

نقش مواد افزودنی گل پایه آبی سنگین در افزایش غلظت فلزات در پسماندهای سازند گچساران

مهین فرهادیان بابادی^{۱*}، فریبرز مسعودی^۲ و علیرضا زراسوندی^۳

^۱ دانشجوی دکترا، دانشکده علوم زمین، دانشگاه خوارزمی، تهران، ایران

^۲ دانشیار، دانشکده علوم زمین، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران

^۳ استاد، دانشکده علوم زمین، دانشگاه شهید چمران، اهواز، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۰۹/۱۹ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۱۰/۱۷

چکیده

مقادیر قابل توجهی پسماند در هر عملیات حفاری نفتی تولید می‌شود که دارای اجزای گوناگون مانند فلزات سنگین و هیدروکربن‌ها هستند. این پسماندها در گودال‌های خاکی کنار دکل حفاری و یا دریا تخلیه می‌شوند که به منظور مدیریت درست دفع آنها لازم است ماهیت ژئوشیمیایی شان به‌خوبی شناخته شود. در این پژوهش، نمونه‌برداری از مواد افزودنی گل پایه آبی سنگین، سنگ‌شناسی‌های مختلف سازند گچساران و همچنین خاک‌های پیرامون انجام شد. پس از آماده‌سازی، غلظت فلزات در نمونه‌ها به روش ICP-MS اندازه‌گیری شد. بر پایه نتایج به دست آمده، غلظت فلزات سرب، مس، آرسنیک، روی، مولیبدن، آنتیموان، جیوه و استرانسیم در پسماندها بیشتر از استانداردها و خاک‌های منطقه است. همچنین محاسبه ضریب همبستگی میان عناصر در پسماندها نشان داد که فازهای کانیاپی احتمالی، به‌صورت ناخالصی همراه با باریت حفاری وجود دارد. بررسی‌های زیست‌محیطی نیز نشان از آن دارد که این پسماندها نسبت به فلزات جیوه و آنتیموان، آرسنیک، مس و سرب بسیار آلوده هستند. استفاده از باریت با درجه خلوص بالا می‌تواند غلظت بسیاری از فلزات آلوده‌کننده را کاهش دهد.

کلیدواژه‌ها: مواد افزودنی گل حفاری، پسماندهای حفاری، باریت، فلزات.

***نویسنده مسئول:** مهین فرهادیان بابادی

E-mail: mahin.farhadian@gmail.com

۱- پیش‌نوشتار

- نفت خام: فلزات بسیاری در نفت خام وجود دارد که در میان آنها وانادیم و نیکل بیشترین غلظت را دارند.

- مواد افزودنی سیال‌های حفاری: مواد افزودنی بسته به نوع سیال‌های پایه آبی و روغنی متغیر است؛ ولی بیشتر باریت، بنتونیت، فروبار، آب و ... است.

باریت یکی از افزودنی‌های مهم سیال‌های حفاری است که به‌عنوان یک ماده وزن‌افزای برای کنترل فشار حفره چاه در عملیات حفاری مورد استفاده قرار می‌گیرد. این ماده، نامحلول، خنثی و غیرسمی است (Cantelmo, et al., 1979). فلزات موجود در باریت که از دید زیست‌محیطی خطرناک هستند شامل Hg, Cu, Cr, Zn, Pb (Creselius, 2007) و Cd (Nelson et al., 1984) هستند که این فلزات در باریت اصولاً به‌صورت نمک‌های سولفیدی نامحلول هستند (Leuterman et al., 1997). فلزات همراه با باریت ناخالص در گل حفاری به علت تحرک زیستی کم‌شان، سمی نیستند (Schaanning et al., 2002) و تنها در شرایط اسیدی قوی می‌توانند آزاد شوند.

مقادیر زیادی پسماندهای پایه آبی و روغنی در عملیات حفر چاه‌های میدان اهواز تولید و در گودال‌های حفاری شده ویژه تخلیه می‌شوند. این پسماندها آغشته به مواد هیدروکربنی و مواد افزودنی مورد استفاده در گل‌های حفاری است. باتوجه به اینکه این حوضچه‌ها به مناطق مسکونی شهر اهواز نزدیک هستند، می‌تواند آلودگی‌هایی را در این منطقه ایجاد کنند.

در این پژوهش، تأثیر مواد افزودنی گل‌های پایه آبی سنگین مانند باریت، فروبار و آب در افزایش غلظت فلزات پسماند لیتولوژی‌های مختلف سازند گچساران چاه ۴۴۹ اهواز مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین فازهای کانیاپی احتمالی همراه با باریت مورد استفاده در عملیات حفاری این چاه نیز بررسی شد.

در عملیات حفاری چاه‌های نفت و گاز به دلیل شرایط خاص زمین‌شناسی، از گل حفاری (سیال حفاری) استفاده می‌شود. وظایف گل حفاری در عملیات حفاری چاه‌های نفت شامل تمیز کردن ته چاه، انتقال تراشه‌های حفاری به‌سطح زمین، خنک کردن و روان کردن مته و ... است (Neff et al., 1987). انجمن بین‌المللی تولیدکننده نفت و گاز دو نوع سیال اصلی حفاری را معرفی کرده که شامل سیال‌های پایه آبی (WBFs) و سیال‌های غیر آب پایه (NABFs) است (Neff et al., 2000). گل‌های پایه آبی، ساده‌ترین سیال‌های حفاری هستند که پیچیدگی خاصی ندارند و بیشتر از آب و میزان متغیری باریت، رس‌ها و دیگر ترکیبات شیمیایی تشکیل شده‌اند (Neff et al., 1987). ترکیب اصلی گل‌های حفاری غیر آب پایه نیز بیشتر هیدروکربن‌های نفتی (بیشتر آن گازوئیل ۹۵ تا ۹۸ درصد) و میزان متغیری آب نمک و دیگر افزودنی‌هاست.

در هر عملیات حفاری مقادیر زیادی پسماند حفاری شامل تراشه‌ها و گل‌های حفاری چسبیده به آنها، آب و سیال‌های تکمیلی تولید می‌شود که در دکل‌های حفاری مناطق خشکی در پیت‌هایی ویژه و در دکل‌های دریایی در دریا تخلیه می‌شوند. این امر با توجه به‌نوع پسماندها و سیال باقیمانده روی آنها (پایه آبی و پایه روغنی) ممکن است سبب وارد آمدن خسارت‌هایی به محیط زیست و موجودات زنده در آن شود (John, 1996). در سال‌های اخیر، نگرانی‌های بسیاری درمورد تأثیر سیال‌های حفاری و مواد افزودنی در آنها بر خاک‌ها و آب‌های زیرزمینی و سطحی گزارش شده است که این مشکلات بیشتر در ارتباط با هدایت الکتریکی (مقدار کلرید در فاز نمکی) و حضور فلزات سنگین در محل دفن پسماندهای حفاری است (Grow Cock et al., 2002).

فلزات از چندین راه وارد سیال‌های حفاری می‌شوند:

- در نتیجه عملیات حفاری سازندهایی که این فلزات به‌طور طبیعی در آنها وجود دارند و بسیاری از آنها در هنگام عملیات حفاری وارد گل حفاری و در پایان به محیط انتقال داده می‌شوند.

۲- منطقه مورد مطالعه

میدان نفتی اهواز، بزرگ‌ترین میدان نفتی ایران است که در شمال و شمال خاوری شهر اهواز و بخشی از محدوده شهر اهواز جای گرفته است. بر پایه نقشه زمین‌شناسی

۴- تجزیه شیمیایی و پردازش‌های آماری

متغیرهای آماری مربوط به داده‌های خام شامل میانگین، کمینه و بیشینه برای ۱۳ عنصر در پسماندهای سازند گچساران چاه ۴۴۹ محاسبه و در جدول ۱ ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهد که میانگین فراوانی عناصر در نمونه‌های پسماند به ترتیب زیر است:

Fe>Sr>Mn>Cu>Pb>Zn>Ba>As>Sb>Cr>Mo>Hg>Cd

داده‌های خام مواد افزودنی گل شامل باریت، فروبار و آب و همچنین گل پایه آبی سنگین در جداول ۲ تا ۴ ارائه شده است. میانگین عناصر در نمونه‌های خاک پیرامون منطقه حفاری نیز در جدول ۵ نشان داده شده است.

