



## بررسی منشاء سولفات در تعدادی از چشمه های گوگردی زاگرس جین خورده با استفاده از ایزوتوپ سولفور ( $^{34}\text{S}$ )

همت سلامی<sup>۱</sup>، حسین محمدزاده<sup>۲</sup> و حمیدرضا ناصری<sup>۳</sup>

۱ دانشجوی دکتری آب زیرزمینی، دانشگاه شهید بهشتی، دانشکده علوم زمین

۲ هیئت علمی، دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده علوم، گروه زمین شناسی، مرکز تحقیقات آب های زیرزمینی (متاب)، صندوق پستی: ۹۱۷۷۵ ۱۴۳۶

۳ هیئت علمی، دانشگاه شهید بهشتی، دانشکده علوم زمین، گروه زمین شناسی

Younes\_salami@yahoo.com

### خلاصه :

در این مطالعه به بررسی مقادیر ایزوتوپ سولفور  $^{34}\text{S}$  در تعداد ۸ دهنه چشمه گرگردی در استان خوزستان پرداخته شده است. این چشمه های گرگردی در بخشهای شمالی استان خوزستان در زون زاگرس چین خورده قرار دارند. پس از انجام نمونه برداری از چشمه های موجود، آنالیز آنها با روش استاندارد ارائه شده توسط USGS انجام گردید. جهت تشخیص منشاء ایزوتوپ سولفور، حوضه آبریز هر چشمه با استفاده مدل رقمی ارتفاعی مشخص شده و واحدهای زمین شناسی موجود شناسایی شده است. با توجه به حدود مقادیر ایزوتوپ سولفور  $^{34}\text{S}$  در واحدهای مختلف زمین شناسی و با مقایسه مقادیر ایزوتوپ سولفور اندازه گیری شده در چشمه های گرگردی مورد مطالعه و مقادیر اندازه گیری شده قبلی توسط سایر محققین مشخص گردید که منبع سولفور موجود در چشمه ها عموماً انحلال لایه های تبخیری سازندهای گچساران، میشان و آغاچاری می باشد.

کلمات کلیدی: ایزوتوپ سولفور  $^{34}\text{S}$ ، چشمه های گوگردی، شتی شدگی، تپی شدگی، VCDT

### ۱- مقدمه

عنصر گوگرد دارای ۱۶ پروتون و ۱۶ الکترون و بر اساس تعداد نوترونهای آن دارای ۱۸ ایزوتوپ می باشد که چهار ایزوتوپ آن شامل  $^{32}\text{S}$ ،  $^{33}\text{S}$  و  $^{34}\text{S}$  به ترتیب با فراوانی ۹۵/۰۲، ۴/۲۱ و ۰/۷۷ درصد فراوانی، پایدار است.

$^{32}\text{S}$  و  $^{34}\text{S}$  به ترتیب دارای ۱۶ و ۱۸ نوترون، دو تا از مهمترین و فراوانترین ایزوتوپهای گوگرد بوده و علیرغم خواص فیزیکی یکسان اتم  $^{34}\text{S}$  حدود ۶/۲۵ درصد از  $^{32}\text{S}$  سنگین تر می باشد (به خاطر وجود دو نوترون اضافی). بر این اساس در طول یک واکنش شیمیایی این دو ایزوتوپ به صورت جزئی دارای رفتار متفاوت می باشند.

در میان ایزوتوپهای گوگرد،  $^{35}\text{S}$  نیمه عمری حدود ۸۷/۲ روز داشته و از کاربرد محدودی در مطالعاتی پیرامون منشا پدایش آب و آب شناسی برخوردار می باشد. سایر ایزوتوپهای راديوئاکتیو گوگرد دارای نیمه عمر بسیار کوتاهی بوده و کاربرد آنها در مطالعات آب شناسی مقدور نمی باشد. درمقابل به خاطر واکنش پذیر بودن گوگرد و اختلاف نسبت بالای بین جرم ایزوتوپهای آن، از این اختلاف وزن به عنوان یک معیار قابل اتکا در بسیاری از محاسبات



استفاده می شود. در مطالعات ایزوتوپی، میزان نسبت ایزوتوپ سنگین به سبک ( $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ ) در نمونه یا مقدار این نسبت در استاندارد ((Vienna Canyon Diablo Troilite) = VCDT) مقایسه و به صورت  $\delta^{34}\text{S}$  تعریف می شود (رابطه ۱):

(۱)

$$\delta = \left( \frac{R_x - R_{std}}{R_{std}} \right) \cdot 1000\text{‰}$$

که در آن:  $\delta$ : مقدار ایزوتوپ بر حسب یک در هزار (پرمیل)،  $R$ : نسبت فراوانی ایزوتوپ های سنگین به سبک می باشد،  $\%$  بر نمونه دلالت دارد و  $std$ : بیانگر استاندارد مرجع می باشد.

