-16. doi.org/10.1007/s100400050102.
- Gibbs, R. J (1970) Mechanisms controlling world water chemistry. *Science*, 170: 1088-1090. doi.org/10.1126/science.170.3962.1088.
- Hounslow, A. W (1995) *Water Quality Data: Analysis and Interpretation*, Lewis Publishers, 397p. doi.org/10.1201/9780203734117.
- Huang, T., Pang, Z., Liu, J., Ma, J., and Gates, J (2017) Groundwater recharge mechanism in an integrated tableland of the Loess Plateau, northern China: insights from environmental tracers. *Hydrogeology Journal*, 25: 2049-2065. doi.org/10.1007/s10040-017-1599-8.
- Jin, Y., Zhu, B., Wang, F., Sun, S., Wang, P., & Liu, X (2023) Analysis of water chemistry characteristics and main ion controlling factors of lakes in the Nagqu area of the Qinghai-Tibet

- Shukla, S., and Saxena, A (2021) Appraisal of groundwater quality with human health risk assessment in parts of Indo-Gangetic Alluvial Plain, North India. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 80(1): 55-73. doi.org/10.1007/s00244-020-00771-6.
- Smith, J., Brown, A., and Wilson, D (2020) Water quality analysis: Correlation between cations and anions in water samples. *Journal of Environmental Studies*, 45(3): 234-245.
- Vaezihir, A., Zare, M., Raeisi, E., Molson, J., and Barker, J (2012) Field-scale modeling of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes (BTEX) released from multiple source zones. *Bioremediation Journal*, 16(3): 156-176. doi.org/10.1080/10889868.2012.687415.
- Wali, S. U., Alias, N., and Harun, S (2020) Quality reassessment using water quality indices and hydrochemistry of groundwater from the Basement Complex section of Kaduna Basin, NW Nigeria. *SN Applied Sciences*, 2(10): 1742. doi.org/10.1007/s42452-020-03536-x.
- Zhang, B., Zhao, D., Zhou, P., Qu, S., Liao, F., and Wang, G (2020) Hydrochemical characteristics of groundwater and dominant water-rock interactions in the Delingha area, Qaidam Basin, Northwest China. *Water*, 12: 836-852. doi.org/10.3390/w12030836.
- Ziani, D., Abderrahma, B., Boumazbeur, A., and Benaabidat, L (2016) Water quality assessment for drinking and irrigation using major ions chemistry in the semiarid region: Case of Djacer Spring, Algeria. *Asian Journal of Earth Sciences*, 10(1): 9-21. doi.org/10.3923/ajes.2017.9.21.

## Hydrochemical investigation and influencing processes on aquifer quality in the Shiraz refinery Area

A. Khodadadian<sup>1</sup>, M. Mozafari<sup>2\*</sup>, H. Heydari<sup>3</sup> and N. Makarem<sup>4</sup>

1- M. Sc. Student of Hydrogeology, School of Geology, College of Science, University of Tehran, Tehran, Iran

2- Assoc. Prof., School of Geology, College of Science, University of Tehran, Tehran, Iran

3- Ph. D. in Hydrogeology, Fars Regional Water Authority, Shiraz, Iran

4- M. Sc. (graduated), in hydrogeology, School of Geology, University of Tehran, Tehran, Iran

\* mmozafari@ut.ac.ir

Received: 2024.8.17 Accepted: 2024.10.7

### Abstract

Shiraz Oil Refining was built in 1973 at a distance of 20 kilometers north of Shiraz. The aquifer area of the refinery and its surrounding lands have been part of one of the sources of industrial and agricultural water needs of the downstream areas. In this research, by water sampling and analyzing during two periods (January and September 2022), the hydrochemical investigation and processes affecting the groundwater chemistry have been investigated. The water temperature of the samples varied between 19.1 and 25°C. The amount of acidity changes in the range of 7.5 to 8.8. The range of electrical conductivity in the studied samples was between 321.7 and 2346  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . According to the Piper diagram, the dominant type of water samples includes two calcium-magnesium bicarbonate and calcium-magnesium sulfate. The Pearson matrix showed strong and positive correlations between cations and chloride and negative correlations between bicarbonate and sulfate. Gibbs diagram considers the interaction of water and rock as the main process affecting the hydrochemistry of the groundwater. The ionic and composition ratio diagrams also consider the dissolution of carbonate minerals and to a less extent, evaporite minerals as the most important factors influencing the water chemistry of the region. It is possible that the low sulfate concentration in water is caused by the activities of soil microorganisms to break down hydrocarbon pollution.