۴-۱. تعیین ضریب همبستگی

ضرایب همبستگی میان عناصر مختلف در پسماندهای گچساران به دست آمد که در شکل‌های ۴-الف تا ج نشان داده شده است.

۵- بحث

۵-۱. مقایسه غلظت فلزات در پسماندهای گچساران چاه ۴۴۹ اهواز با استانداردها و خاک‌های منطقه

باریم: میزان باریم در خاک‌های جهانی میان ۹۶۰-۸۴ ppm (Kabata-Pendias & Pendias, 1992) و در خاک‌های U.S.A میان ۲۹۰-۲۴۰ ppm است (Govindaraju, 1994) که همه پسماندهای گچساران کمتر از این محدوده است. میزان باریم در همه پسماندها نیز کمتر از میانگین آن در خاک‌های منطقه مورد مطالعه (۲۶۰/۵ ppm) است (شکل ۵-الف). باریت مورد استفاده در عملیات حفاری چاه ۴۴۹ دارای ۲۴۰۰ ppm باریم، آب مورد استفاده دارای ۱۶۱/۶ μg و گل پایه آبی سنگین دارای ۳۰۰۰ ppm باریم است. غلظت باریم در پسماندهای گچساران بالا نیست در صورتی که بیشتر مصرف باریت در گل پایه آبی سنگین است.

سرب: محدوده غلظت سرب در خاک‌های جهانی ۶۷-۱۰ ppm و با میانگین ۳۲ ppm است (Kabata-Pendias & Pendias, 1992) که غلظت سرب در همه پسماندها بیشتر از این محدوده است. مقدار سرب طبق استاندارد (U.S EPA (1992) نیز در خاک‌ها میان ۲۰۰-۲ ppm و با میانگین ۱۰ گزارش شده است (Lindsay, 1979) که ۳۰ درصد پسماندها بیشتر از این محدوده است. حد بحرانی این فلز ۴۰۰-۱۰۰ ppm است (Kabata-Pendias & Pendias, 1984) که همه پسماندهای گچساران در محدوده بحرانی قرار می‌گیرند. مقدار سرب در همه پسماند نیز بیشتر از میانگین آن در خاک‌های منطقه مورد مطالعه (۸/۸ ppm) است (شکل ۵-ب). باریت مورد استفاده در عملیات حفاری چاه ۴۴۹ دارای ۴۷۴ ppm و آب مورد استفاده در عملیات حفاری نیز دارای ۰/۱ μg > سرب است. بالابودن سرب در نمونه‌های پسماند گچساران می‌تواند به دلیل استفاده از باریت در فرمولاسیون گل پایه آبی سنگین (۱۵۱ ppm) باشد. بر پایه مطالعاتی که توسط Nelson et al. (1984) صورت گرفت نیز عنصر سرب در پسماندهای حفاری یافت شد که منشأ این فلز هم از تراشه‌های حفاری و هم از باریت مورد استفاده بوده است.

مس: غلظت مس در خاک‌ها بسیار متغیر است. مقدار مس برای خاک‌های جهانی ۲۴-۱۳ ppm است (Kabata-Pendias & Pendias, 1992) که مقدار آن در همه پسماندها بیشتر از این محدوده است. غلظت سرب طبق استاندارد (U.S EPA (1992) نیز در خاک‌ها میان ۱۰۰-۲ ppm و با میانگین ۳۰ گزارش شده است (Lindsay, 1979) که میزان مس در همه نمونه‌های پسماند بیشتر از این محدوده است. حد بحرانی این فلز ۱۲۵-۶۰ ppm است (Kabata-Pendias & Pendias, 1984) که همه نمونه‌های گچساران بیشتر از این محدوده بحرانی هستند. مقدار مس در همه نمونه‌های پسماند نیز بیشتر از میانگین آن در خاک‌های منطقه مورد مطالعه (۲۳/۹۵ ppm) است (شکل ۵-پ). باریت مورد استفاده در عملیات حفاری چاه ۴۴۹

۱:۰۰۰۰۰ منطقه که در شکل ۱ نشان داده شده است، سازند آواری آغاچاری در سطح زمین رخنمون دارد و به سوی ژرفا، سازندهای میشان، گچساران، آسماری، پابده، گورپی، ایلام، سروک قرار دارند. ابتدا با هماهنگی اداره زمین شناسی مناطق نفت‌خیز، چاه ۴۹۹ در میدان نفتی اهواز (شکل ۲) و همچنین سازند گچساران (باتوجه به استفاده از گل پایه آبی سنگین برای حفاری این سازند) برای بررسی نقش باریت در مقدار فلزات در پسماندهای حفاری پایه آبی سنگین انتخاب شدند.

۳- نمونه برداری و آماده‌سازی نمونه‌ها

مواد اولیه گل پایه آبی سنگین مورد استفاده در عملیات حفاری سازند گچساران که احتمال می‌رفت منشأ فلزات در پسماندهای حفاری باشند، باریت، فروبار و آب بودند. ۲ نمونه ۲۰ گرم از باریت و فروبار و ۱ نمونه آب با وزن ۱۲۰ سی سی در آزمایشگاه گل حفاری شرکت ملی نفت گردآوری شد.

در عملیات حفاری چاه ۴۴۹ اهواز، ۵ حفره وجود دارد که سیال‌های مورد استفاده در عملیات حفاری این چاه و همچنین سازندهای موجود در هر حفره متفاوت است. سومین حفره در سازند گچساران و گل مورد استفاده در آن گل پایه آبی سنگین است که نمونه برداری همزمان با حفاری این حفره و از پسماند سنگ شناسی‌های مختلف سازند گچساران و گل پایه آبی انجام شد که در ادامه توضیح داده می‌شود؛

روش ساخت سیال حفاری سومین حفره ۱/۴ و نمونه برداری از آن: این حفره در سازند گچساران است و از گل پایه آبی سنگین برای حفاری آن استفاده شد که روش ساخت آن به صورت: آب + نمک در حد اشباع + آهک + نشاسته سبز ۱۰ تا ۱۴ بشکه/پوند + باریت تا وزن ۱۳۵ PCF و از وزن ۱۳۵ PCF به بالا باریت و فروبار به نسبت ۳ به ۱ استفاده شد.

۱ نمونه گل پایه آبی سنگین پیش از ورود به چاه با وزن ۱۲۰ سی سی برداشته شد. همچنین از پسماند سنگ شناسی‌های مختلف سازند گچساران شامل پسماندهای انیدرید در ژرفاهای ۱۷۵۰، ۱۷۸۰، ۱۹۱۰، ۲۰۲۵، ۲۲۳۵، ۲۲۷۵، ۲۴۲۵، ۲۴۳۵ متر، پسماندهای نمک در ژرفاهای ۱۸۱۲، ۲۰۸۰، ۲۱۱۰، ۲۱۹۰، ۲۲۶۰، ۲۲۸۴، ۲۳۵۰، ۲۴۰۰ متر، پسماندهای آهک در ژرفاهای ۱۸۶۰ و ۱۹۷۸، پسماندهای مارن خاکستری در ژرفاهای ۱۸۲۵، ۱۸۴۸، ۱۹۸۴، ۲۰۵۰، ۲۰۴۵، ۲۱۴۰، ۲۱۸۰، ۲۲۲۰، ۲۲۴۰، ۲۳۱۰ متر، پسماندهای مارن سرخ در ژرفاهای ۱۷۶۶، ۱۷۹۵، ۱۸۳۵، ۱۸۹۶، ۱۹۶۸، ۲۱۰۳، ۲۱۵۰ متر و همچنین پسماند شیل‌های پوش سنگ در ژرفاهای ۲۴۰۹ نمونه برداری انجام شد (شکل ۳).