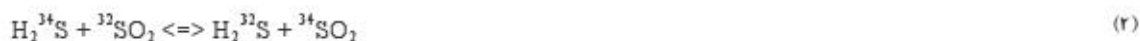
## ۲- مقادیر $^{34}\text{S}$ در طبیعت

مقادیر ایزوتوپ سولفور (در این بررسی منظور از ایزوتوپ سولفور همان  $^{34}\text{S}$  می باشد) در انواع محیط های طبیعت و در انواع لیئولوژی های زمین شناسی بین  $50\text{‰}$  VCDT - تا  $50\text{‰}$  VCDT + می باشد (شکل ۱). البته در برخی موارد نادر مقادیر بیشتر یا کمتر از این مقدار نیز گزارش شده است (Krouse, 1991)

در حال حاضر مقدار ایزوتوپ سولفور موجود در اقیانوسها حدود  $20\text{‰}$  + می باشد اما در طی زمانهای زمین شناسی دارای تغییراتی بوده است به طوری که در ادایل مزوزوئیک مقدار این ایزوتوپ در اقیانوسها برابر با  $10\text{‰}$  + و در ادایل پالئوزوئیک مقدار آن برابر با حدود  $30\text{‰}$  + تخمین زده شده است (USGS, 2005)

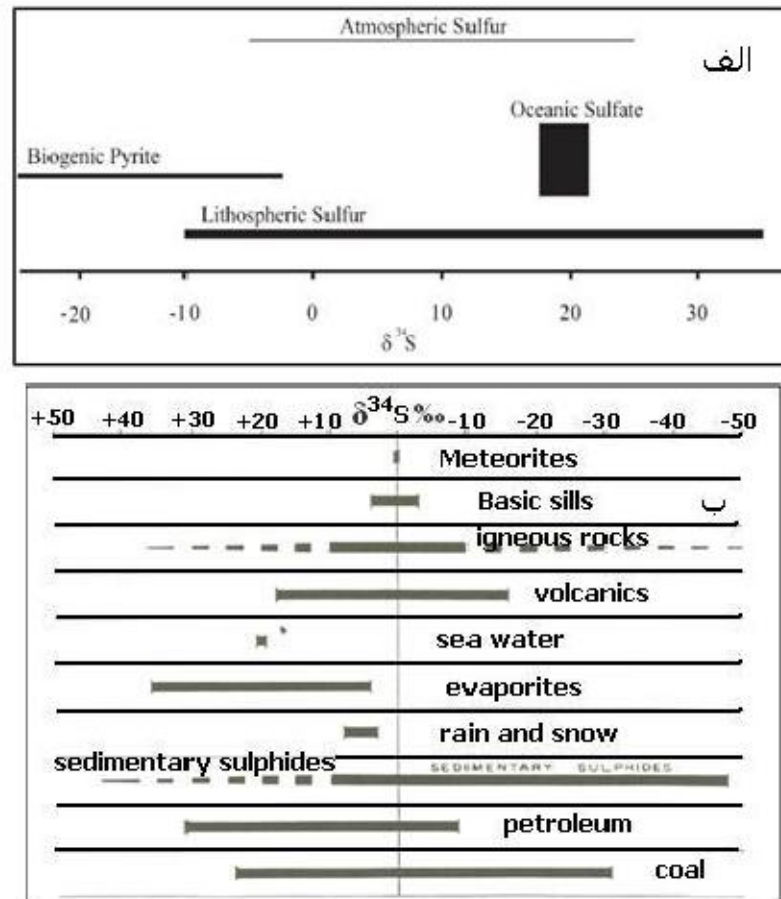
همانطور که در شکل (۱-ب) مشاهده می گردد رسوبات تبخیری نسبت به سایر واحدهای زمین شناسی از مقادیر ایزوتوپ سولفور بالاتری برخوردار می باشند و در آنها همیشه غنی شدگی ایزوتوپی (Enrichment) قابل مشاهده می باشد. به غیر از واحدهای تبخیری و خارج از مبحث انواع لیئولوژی های زمین شناسی تنها آب دریا و باران و برف می باشند که در آنها همیشه غنی شدگی وجود دارد.