**Keywords:** Shiraz refinery, Hydrochemistry, Ion ratios, Correlation matrix

### Introduction

The evolution of groundwater chemistry depends on water-rock interaction processes, water recharge chemistry, lithology of the aquifer and water residence time. Evaluating this process requires knowledge of the mineralogy of the surrounding rocks and identifying the chemical reactions of water and rocks. Hydrogeochemical characteristics of groundwater in aquifers are also influenced by geological formations, topographic characteristics of the region, evaporation processes, and periods of drought and humidity. Hydrogeological parameters such as permeability and flow velocity may also play a role in controlling water-rock reactions. At low flow rates, water-rock contact time increases, resulting in water enrichment in solutes or ions. For example, in limestone rocks, weathering occurs faster than in igneous and metamorphic rocks, and flowing waters in limestone or dolomite rocks commonly contain a lot of calcium, magnesium, and bicarbonate. Igneous

and metamorphic rocks have better water quality than sedimentary rocks due to the presence of quartz minerals with low solubility. Sulfate can also form from the oxidation of pyrite and gypsum. Geological processes and extensive climatic conditions (soil type, wind direction, amount of atmospheric precipitation) mostly cause water or soil pollution locally.

The aquifer area of the Shiraz Oil Refinery and its surrounding lands is part of one of the sources of industrial and agricultural water supply (and to a less extent drinking water) in the downstream areas. This shows the importance of investigating the quality of groundwater at this area. In this research, an attempt has been made to investigate the hydrochemical properties of groundwater by water sampling in the monitoring network.

### Materials & Methods

From the geological; point of view, the study area is a part of Zagros Folded Zone. The



southern and northern high lands of this area are composed of Asmari-Jahrom, Sarvak and Tarbour formations. The Oil refinery is constructed on an alluvial plain formed between these high lands. The quaternary sediments with an average thickness of 40 meters, are composed of silt, clay, sand and gravel. In these sediments, an alluvial aquifer has been formed. The bedrock is made of clay and marl belonging to the Gorpi Formation. In order to determine the direction of groundwater flow, in September 2022, water level in 31 active boreholes was measured and an isopotential map was drawn. In order to investigate the hydrochemical characteristics and evolution process of groundwater, two stages of water sampling were carried out at the end of January and September 2022.

### Discussion and Results

The provided isopotential map showed that the groundwater level reaches from about 1685 meters in the western parts of the area to 1660 meters in the eastern parts. The general direction of groundwater flow is from the west to the east of the region with a hydraulic gradient of about 0.025. The water temperature of the samples varied between 19.1 and 25°C. The amount of pH in changes in the range of 7.5 to 8.8. The range of electrical conductivity is between 321.7 to 2346  $\mu\text{S}/\text{cm}$  in the first sampling. In the second sampling, the range of this parameter was measured from 684 to 2530 microsiemens/cm. According to the Piper Diagram, the major groundwater types were magnesium-calcium bicarbonate and magnesium-calcium sulfate. The Pearson matrix showed strong and positive correlations between cations and chloride ions and negative correlations between bicarbonate and sulfate ions. Gibbs diagram considers the interaction of water and rock as the main process affecting the hydrochemistry of the groundwater of the region. The ionic and composition ratio diagrams also consider the dissolution of carbonate minerals and to a less extent, evaporite minerals as the most important factors influencing the water chemistry of the

region. The ratio of sodium to chlorine and the ratio of bicarbonate ion to sodium showed the role of halite dissolution in increasing the sodium concentration in water. The ratio of calcium to sulfate shows the role of gypsum dissolution as the source of these ions. The graph of the total concentration of magnesium and calcium ions against the total concentration of bicarbonate and sulfate ions shows the major influence of the weathering process of carbonate and sulfate rocks in the chemistry of groundwater. The ratio of bicarbonate to calcium indicates the role of calcite and dolomite dissolution in water chemistry. The ratio of bicarbonate and magnesium ions indicates the major role of dissolution of carbonate rock as the source of these ions. In the combined graphs, calcium, sodium, magnesium and sulfate ions show a linear relationship with the amount of total dissolved solids (TDS). It seems that carbonate and evaporite formations had the greatest impact on the water chemistry at the study area.

### Conclusion

Based on the results of this research, it was found that the interaction of water and rock has the most important role in the evolution of groundwater hydrochemistry. The type of groundwater in this area is mainly calcium-magnesium bicarbonate and calcium-magnesium sulfate, which was determined based on Piper's diagram. The concentration of the main cations and anions in the groundwater of the region is mainly affected by the dissolution of carbonate minerals and evaporites during the movement of groundwater from the recharge place to this part of the aquifer. However, in the parts of the area related to the G28 and G26 boreholes, a sudden changes in some parameters was found, which indicated the influence of human factors (such as the effluents and sewage). The reduction of sulfate concentration in water in some places can be caused by the activities of soil microorganisms to degrade hydrocarbon pollution.