نمونه‌های پسماند هر کدام از سنگ شناسی‌های اصلی سازند گچساران از روی الک لرزان و به میزان ۱ Kg (به جز پسماند شیل که ۵۰۰ گرم بود) برداشته شد. سنگ شناسی‌های مشابه با هم مخلوط و همگن و به آزمایشگاه انتقال داده شدند. همچنین نمونه برداری از خاک منطقه (به عنوان نمونه شاهد) در فاصله ۵۰۰ متر از چاه مورد نظر و به وزن ۱ کیلوگرم انجام شد.

نمونه‌های آب، گل‌های پایه آبی به وزن ۱۲۰ سی سی درون ظروف پلی اتیلن (Eaton, et al., 1998) و نمونه‌های باریت، فروبار، پسماندهای مختلف سازند گچساران و خاک درون کیسه‌های پلاستیکی گذاشته شدند.

پسماندهای پایه آبی و خاک‌های منطقه درون آون به مدت ۲ ساعت در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد در آزمایشگاه خشک و سپس نمونه‌ها در آسیاب ریخته و پودر شدند. نمونه‌های پودر شده از الک ۲۰۰ مش عبور داده شدند. پیش از پودر کردن هر نمونه، دستگاه و الک با استون و پنبه تمیز شد تا احتمال آلودگی نمونه‌ها کمتر شود. سپس ۲۰ گرم از هر نمونه به منظور اندازه گیری فلزات سنگین به روش ICP-MS به آزمایشگاه A.L.S. کانادا فرستاده شد. تجزیه نمونه‌های مایع توسط آزمایشگاه Labwest استرالیا و نمونه‌های جامد توسط آزمایشگاه A.L.S. کانادا به روش ICP-MS انجام شد.

غلظت آن در همه نمونه‌های پسماند بیشتر از این محدوده است. همچنین غلظت آنتیموان در همه پسماندهای گچساران بیشتر از محدوده بحرانی ۱۰-۵ ppm (Kabata-Pendias & Pendias, 1984) است. مقدار آنتیموان در همه نمونه‌های پسماند نیز بیشتر از میانگین آن در خاک‌های منطقه مورد مطالعه (۰/۴۳ ppm) است (شکل ۵-ج). میزان آنتیموان در باریت مورد استفاده در عملیات حفاری چاه ۴۴۹، ۱۰۸ ppm و آب مورد استفاده نیز دارای ۳ μg/l آنتیموان است. مقدار این عنصر در گل پایه‌آبی سنگین ۳۴ ppm اندازه‌گیری شده است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که منشأ عنصر آنتیموان در این پسماندها از باریت مورد استفاده در گل حفاری است.

– **جیوه:** مقدار جیوه در همه پسماندهای گچساران بیشتر از مقدار آن در خاک‌های جهانی (۰/۲۶-۰/۰۵ ppm) (Kabata-Pendias & Pendias, 1992) است. مقدار جیوه طبق استاندارد U.S EPA (1992) در خاک‌ها بین ۰/۳-۰/۰۱ ppm و با میانگین ۰/۰۳ گزارش شده است (Lindsay, 1979) که مقدار جیوه در همه نمونه‌ها بیشتر از این محدوده است. مقدار جیوه در همه پسماندها نیز بیشتر از میانگین آن در خاک‌های منطقه مورد مطالعه (۰/۱۷۵ ppm) است (شکل ۵-ح). میزان جیوه در باریت مورد استفاده در عملیات حفاری چاه ۴۴۹، ۳/۴۳ ppm و آب مورد استفاده نیز دارای ۰/۱ μg/l جیوه است. بالابودن غلظت جیوه در نمونه‌های پسماند گچساران به دلیل استفاده از باریت در گل پایه‌آبی سنگین (۱/۹۹ ppm) در عملیات حفاری این سازند است.

– **کادمیم:** غلظت کادمیم در خاک‌ها میان ۰/۰۶-۱/۱ ppm با میانگین جهانی ۰/۵۳ ppm (آستانه آلودگی) است (Kabata-Pendias & Pendias, 1992) که غلظت آن در ۶۰ درصد نمونه‌های پسماند بیشتر از این محدوده است. مقدار کادمیم طبق استاندارد U.S EPA (1992) در خاک‌ها میان ۰/۷-۰/۰۱ ppm و با میانگین ۰/۰۶ گزارش شده است (Lindsay, 1979) که مقدار آن در ۷۰ درصد نمونه‌ها بیشتر از این محدوده است. غلظت کادمیم در هیچ کدام از پسماندها در حد بحرانی ۳-۸ ppm (Kabata-Pendias & Pendias, 1984) قرار نمی‌گیرد. مقدار کادمیم در همه نمونه‌های پسماند نیز بیشتر از میانگین آن در خاک‌های منطقه مورد مطالعه (۰/۲۸۵ ppm) است (شکل ۵-خ). باریت مورد استفاده در عملیات حفاری چاه ۴۴۹ دارای ۰/۷۸ ppm و آب مورد استفاده در عملیات حفاری نیز دارای ۰/۱۵ μg/l کادمیم است که بالابودن کادمیم در نمونه‌های پسماند گچساران تا حدودی می‌تواند به دلیل استفاده از باریت در فرمولاسیون گل پایه‌آبی سنگین (۰/۱۶ ppm) باشد. در گزارشات سازمان حفاظت محیط زیست ایالات متحده نیز نشان داده شده است که کادمیم تخلیه شده به محیط در طی فعالیت‌های حفاری، پتانسیل بالایی برای آلودگی زیست‌محیطی در محیط دریایی و انتقال به انسان در طی مصرف غذای دریایی آلوده دارد که باریت منبع اصلی این فلز در پسماندهای حفاری بوده است.

– **کبالت:** غلظت کبالت در خاک‌های جهانی میان ۰/۱-۷۰ ppm (Kabata-Pendias & Pendias, 1992) و با میانگین ۸ ppm است (Tisdale et al., 1985) که مقدار آن در ۱۵ درصد نمونه‌ها بیشتر از این مقدار میانگین است. میزان کبالت در همه نمونه‌ها کمتر از حد بحرانی ۵۰-۲۵ ppm است (Kabata-Pendias & Pendias, 1984). مقدار کبالت در ۲۵ درصد پسماندها نیز بیشتر از میانگین آن در خاک‌های منطقه مورد مطالعه (۹/۸۵ ppm) است (شکل ۵-د). مقدار کبالت در پسماند مارن خاکستری گچساران به علت استفاده از فروبار در ترکیب گل پایه‌آبی سنگین بالاست. مقدار این عنصر در فروبار ۱۱ اندازه‌گیری شده است.

– **استرانسیم:** مقدار میانگین استرانسیم در خاک‌های سطحی ۲۵۰ ppm و در خاک‌های مختلف ۱۰۰۰ ppm است (Kabata-Pendias & Pendias, 1992) که مقدار آن در ۷۰ درصد نمونه‌ها بیشتر از مقدار آن در خاک‌های مختلف است. مقدار

دارای ۵۸۷ ppm و آب مورد استفاده نیز دارای ۱۱۰ μg/l مس است. بالابودن غلظت مس در نمونه‌های پسماند گچساران می‌تواند به دلیل استفاده از باریت در ترکیب گل پایه‌آبی سنگین (۱۶۲ ppm) باشد. بر پایه مطالعاتی که توسط Nelson et al. (1984) صورت گرفت نیز عنصر مس در پسماندهای حفاری یافت شد که منشأ این فلز هم از تراشه‌های حفاری و هم از باریت مورد استفاده بوده است.