به طور کلی تغییرات مقدار ایزوتوپ سولفور توسط دو فرایند اصلی کنترل می گردد: (۱) احیاء سولفات و تبدیل آن به سولفید توسط باکتریهای بی هوازی یکی از فرایندهای تاثیرگذار بر روی تهی شدگی یا غنی شدگی ایزوتوپ سولفور می باشد که نتیجه آن غنی تر شدن سولفات باقیمانده نسبت به ایزوتوپ سولفور می باشد (Sumrall, 2009). و (۲) سایر واکنشهای شیمیایی که سبب تجمع ایزوتوپ سولفور در ترکیب یا درجه اکسیداسیون بالاتر می شود. در این خصوص میتوان به رابطه (۲) و (۳) اشاره نمود که در آنها تبدلات بین انواع ایزوتوپهای سولفور در ترکیبات اکسیدی و احیایی نشان داده شده است.



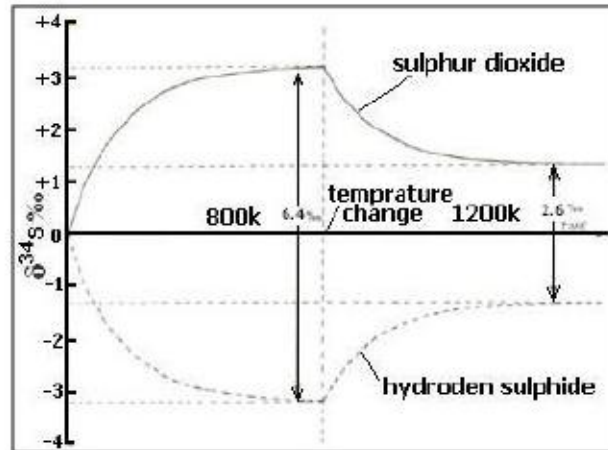
$$K = \frac{([\text{H}_2^{34}\text{S}][\text{H}_2^{32}\text{S}])}{([\text{H}_2^{32}\text{S}][\text{H}_2^{34}\text{S}])} \quad (۳)$$

شکل (۲) تاثیر دما بر روی ثابت تعادل (K) سیستم  $\text{SO}_2 - \text{H}_2\text{S}$  را نشان داده می دهد. K در دمای  $800^\circ\text{C}$  درجه کلونین حدود  $1/0.64$  می باشد. بیشتر بودن مقدار ثابت تعادل از مقدار یک نشان دهنده تجمع ایزوتوپ  $^{34}\text{S}$  در فاز اکسیدی می باشد و همین موضوع باعث شده است که مقدار  $^{34}\text{S}$  در  $\text{SO}_2$  حدود  $6.4\text{‰}$  سنگین تر (یا غنی تر) نسبت به  $\text{H}_2\text{S}$  باشد. همانطور که در این شکل مشاهده می گردد در دماهای کمتر از  $800^\circ\text{C}$  درجه کلونین مقدار جدایش (Partitioning) دارای رابطه مستقیم با دما و از دمای  $800^\circ\text{C}$  درجه کلونین به بالا دارای رابطه معکوس با دما می باشد. مقادیر ثابت تعادل در دماها و فازهای تعادلی مختلف در جدول (۱) آمده است.