– **آرسنیک:** مقدار آستانه آلودگی آرسنیک ۱۵ ppm است (NRCC, 1978) که مقدار آرسنیک در همه نمونه‌های پسماند بالاتر از این آستانه آلودگی است. حد بحرانی آرسنیک نیز ۵۰-۲۰ گزارش شده است (Kabata-Pendias & Pendias, 1984) که همه نمونه‌ها در این محدوده و بیشتر از آن قرار دارند. مقدار آرسنیک طبق استاندارد U.S EPA (1992) نیز در خاک‌ها بین ۱-۵۰ ppm و با میانگین ۵ گزارش شده است (Lindsay, 1979) که میزان آن در همه نمونه‌ها در این محدوده و بیشتر از آن هستند. مقدار آرسنیک در همه نمونه‌های پسماند نیز بیشتر از میانگین آن در خاک‌های منطقه مورد مطالعه (۱/۵ ppm) است (شکل ۵-ت). میزان آرسنیک در باریت مورد استفاده در عملیات حفاری چاه ۴۴۹، ۲۶ ppm و آب مورد استفاده نیز دارای ۵/۳ μg/l آرسنیک است. بالابودن غلظت آرسنیک در پسماندهای گچساران تا حدودی می‌تواند به دلیل استفاده از باریت در فرمولاسیون گل پایه‌آبی سنگین (۱۹ ppm) باشد که در عملیات حفاری این سازند مورد استفاده قرار می‌گیرد. بر پایه مطالعاتی که توسط Nelson et al. (1984) صورت گرفت نیز عنصر آرسنیک در پسماندهای حفاری یافت شد که منشأ این فلز هم از تراشه‌های حفاری و هم از باریت مورد استفاده بوده است.

– **روی:** مقدار روی در خاک‌های غیر آلوده جهانی ۱۲۵-۱۷ ppm است (Kabata-Pendias & Pendias, 1992) که ۵۵ درصد نمونه‌های پسماند غلظتی بیشتر از این محدوده دارند. حد بحرانی عنصر روی ۴۰۰-۷۰ گزارش شده است (Kabata-Pendias & Pendias, 1984) که همه پسماندهای گچساران در این محدوده بحرانی قرار می‌گیرند. مقدار روی طبق استاندارد U.S EPA (1992) در خاک‌ها میان ۳۰۰-۱۰ و با میانگین ۵۰ گزارش شده است (Lindsay, 1979) که میزان آن در همه پسماندها بیشتر از این مقدار میانگین است. غلظت روی در همه پسماندها نیز بیشتر از میانگین آن در خاک‌های منطقه مورد مطالعه (۶۴/۵ ppm) است (شکل ۵-ث). میزان روی در باریت مورد استفاده در عملیات حفاری چاه ۴۴۹، ۱۰۳ ppm و آب مورد استفاده نیز دارای ۲۴ μg/l روی است. مقدار روی در گل پایه‌آبی سنگین ۵۷/۳ ppm اندازه‌گیری شده است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که منشأ عنصر روی در این پسماندها تا حدودی به دلیل استفاده از باریت در گل حفاری است.

– **مولیبدن:** غلظت مولیبدن در خاک‌های جهانی ۳۵-۷/۰۱ ppm (Kabata-Pendias & Pendias, 1992) با میانگین ۲ ppm است (Tisdale et al., 1985) که مقدار آن در ۸۵ درصد نمونه‌های پسماند بیشتر از این مقدار میانگین است. همچنین همه پسماندها در محدوده بحرانی ۱۰-۲ قرار می‌گیرند (Kabata-Pendias & Pendias, 1984). میزان مولیبدن در همه نمونه‌ها نیز بیشتر از میانگین در خاک‌های منطقه مورد مطالعه (۰/۹۹ ppm) است (شکل ۵-ج). میزان مولیبدن در باریت و آب مورد استفاده در عملیات حفاری سازند گچساران، به ترتیب ۴۹/۵ μg/l، ۰/۲۲ ppm است. غلظت مولیبدن در پسماندهای گچساران بالاست که تا حدودی به دلیل استفاده از باریت در فرمولاسیون گل پایه‌آبی سنگین (۲/۶ ppm) مورد استفاده در عملیات حفاری آن است.

– **آنتیموان:** غلظت آنتیموان در خاک‌های سطحی ۴-۰/۰۵ ppm است (Kabata-Pendias & Pendias, 1992) که مقدار آن در همه پسماندهای گچساران بیشتر از این محدوده است. میزان آنتیموان در خاک‌های U.S.A میان ۱۴-۰/۱۱ و با میانگین ۲/۴ ppm است (Govindaraju, 1994) که

وقتی جیوه همراه با نهشته‌های باریت دیده شود به احتمال زیاد به عنوان یک ترکیب کمیاب در کانی‌های سولفیدی مانند اسفالریت، پیریت و یا گالن است. عنصر روی تنها با کادمیم ضریب همبستگی بالایی ($R^2 = 0.91$ با سطح اطمینان ۹۵٪) دارد. بر پایه مطالعات Trefry & Smith (2003) اسفالریت فاز در برگیرنده عنصر روی در نهشته‌های باریت است.

۶- بررسی‌های زیست محیطی

روش‌های متفاوتی برای تشخیص تجمع غیر عادی آلوده‌کننده‌ها وجود دارد که از متداول‌ترین این روش‌ها تعیین فاکتور غنی‌شدگی (Ef) و شاخص تجمع زمین (I_{geo}) است.

– **فاکتور غنی‌شدگی:** در این روش غلظت فلزات سنگین، فرعی و کمیاب اندازه‌گیری شده نسبت به یک فلز مرجع مانند Fe, Al, Sc, Mn بهنجار می‌شود (Ravichandran et al., 1995) که در این مطالعه از عنصر آهن به عنوان عنصر مرجع و از مقادیر میانگین زمینه منطقه مورد مطالعه به عنوان مقادیر پس‌زمینه استفاده شده است. معادله فاکتور غنی‌شدگی به صورت زیر است:

$$Ef = \frac{(M/Fe) Sample}{(M/Fe) Background}$$

در این معادله $(\frac{M}{Fe}) Sample$ نسبت غلظت فلز به آهن در نمونه مورد مطالعه و $(\frac{M}{Fe}) Background$ نسبت غلظت فلز به آهن در نمونه زمینه منطقه مورد مطالعه است. بر پایه فاکتور غنی‌شدگی ۵ گروه آلودگی تشخیص داده شده است (Sutherland, 2000) (جدول ۶-الف). فاکتور غنی‌شدگی برای همه عناصر به دست آمد که در جدول ۶-ب ارائه شده است.

– **شاخص تجمع زمین (I_{geo}):** این شاخص توسط Muller (1979) برای بررسی کمی آلودگی فلزات در رسوبات معرفی شد که از فرمول زیر به دست می‌آید:

$$I_{geo} = \log_2 \frac{C_n}{1.5 B_n}$$

C_n مقدار عنصر در نمونه مورد مطالعه و B_n مقدار عنصر مورد نظر در نمونه زمینه منطقه مورد مطالعه است. ضریب ۱/۵ برای حذف تأثیر سنگ‌شناسی‌های مختلف در منطقه است. بر پایه نتایج شاخص تجمع زمین، ۷ گروه آلودگی تشخیص داده شده است (Forstner, 1990) (جدول ۷-الف). شاخص تجمع زمینی برای همه عناصر به دست آمده و در جدول ۷-ب ارائه شده است.

۷- نتیجه‌گیری

بررسی‌های انجام گرفته روی غلظت فلزات در مواد افزودنی گل حفاری پایه آبی سنگین و سنگ‌شناسی‌های مختلف سازند گچساران نشان می‌دهد که برخی از فلزات مانند سرب، آرسنیک، روی، مولیبدن، آنتیموان، جیوه و استرانسیم در پسماندهای گچساران بیشتر از استانداردها و خاک‌های منطقه است. غلظت این فلزات در باریت حفاری نیز بالاست. بررسی ضریب همبستگی میان عناصر در پسماندها نشان از این دارد که فازهای کانیایی احتمالی دیگری مانند گالن و اسفالریت (به عنوان ناخالصی همراه با باریت حفاری) سبب افزایش فلزات یادشده در پسماندها شده است. همچنین با وجود استفاده از باریت در ترکیب گل پایه آبی سنگین، غلظت باریت در پسماندها بالاست نیست و این خود می‌تواند وجود ناخالصی‌های همراه با باریت حفاری را تقویت کند. بر پایه بررسی‌های زیست محیطی نیز این پسماندها نسبت به فلزات جیوه و آنتیموان به شدت آلوده، نسبت به آرسنیک به شدت تا بسیار آلوده، نسبت به مس و سرب بسیار آلوده، نسبت به کادمیم و مولیبدن به نسبت آلوده، نسبت به روی

استرانسیم در همه نمونه‌های پسماند نیز بیشتر از میانگین آن در خاک‌های منطقه مورد مطالعه (۵۴۹ ppm) است (شکل ۵-ذ). مقدار استرانسیم در پسماندهای گچساران نیز به دلیل استفاده از گل پایه آبی سنگین بالاست. باریت مورد استفاده در گل آبی سنگین دارای ۸۷۶ ppm استرانسیم است و تا حدودی سبب افزایش استرانسیم در این سازند شده است.

– **منگنز:** غلظت منگنز در خاک‌های جهانی میان ۷-۹۲۰۰ ppm با میانگین ۴۳۷ ppm است (Kabata-Pendias & Pendias, 1992) که مقدار آن در ۷۰ درصد نمونه‌ها بیشتر از این مقدار میانگین است. مقدار منگنز طبق استاندارد U.S EPA (1992) در خاک‌ها میان ۲۰۰-۳۰۰۰ ppm و با میانگین ۶۰۰ گزارش شده است (Lindsay, 1979) که میزان آن در ۴۰ درصد نمونه‌ها بیشتر از این مقدار میانگین است. همچنین مقدار منگنز در همه نمونه‌های پسماند کمتر از محدوده بحرانی ۱۵۰۰۰-۳۰۰۰۰ ppm است (Kabata-Pendias & Pendias, 1984). مقدار منگنز در ۷۰ درصد نمونه‌های پسماند نیز بیشتر از میانگین آن در خاک‌های منطقه مورد مطالعه (۴۳۱/۵ ppm) است (شکل ۵-ر). میزان منگنز در باریت مورد استفاده در عملیات حفاری چاه ۴۴۹ ppm، ۲۵۹ ppm و آب مورد استفاده نیز دارای ۰/۲۱ $\mu\text{g/l}$ منگنز است. همچنین مقدار این عنصر در گل پایه آبی سنگین ۳۳۹ ppm اندازه‌گیری شده است و می‌توان نتیجه گرفت که باریت تا حدودی سبب افزایش منگنز در پسماندهای گچساران شده است.

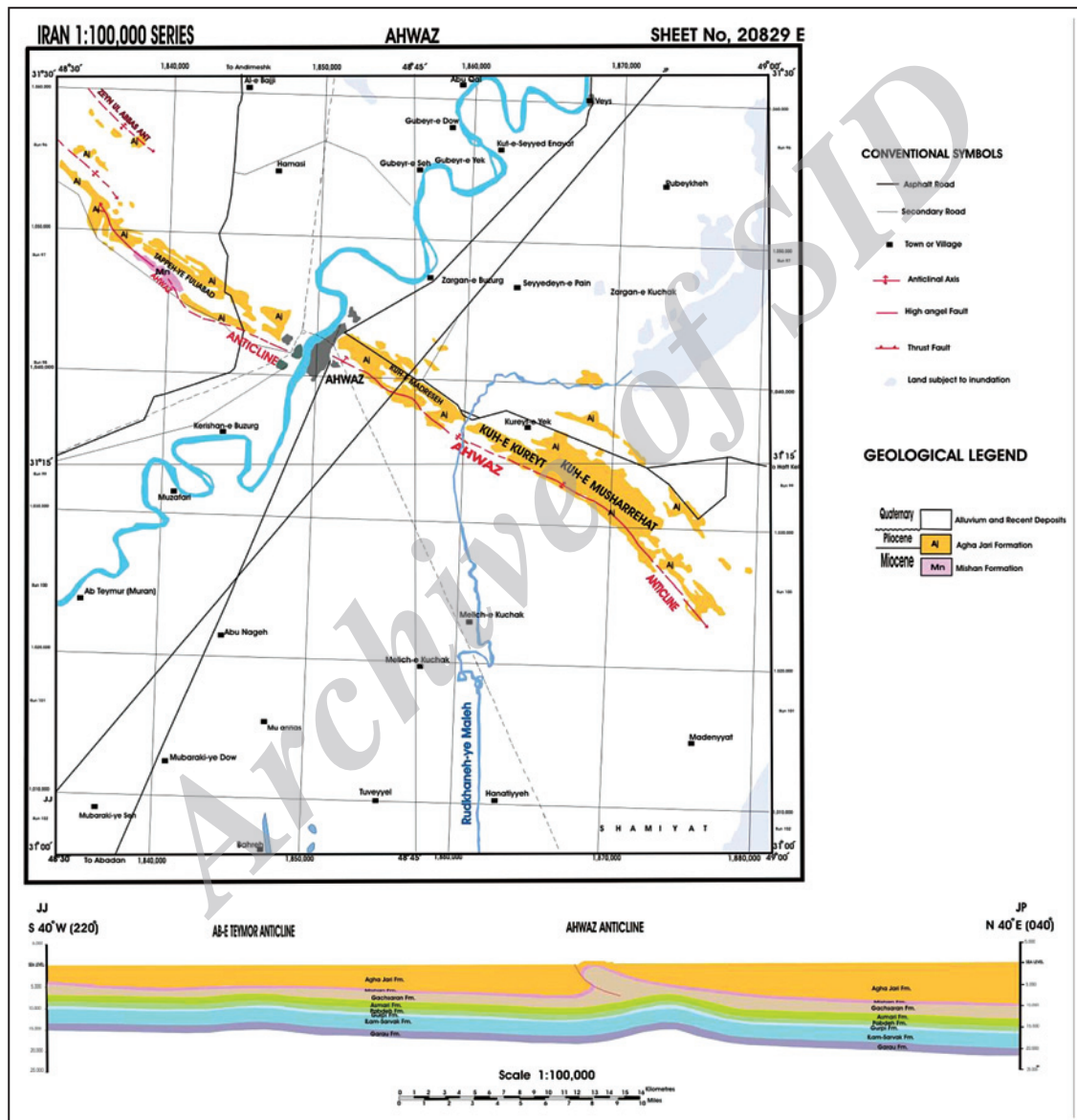
– **آهن:** غلظت آهن در خاک‌های جهانی در محدوده ۵۰۰۰-۵۰۰۰۰ ppm (Kabata-Pendias & Pendias, 1992) و با میانگین ۳۸۰۰۰ است (Tisadale et al., 1985) که میزان آن در همه نمونه‌های پسماند در این محدوده قرار دارند. مقدار آهن طبق استاندارد U.S EPA (1992) در خاک‌ها میان ۷۰۰۰-۵۵۰۰۰۰ ppm و با میانگین ۳۸۰۰۰ گزارش شده است (Lindsay, 1979) که میزان آهن در همه نمونه‌ها کمتر از این مقدار میانگین است. مقدار آهن در ۱۵ درصد نمونه‌های پسماند بیشتر از میانگین آن در خاک‌های منطقه مورد مطالعه (۲۲۸۰۰ ppm) است (شکل ۵-ز). میزان آهن در پسماند مارن سرخ گچساران نسبت به بقیه سنگ‌های گچساران بالاتر است که تا حدودی می‌تواند به دلیل استفاده از فروپار (۲۵۶۰۰ ppm Fe) در ترکیب گل پایه آبی سنگین باشد.