شکل ۱- مقادیر ایزوتوپ سولفور الف) در محیطهای مختلف (After Krouse, 1991 and Sharp, 2007)، ب) در واحدهای مختلف زمین شناسی (Thode, 1971)

قابل ذکر است که در یک سیستم فعال، در حال واکنش تغییر نسبت ایزوتوپی در واکنش دهنده ها و محصولات با گذشت زمان بستگی به مقدار و حجم واکنش دهنده ها دارد (Bigeleisen & Wolfsberg 1958). در یک سیستم باز با گذشت زمان تغییری در مقدار ایزوتوپی واکنش گرها رخ نداده و تقریباً این نسبت ایزوتوپی ثابت می ماند. اما در یک سیستم بسته که با مقدار مشخصی از واکنش گرها روبرو هستیم با گذشت زمان نسبت ایزوتوپی واکنش گرها و محصولات تغییر می نماید (آدابی، ۱۳۹۰). شکل (۲) چگونگی کاهش شیب خط نهی شدگی سولفید با کاهش مقدار سولفات را نشان می دهد. بنابراین بایستی به این مهم توجه داشت که مقدار جدایش بین فاز سولفات و سولفید در طبیعت بستگی به درجه تکامل واکنش مربوطه دارد (Mitchell et al., 1992).

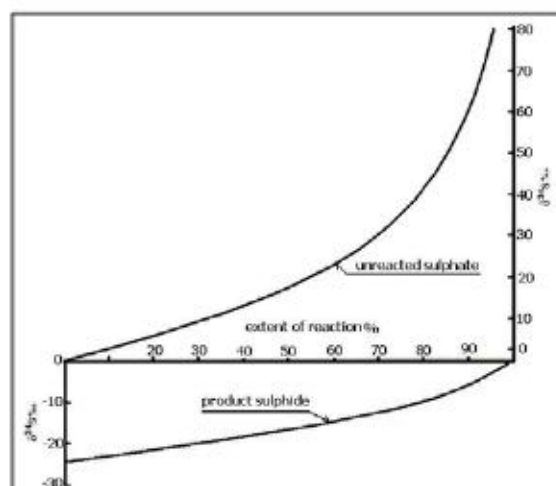


شکل ۲- تغییرات مقدار جدايش ایزوتوپ سولفور با دما در دو فاز دی اکسید سولفور و سولفید هیدروژن

جدول ۱ ثابت تعادل برخی از واکنشهای تبادل ایزوتومی سولفور (from Tudge & Thode, 1950)

Isotope exchange reactions	T (°C)	K (calc.)	K (exp.)
$H_2^{34}S + {}^{32}SO_4^{2-} \rightleftharpoons H_2^{32}S + {}^{34}SO_4^{2-}$	25	1.074	—
$H_2^{34}S + {}^{32}SO_3 \rightleftharpoons H_2^{32}S + {}^{34}SO_3$	25	1.070	—
$H_2^{34}S + {}^{32}SO_2 \rightleftharpoons H_2^{32}S + {}^{34}SO_2$	0	1.037 <sup>a</sup>	—
$H_2^{34}S + {}^{32}SO_2 \rightleftharpoons H_2^{32}S + {}^{34}SO_2$	25	1.032 <sup>a</sup>	—
$H_2^{34}S + {}^{32}SO_2 \rightleftharpoons H_2^{32}S + {}^{34}SO_2$	527	1.0064 <sup>a</sup>	1.006 <sup>a</sup>
${}^{34}SO_2(g) + H^{32}SO_3^-(aq) \rightleftharpoons {}^{32}SO_2(g) + H^{34}SO_3^-(aq)$	25	—	1.019 <sup>b</sup>
$H_2^{32}S + H^{34}S^- \rightleftharpoons H_2^{34}S + H^{32}S^-$	25	—	1.006
${}^{32}S_8 + H_2^{34}S \rightleftharpoons {}^{34}S_8 + H_2^{32}S$	25	1.003	—

<sup>a</sup> From Thode *et al.* (1971).  
<sup>b</sup> From Thode *et al.* (1945).



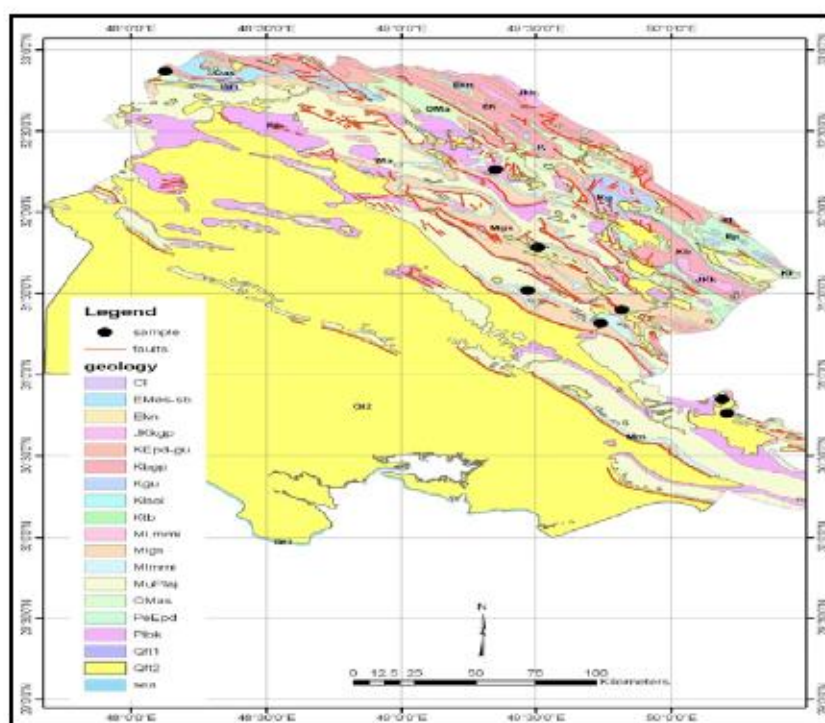
شکل ۳- تغییرات  $\delta^{34}S$  در سولفات پاتیمانده و سولفید تولید شده در حالیکه حدود ۲۴-۱/۰۲۴ سر بهتر از  ${}^{34}SO_4^{2-}$  احیاء می گردد.



### ۳- موقعیت جغرافیایی و زمین شناسی منطقه مورد مطالعه

چشمه های گوگردی مورد بررسی در این مطالعه به تعداد ۸ دهته در استان خوزستان قرار دارند. تمامی نقاط آنالیز شده در نیمه شمالی استان در ارتفاعات شمال شهرهای اندیمشک، مسجد سلیمان، رامهرمز و بهبهان قرار دارند (شکل ۴). از نگاه زمین ریخت شناسی سه رخساره مورفولوژیک در استان خوزستان: رخساره کوهستانی که در شمال خا در استان قرار دارند و نمونه های مورد بررسی همگی در این بخش کوهستانی قرار دارند. رخساره تپه ماهوری که نواحی پیرامون دزفول، رامهرمز و اهواز را زیر پوشش دارند و رخساره دشت های آبرفتی و پهنه های سیلابی که زمینهای واقع در جنوب اهواز تا سواحل خارج فارس را در بر گرفته است، حاکم است (آقائباتی، ۱۳۸۵).

از نظر ساختاری استان خوزستان در زین زمین ساختی- رسوبی زاگرس واقع است. بخش کوهستانی از توده های چین خورده یکپارچه تشکیل شده است و غالب نمونه های مورد بررسی در این زمین ساختاری قرار گرفته است. با تکیه بر سه عامل لیتولوژی، تکنونیک و سن سازندهای زمین شناسی، رخنمونهای سنگی استان را می توان به دو واحد تکنوتواستراتیگرافی: ۱) ردیف های دریایی ژوراسیک- کرتاسه که رخساره حوضه تیس جوان را دارند و عموماً در هسته تاندیسها و دریک راستای عمومی شمال باختری - جنوب خاوری بر دند دارند، ۲) توالیهای همزمان با کوهزانی آلبی که سن سنوزوئیک دارند و خاصه های آن معرف نهشته های اتباشته شده در یک دریای پسرند به سمت جنوب است، تقسیم کرد (مطبعی، ۱۳۷۴). واحدهای زمین شناسی موجود در حوضه آبریز چشمه های مورد بررسی همگی در بر گیرنده رسوبات سنوزوئیک می باشند.