منشأ افزایش برخی از عناصر در نمونه‌های گچساران، باریت حفاری در نظر گرفته شد. به طور کلی فلزات در باریت به صورت جانشینی در ساختار باریت، یا جانشینی در فازهای فرعی مجزا و یا به صورت یک ترکیب اصلی در کانی‌های مجزا همراه با باریت هستند. در این مطالعه از ضریب همبستگی میان عناصر (بر پایه ارتباط میان آنها) برای به دست آوردن فازهای کانیایی احتمالی در باریت حفاری استفاده شد (شکل‌های ۴-الف تا ج). میان عنصر باریت و هیچ کدام از عناصر دیگر ضریب همبستگی بالایی دیده نشد. این عنصر تنها با عنصر استرانسیم ضریب همبستگی کمی بالا ($R^2 = 0.73$) با سطح اطمینان ۹۵٪ را نشان می‌دهد که می‌توان گفت استرانسیم جانشین باریت در ساختار باریت شده است. بالا بودن غلظت برخی از عناصر (به جز باریت) در پسماندهای گچساران و پایین بودن ضریب همبستگی باریت با این عناصر نشان می‌دهد که افزون بر باریت، فازهای کانیایی دیگری به صورت ناخالصی همراه با آن وجود دارد که سبب افزایش آنها در پسماندهای گچساران شده است. ضریب همبستگی بالایی میان عنصر سرب با عناصر مس ($R^2 = 0.97$) با سطح اطمینان ۹۵٪، آنتیموان ($R^2 = 0.9$) با سطح اطمینان ۹۵٪، جیوه ($R^2 = 0.84$) با سطح اطمینان ۹۵٪ و آرسنیک ($R^2 = 0.89$) با سطح اطمینان ۹۵٪ وجود دارد. بر پایه مطالعات Hutchison (1983) کانی گالن یکی از فازهای کانیایی در برگیرنده سرب است که همراه با نهشته‌های باریت یافت می‌شود. بالا بودن ضریب همبستگی میان عناصر یادشده نشان از آن دارد که این عناصر همراه با سرب در ساختار کانی گالن هستند. بر پایه مطالعات Komov et al. (1987) نیز

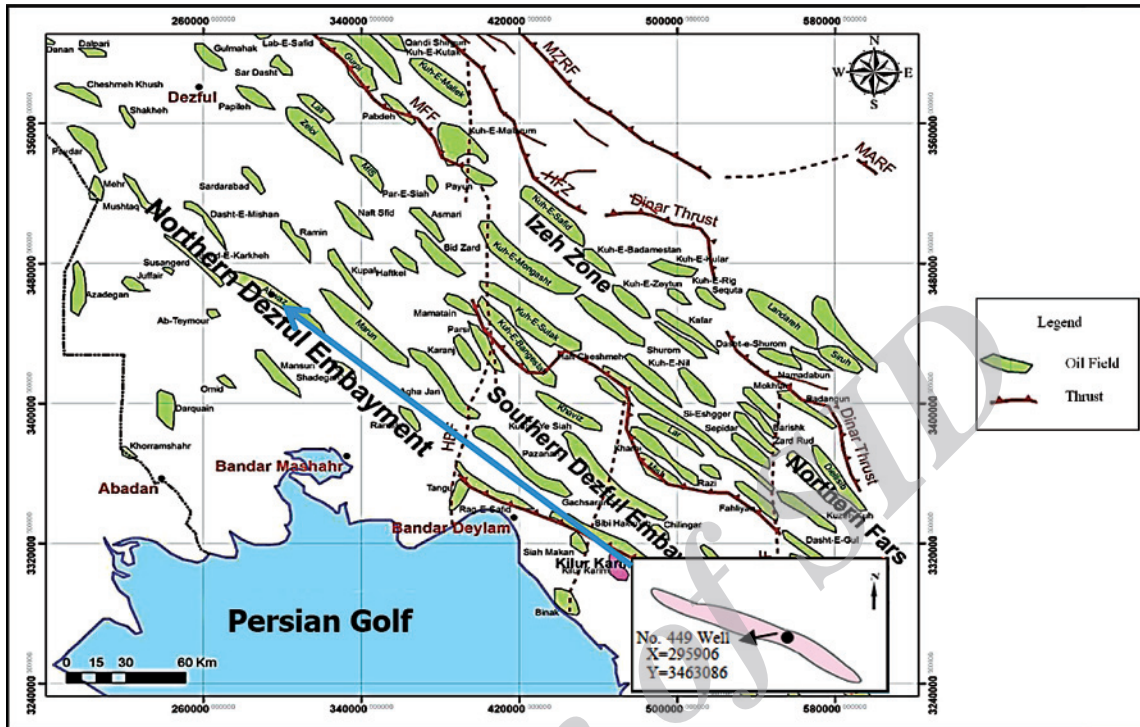
سپاسگزاری

از همکاری شرکت ملی حفاری و اداره زمین شناسی مناطق نفت خیز در انجام این پژوهش سپاسگزاری می‌شود. در مراحل مختلف از راهنمایی‌های زنده یاد دکتر عبدالمجید یعقوب پور استفاده شده است؛ روحش شاد باد.

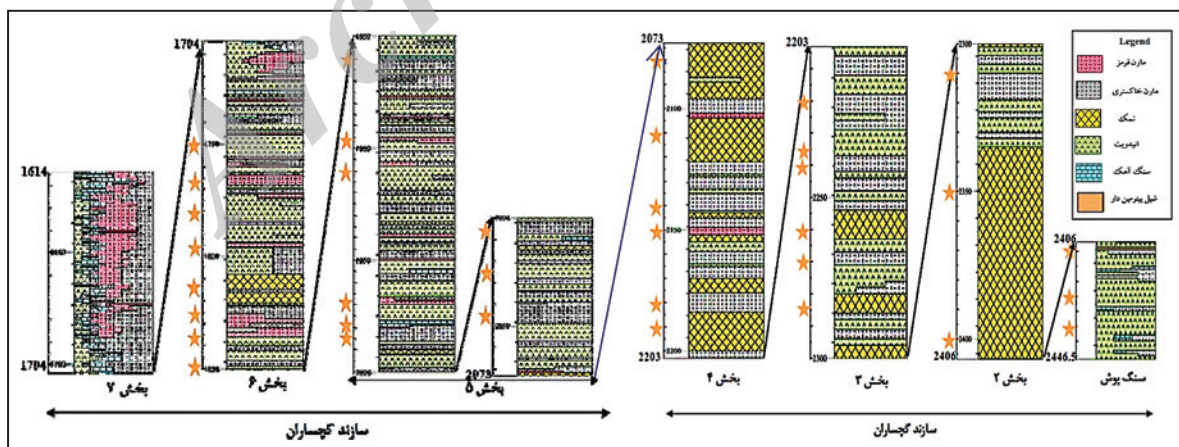
و استرانسیم غیر آلوده تا به نسبت آلوده و نسبت به باریم، کبالت، منگنز و آهن غیر آلوده هستند. استفاده از باریت‌های حفاری با درجه خلوص بیشتر می‌تواند غلظت فلزات یاد شده را در پسماندهای حفاری پایین تر آورد و سبب ورود مقادیر کمتری از فلزات به محیط زیست شود.



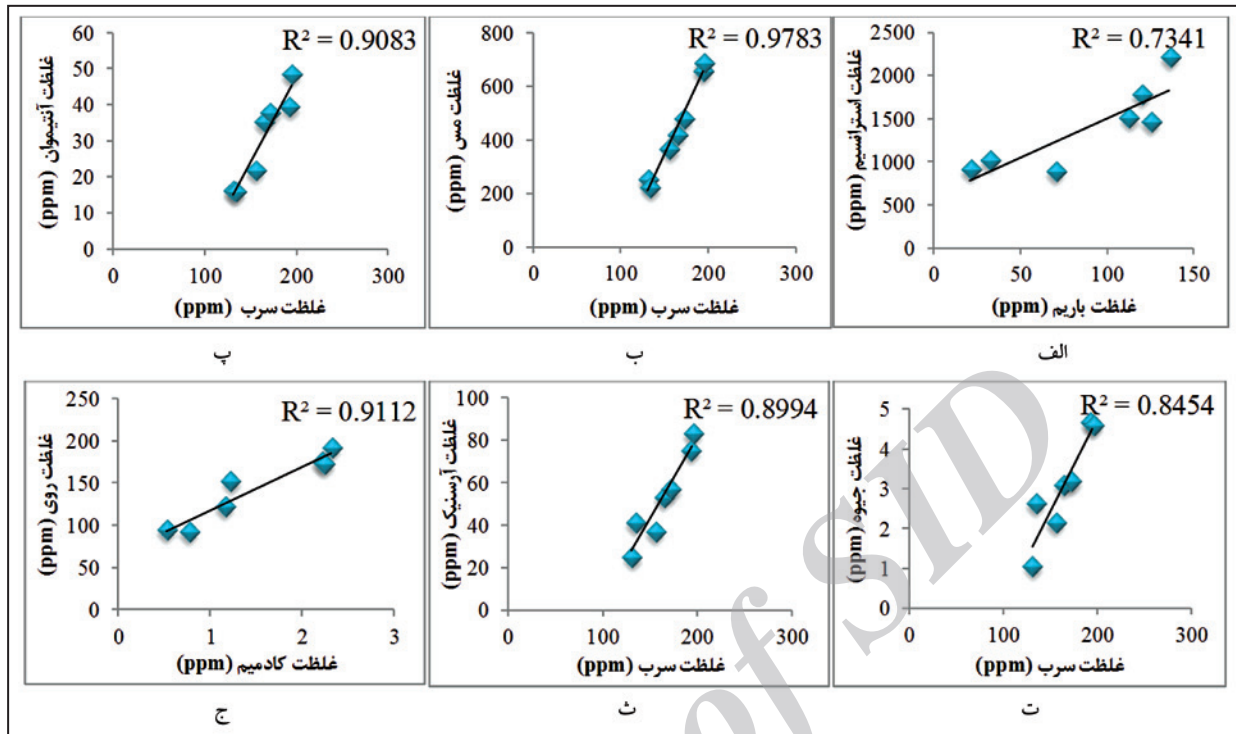
شکل ۱- نقشه زمین شناسی ۱:۱۰۰۰۰۰ منطقه (با تغییرات از Macieod, 1969).