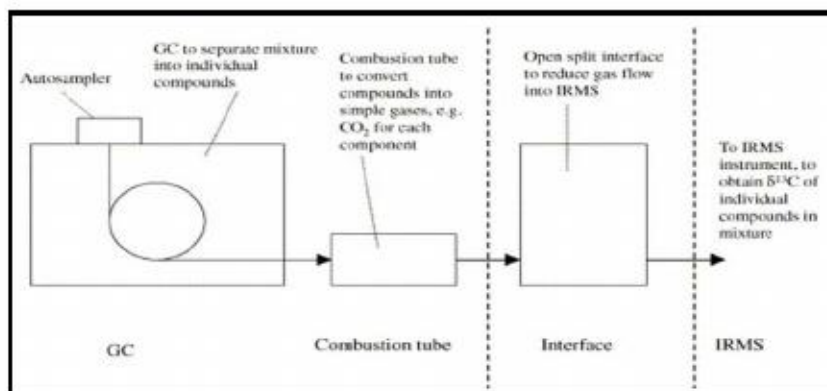
شکل ۴- نقشه زمین شناسی استان خوزستان و محل های نمونه برداری

### ۴- روش اندازه گیری مقدار ایزوتوپ سولفور ( $\delta^{34}\text{S}$ )

روش اندازه گیری ایزوتوپ سولفور بر اساس CF-IRMS می باشد که با استفاده از اندازه گیری گاز  $\text{SO}_2$  متصاعد شده از نمونه مورد نظر و مقایسه آن با مقدار ایزوتوپ گاز استاندارد تهیه شده در آزمایشگاه، میزان ایزوتوپ سولفور مشخص می گردد (شکل ۵). در این روش ابتدا توسط دستگاه تجزیه عنصری



(Elemental Analyzer) نمونه های آب به گاز تبدیل شده و سپس این گاز توسط گاز هلیوم به دستگاه اسپکترومتر جرمی منتقل می گردد. توضیحات کامل در خصوص این روش در دستورالعمل ارائه شده توسط USGS ارائه گردیده است (USGS, 2006).



شکل ۵- مراحل مختلف اندازه گیری ایزوتوپ سولفور با روش CF-IRMS

#### ۵- مقادیر ایزوتوپ $^{34}\text{S}$ نمونه ها

همانطور که اشاره گردید نمونه های آب مورد بررسی، از تعدادی چشمه های گوگردی موجود در بخشهای شمالی استان خوزستان واقع در زدن زاگرس چین خورده جمع آوری شده است. چشمه های گوگردی، چشمه هایی می باشند که در آب آنها هیدروژن سولفور آزاد یا هیدرو سولفور یا هر دوی آنها وجود دارد و منشاء گوگرد موجود در این چشمه ها میتواند عوامل مختلفی از جمله زمین شناسی، جوی، دریایی و غیره باشد. تعداد نمونه های آنالیز شده در این بررسی برابر با هشت نمونه می باشد که مقادیر ایزوتوپ سولفور اندازه گیری شده آنها در جدول (۲) و شکل (۶) نشان داده شده است.

همانطور که در شکل (۶) مشاهده می گردد حداقل  $\delta^{34}\text{S}$  برابر با 19.3% در نمونه S4. حداکثر آن 30.5% می باشد که در نمونه S5 اندازه گیری شده است. مقایسه مقدار متوسط ایزوتوپ سولفور اندازه گیری شده در چشمه های گوگردی مورد مطالعه (23.7%) با مقدار آن در سایر محیطهای طبیعی (مقایسه با شکل ۱) می توان به نزدیکی مقدار متوسط اندازه گیری شده به مقدار ایزوتوپ سولفور اندازه گیری شده در سنگهای تبخیری پی برد. به عبارت دیگر محتوای ایزوتوپی سنگهای تبخیری بر روی محتوای ایزوتوپی آب چشمه ها تاثیر به سزایی داشته است. جهت اطمینان و بررسی بیشتر ابتدا با استفاده از مدل رفومی ارتفاع محدوده حوضه آبریز هر چشمه تعیین و سپس واحد زمین شناسی موجود در حوضه آبریز بالادست چشمه های گوگردی با استفاده از نقشه های زمین شناسی مشخص شده است که نتایج آن در جدول (۲) ارائه گردیده است. همانطور که در این جدول مشاهده می شود در حوضه های آبریز چشمه های مورد بررسی واحدهای زمین شناسی وجود دارند که در آنها لایه های تبخیری عموماً به شکل میان لایه یا بخشی از سکانس رسوبی رخنمون دارند.

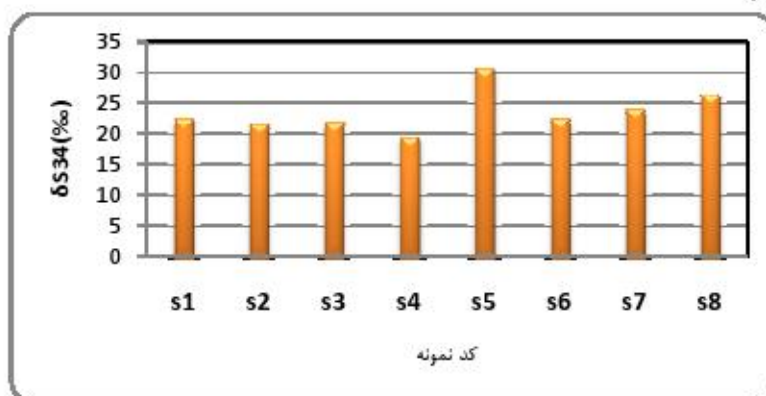
#### ۶- نتیجه گیری

جهت بررسی بیشتر در خصوص مقادیر ایزوتوپ سولفور علاوه بر اشکال ارائه شده در بخشهای قبلی، تغییرات مقادیر ایزوتوپ  $^{34}\text{S}$  موجود در سولفات در طی زمانهای زمین شناسی در دریاها و قدیمه و در انواع محیطهای تبخیری در شکل (۷) نشان داده شده است (Clark and Fritz, 1997, Hoefs, 2008).

واحدهای زمین شناسی تبخیری در محدوده حوضه آبریز چشمه های گوگردی شامل گچساران، میشان و آغاچاری می باشد. در واحد زمین شناسی گچساران لایه های تبخیری با ضخامت نسبتاً قابل توجه قابل مشاهده بوده و در میشان و آغاچاری این لایه ها از ضخامت و پیوستگی کمتری برخوردار می باشند (برداشت شخصی با توجه به بازدیدهای میدانی انجام شده در بخشهای مختلف زاگرس چین خورده). این رسوبات در زمان نئوژن تشکیل شده اند و مقدار ایزوتوپ سولفور آنها مطابق با لایه های تبخیری در زمان ترشیری می باشند (شکل ۸). قابل ذکر است که دریای دیرینه در مقادیر ایزوتوپ سولفور از



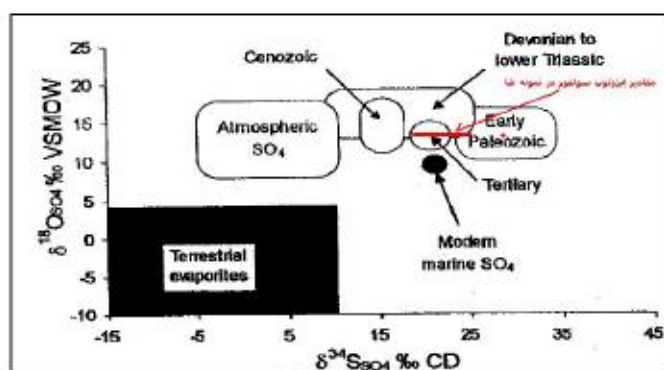
نوسان برخوردار می باشد (Khademi et al., 1997). اندازه گیری ایزوتوپ سولفور در تبحیرهای دریایی (عمدتاً ژپس) نشان دهنده افزایش مقدار این ایزوتوپ از حدود 13.5‰ در کرتاسه پایینی تا حدود 22‰ در میوسن میانی و کاهش نسبی آن از میوسن میانی تا عهدحاضر می باشد (Claypool et al., 1980)



شکل ۶- مقادیر ایزوتوپ سولفور اندازه گیری شده در نمونه ها

جدول ۲ واحدهای زمین شناسی موجود در حوضه آبریز چشمه های گوگردی نمونه برداری شده

شماره نمونه	زمین شناسی
S1	چشمه در آبرفت و در حوضه آبریز آن میشان، بنگستان و آسماری
S2	چشمه در مرز گچساران و آسماری
S3	چشمه در مرز آبرفت و آسماری و در حوضه آبریز آن گچساران
S4	چشمه در آغاچاری و در حوضه آبریز آن بختاری و گچساران
S5	چشمه در گچساران و در حوضه آبریز آن میشان و گچساران
S6	چشمه تماماً در گچساران و در حوضه آبریز آن هم گچساران
S7	چشمه در گچساران و در حوضه آبریز آن میشان و آغاچاری
S8	کنتاکت پایده گورپی و گروه بنگستان