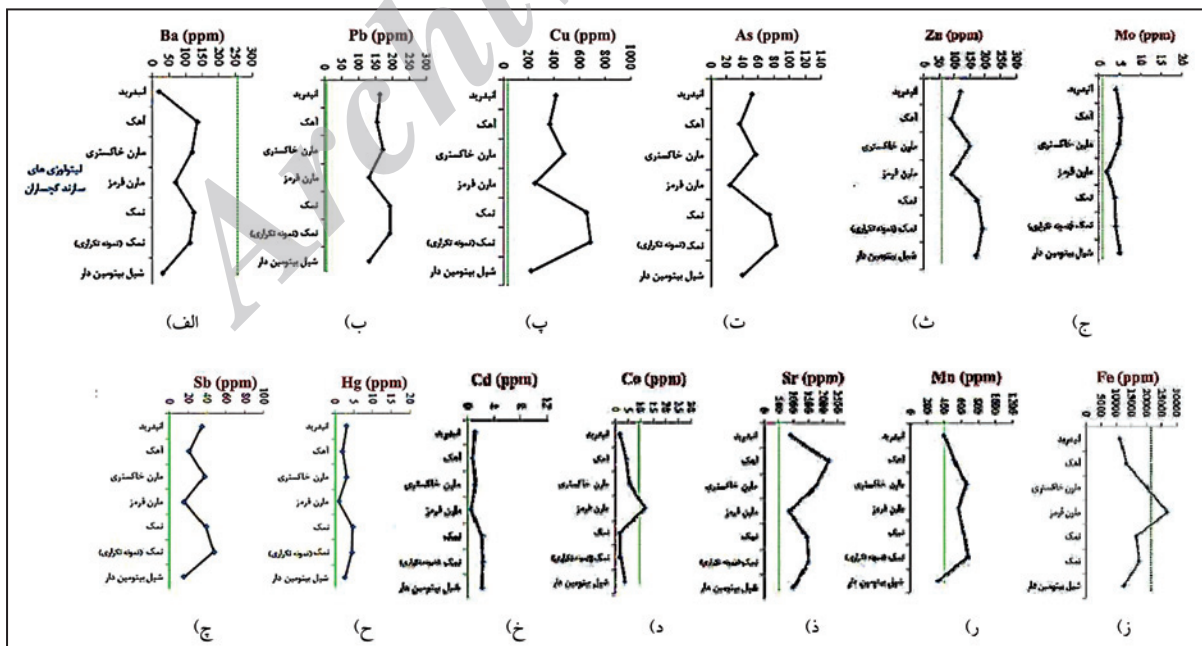
شکل ۲- نقشه جغرافیایی موقعیت میدین فروافتادگی دزفول (با تغییرات از Insalaco et al., 2006) و موقعیت چاه ۴۴۹ اهواز.



شکل ۳- لاگ سازند گچساران چاه ۴۴۹ اهواز و ژرفای نمونه برداری که با نشانه ستاره مشخص شده است.



شکل ۴- الف) ضریب همبستگی میان باریم و استرانسیم؛ ب) ضریب همبستگی میان سرب و مس؛ پ) ضریب همبستگی میان سرب و آنتیموان؛ ت) ضریب همبستگی میان سرب و جیوه؛ ث) ضریب همبستگی میان سرب و آرسنیک؛ ج) ضریب همبستگی میان روی و کادمیم.



شکل ۵- غلظت فلزات در پسماند سنگ‌شناسی‌های مختلف سازند گچساران چاه ۴۴۹ (خاک‌های منطقه: خط چین). الف) باریم؛ ب) سرب؛ پ) مس؛ ت) آرسنیک؛ ث) روی؛ ج) مولیبدن؛ ج) آنتیموان؛ ج) جیوه؛ خ) کادمیم؛ د) کبالت؛ ذ) استرانسیم؛ ر) منگنز؛ ز) آهن.

جدول ۱- متغیرهای آماری داده‌های خام نمونه‌های پسماند گچساران (تعداد نمونه: ۷؛ داده‌ها بر پایه ppm).

عنصر	Ba	Pb	Cu	As	Zn	Mo	Sb	Hg	Cd	Co	Sr	Mn	Fe
میانگین	88.14	163.44	437.42	53	142.8	4.17	30.52	3.05	1.49	4.51	1392.1	540.7	16985.7
کمینه	21	130.9	220	25	92	1.97	15.8	1.05	0.52	1.7	877	334	11200
بیشینه	136	194.6	684	83	192	5.32	48.2	4.67	2.32	12.1	2210	676	27100
انحراف معیار	47.2	25.5	180.8	20.7	40.5	1.11	12.7	1.3	0.7	3.6	495.9	131.5	5479.7

جدول ۲- داده‌های خام مواد افزودنی گل پایه آبی سنگین (داده‌ها بر پایه ppm).

عنصر	Ba	Pb	Cu	As	Zn	Mo	Sb	Hg	Cd	Co	Sr	Mn	Fe
باریت	2400	474	587	26	449	0.22	108	3.43	0.78	0.7	3480	259	4000
فروبار	210	40	14	-	139	0.1	0.4	-	0.1	11	-	128	360000

جدول ۳- داده‌های خام مواد افزودنی گل پایه آبی سنگین (داده‌ها بر پایه $\mu\text{g/L}$).

عنصر	Ba	Pb	Cu	As	Zn	Mo	Sb	Hg	Cd	Co	Sr	Mn	Fe
آب	61	<0.1	10	5.3	24	49.5	3	0.1	0.15	0.22	4920	0.21	<10

جدول ۴- داده‌های خام گل پایه آبی سنگین (داده‌ها بر پایه ppm).

عنصر	Ba	Pb	Cu	As	Zn	Mo	Sb	Hg	Cd	Co	Sr	Mn	Fe
گل پایه آبی سنگین	2000	151	162	19	57.3	2.6	34	1.99	0.16	0.9	876	339	3890

جدول ۵- میانگین عناصر در نمونه‌های خاک پیرامون منطقه حفاری (تعداد نمونه: ۲؛ داده‌ها بر پایه ppm).

عنصر	Ba	Pb	Cu	As	Zn	Mo	Sb	Hg	Cd	Co	Sr	Mn	Fe
میانگین	260.5	8.8	23.95	1.5	64.5	0.99	0.43	0.0175	0.285	9.85	549	431.5	22800

جدول ۶- الف) گروه‌های آلودگی بر پایه فاکتور غنی‌شدگی.

گروه آلودگی	Ef	سطح آلودگی
۱	<۲	تهی تا کمی غنی‌شدگی
۲	۲-۵	به نسبت غنی‌شدگی
۳	۵-۲۰	غنی‌شدگی قابل توجه
۴	۲۰-۴۰	به شدت غنی‌شدگی
۵	>۴۰	بینهایت غنی‌شدگی

آدول ۶-ب) فاکتور غنی شدگی عناصر در پسماندهای گچساران.

عناصر	Ef	سطح آلودگی	عناصر	Ef	سطح آلودگی
Ba	0.45	تهی تا کمی غنی شدگی	Sb	95.41	بی نهایت غنی شدگی
Pb	24.95	به شدت غنی شدگی	Hg	234.57	بی نهایت غنی شدگی
Cu	24.54	به شدت غنی شدگی	Cd	7.02	غنی شدگی قابل توجه
As	47.48	بی نهایت غنی شدگی	Co	0.6	تهی تا کمی غنی شدگی
Zn	2.97	به نسبت غنی شدگی	Sr	3.4	به نسبت غنی شدگی
Mo	5.66	غنی شدگی قابل توجه	Mn	1.68	تهی تا کمی غنی شدگی
Fe	1	تهی تا کمی غنی شدگی			

آدول ۷-الف) گروه‌های آلودگی بر پایه شاخص تجمع زمین؛ ب) شاخص تجمع عناصر در پسماندهای گچساران.

گروه‌های آلودگی	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷
I_{geo}	>0	$0-1$	$1-2$	$2-3$	$3-4$	$4-5$	$5<$
سطح آلودگی	غیر آلوده	غیر آلوده تا به نسبت آلوده	به نسبت آلوده	آلودگی متوسط تا شدید	به شدت آلوده	به شدت آلوده تا بینهایت آلوده	بینهایت آلوده

آدول ۷-ب) شاخص تجمع عناصر در پسماندهای گچساران.

عناصر	I_{geo}	سطح آلودگی	عناصر	I_{geo}	سطح آلودگی	عناصر	I_{geo}	سطح آلودگی
Ba	-2.15	غیر آلوده	Sb	5.56	بینهایت آلوده	Fe	-1.01	غیر آلوده
Pb	3.62	به شدت آلوده	Hg	6.86	بینهایت آلوده	Mo	1.48	به نسبت آلوده
Cu	3.6	به شدت آلوده	Cd	1.79	به نسبت آلوده	Mn	-0.26	غیر آلوده
As	4.55	به شدت آلوده تا بینهایت آلوده	Co	-1.73	غیر آلوده	Sr	0.75	غیر آلوده تا به نسبت آلوده
Zn	0.56	غیر آلوده تا به نسبت آلوده						

References

- Cantelmo, F. R., Tagatz, M. E. & Ranga Rao, K., 1979- Effect of barite on meiofauna in a flow-through experimental system. *Marine Environmental Research* 28, 301-309p.
- Crecelius, E., Trefry, J., McKinley, J., Lasorsa, B. & Trocine, R., 2007- Study of barite solubility and the release of trace components to the marine environment. New Orleans (LA): US Department of the Interior Minerals Management Service, Mexico Region. 153pp.
- Eaton, A. D., Clesceri, L. & Greenberg, A. E., 1998- Standards methods for the examination of water and wastewater, 20th ed., APHA-AWWA-WEF.
- Forstner, U., 1990- Contaminated sediments. *Lecture Notes in Earth Science*, vol. 21, Springer-Verlag, Berlin. 157pp.
- Govindaraju, K., 1994- Compilation of working values and sample description for 383 geostandards. *Geostand Newsletters*, Special Issue 18:1-158.
- Grow Cock, F. B., Curtis, G. W., Hoxha, B., Broo, W. S. & Candler, J. E., 2002- Designing invert drilling fluids to yield environmentally friendly drilled cuttings. IADC/SPE 74470, IADC/SPE drilling conference, Dallas, Tx, Feb 26-28p.
- Hutchison, C.S., 1983- Economic deposits and their tectonic setting. New York: John Wiley & Sons, Inc. 365 pp.
- Insalaco, E., Virgone, A., Courme, B., Gaillet, J., Kamali, M., Moallemi, A., Lotfpour, M. & Monibi, S., 2006- Upper Dalan Member and Kangan Formation between the Zagros Mountains and offshore Fars, Iran: depositional system, biostratigraphy and stratigraphic architecture: Bahrain, *Gulf PetroLink, GeoArabia*, 11(2), 75-176p.

- John, C. R., 1996- Environmental control in petroleum Engineering. Gulf publishing company. Houston, London, Paris, Zurich, Tokyo, 274pp.
- Kabata-Pendias, A. & Pendias, H., 1984- Trace element in soil and plant. 315 pp. CRC press, Boca Raton, Fla.
- Kabata-Pendias, A. & Pendias, H., 1992- Trace element in soils and plants. 2nd edition, CRC press, Boca Raton, FL, 365pp.
- Komov, I. L., Lukashev, A. N. & Koplus, A. V., 1987- Geochemical methods of prospecting for nonmetallic minerals. Utrecht, The Netherlands: VNU Science Press. 241 pp.
- Leuterman, A., Still, I., Christie, J., Butcher, N., 1997- A study of trace metals from barites: Their concentration, bioavailability, and potential for bioaccumulation. In: Proceedings of the Offshore Mediterranean Conference and Exhibition, OMC97; 1997 March 19-21: Ravenna, Italy. Ravenna (IT): OMC. P 357-396.
- Lindsay, W. L., 1979- Chemical equilibria in soils. John Wiley and Sons. New York. 449 pp.
- Macieod, J. H., 1969- Geological compilation map 1:100,000. Iranian oil operating companies.
- Muller, G., 1979- Schwermetalle in den sediment des Rheins-Veränderungen seitt 1971. Umschan 79, 778-783p.
- Neff, J. M., Mckelvie, S. & Ayers, R. C., 2000- Environmental Impacts of Synthetic Based Drilling Fluids. OCS Study MMS 2000-64. U.S. Dept. of the Interior, Minerals Management Service, Gulf of Mexico OCS Program, New Orleans, LA, LA. 118 p.
- Neff, J. M., Rabalais, N. N. & Boesch, D. F., 1987- Offshore oil and gas development activities potentially causing long-term environmental effects. Pages 149-174 In: D.F. Boesch and N.N. Rabalais, Eds., Long Term Effects of Offshore Oil and Gas Development. Elsevier Applied Science Publishers, London and New York, 708p.
- Nelson, D. W., Liu, S. L. & Sommers, L. E., 1984- Extractability and plant uptake of trace elements from drilling fluids. J. Environ. Qual. 13:562-566p.
- NRCC, 1978- Effects of Arsenic in the Canadian Environment. Associate Committee on Scientific Criteria for Environmental Quality, National Research Council of Canada, Ottawa. NRCC No. 15391. 349 p.
- Ravichandran, M., Baskaran, M., Santschi, P. H. & Bianchi, T. S., 1995- History of Trace Metal Pollution in Sabine-Neches Estuary, Beaumont, Texas. Environ. Sci. Tech., 29 pp, 1495-1503.
- Schaanning, M., Ruus, A., Bakke, T., Hylland, K. & Olsgard, F., 2002- Bioavailability of metals in weight materials for drilling muds. Report SNO 4597-2002. Norwegian Institute of Water Research (NIVA), Oslo, Norway. 36 p.
- Sutherland, R. A., 2000- Bed sediment-associate trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. Environ. Geol. 39 (6), 611.
- Tisdale, S. L., Nelson, W. L. & Beaton, J. D., 1985- Soil Fertility and Fertilizers. 4th ed., Macmillan Publ.Co., New York, pp. 161-168 and 177-178p.
- Trefry, J. H. & Smith, J. P., 2003- Forms of mercury in drilling fluid barite and their fate in the marine environment. A review and synthesis. SPE 80571. SPE/EPA/DOE exploration and production Environmental conference, San Antonio, TX. Richardson (TX): Society of petroleum Engineers. P 1-10.
- U.S EPA, 1992- Behavior of metals in soils. U.S Environmental Protection Agency. Office of solid waste and emergency response, EPA/540/S-92/018.

Archive of SID