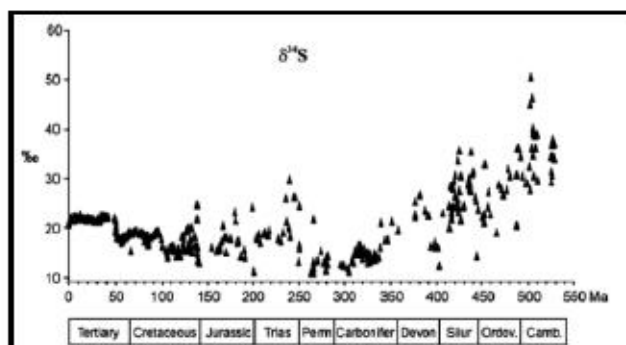


شکل ۷- ترکیب <sup>34</sup>S و <sup>18</sup>O انواع محیطهای تبخیری (Clark & Fritz, 1997)

همانطور که در شکل (۸) مشاهده می گردد دریاچه های نوژن که در آن سازندهای تبخیری موجود در حوضه آبریز بالادست چشمه های گوگردی مورد مطالعه نهشته شده است غالباً دارای ایزوتوپ سولفور 20% تا 26% می باشند. این مهم نشان دهنده این واقعیت می باشد که سولفور موجود در



چشمه های گوگردی منطقه عموماً از انحلال نهشته های تبخیری منطقه حاصل شده اند. مقادیر نسبتاً بالاتر  $\delta^{34}\text{S}$  در آب های گوگردی منطقه میتواند نشان دهنده محیط نسبتاً بسته در زمان تشکیل سازند گچساران و سایر واحدهای تبخیری باشد به طوری که سبب افزایش میزان ایزوتوپ سولفور در لایه های تبخیری نهشته شده باشد.



شکل ۸- تغییرات مقادیر ایزوتوپ سولفور در دریا‌های قدیمه (Prokoph et al, 2008)

#### ۷- منابع

آدابی، م. ح. (۱۳۹۰). "ژئوشیمی رسوبی". مرکز پژوهشی آبرین زمین، فصل دوازدهم، صص ۳۷۴-۳۹۰.

آقابائی، ع. (۱۳۸۵). "زمین شناسی ایران". سازمان زمین شناسی کشور.

مطیعی، ه. (۱۳۷۴). "زمین شناسی نفت زاگرس". سازمان زمین شناسی کشور.

- Krouse, H. R., and Grinenko, V. A. (1991). *Stable Isotopes: Natural and Anthropogenic Sulphur in the Environment*, SCOPE 43, John Wiley and Sons, Chichester, 440p.
- USGS, (2005). *Resources on Isotopes*.
- Sumrall, J. (2009). *Using  $^{34}\text{S}$  as a Tracer of Dissolved Sulfur Species from Springs to Cave Sulfate Deposits in the Cerna Valley, Romania*, PhD Thesis, Geology dep., University of South Florida.
- Thode, H.G. (1971). *Sulphur Isotopes in Nature and the Environment: An Overview*.
- Mitchell, M.J., Stam, A., Krouse, H.R. and Kahl, J.S. (1992). Stable sulfur isotopes of sulfate in precipitation and stream solutions in a northern hardwood watershed. *Water Resource. Res.*, 28: 231-236.
- USGS, (2006). *Determination of the  $\delta(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})$  of Low - C Concentration Sulfate in Water: RSIL Lab Code 1949*.
- Clark, I.D., and Fritz, P. (1997). *Environmental Isotopes in Hydrogeology*, chap. 6, Lewis Publishers, Newyork.
- Hoefs, F. (2008). *Stable Isotopes Geochemistry*. Springer - Verlag Berlin Heidelberg p.156.
- Khademi, H., Mermut, A.R., Krouse, H.R. (1997). Sulfur Isotope Geochemistry of Gypsiferous Arid soils from Central Iran, Elsevier, *Geoderma* 80 (1997) 195-209.