

بررسی منشاء شورابه های زیرزمینی غنی از ید در شرق و جنوب شرق دریای خزر با استفاده از معیارهای ژئوشیمیایی کلر، برم و ید

منصور خواجه*^۱

۱- استادیار، دانشگاه آزاد اسلامی واحد گرگان

چکیده

غلظت بالای یدید و برمید در آب های زیرزمینی به ندرت گزارش شده و مطالعات کمی در باره آب های زیرزمینی غنی از ید وجود دارد. پارامترهای کلیدی زمین شناسی که بر غلظت کلرید، برمید و فلوئورید تأثیر می گذارند، شامل وجود نمک در حوضه، سن مخزن و نوع کروژن موجود در سنگ های حوضه رسوبی است. ید به شدت در مواد آلی موجود در محیط های دریایی تغلیظ می گردد، از این رو سنگ های غنی از منابع آلی I/Cl و I/Br بالایی نسبت به آب دریا یا آب دریای تبخیر شده دارند. از این رو افزایش غلظت ید در آب های زیرزمینی عمیق به تجزیه میکروبی مواد آلی در شرایط بی هوازی نسبت داده می شود. بر این اساس، از طریق نسبت های I/Cl و I/Br ، می توان منشاء آب را مشخص کرد. بسیاری از میدان های نفتی دنیا علاوه بر پتانسیل نفتی، آنومالی هایی از برخی عناصر کمیاب مانند ید را نشان می دهند. از این رو اندازه گیری هالوژن ها و بررسی نسبت های (I/Cl) ، (Br/Cl) و (I/Br) در این مقاله در مناطق شرقی دریای خزر مورد مطالعه قرار گرفت. به منظور دستیابی به اهداف پژوهش از ۷ منطقه نمونه برداری شد که ۳ منطقه در استان گلستان (مناطق اکتشافی و استخراج ید) و ۴ منطقه در کشور ترکمنستان قرار گرفته است. نتایج بدست آمده نشان می دهد با وجود اینکه ترکیب ژئوشیمیایی و منشاء شورابه ها با یکدیگر تفاوت داشته و از نظر شدت برخی فرایندها مانند ترکیب با منابع آبی با شوری کمتر و شدت تبخیر سرنوشت مختلفی داشته اما منشاء اصلی ید در شورابه های زیرزمینی شرق و جنوب شرق خزر وجود مواد آلی غنی از ید در سازندهای رسوبی است. در منطقه خیرخواجه میزان ید و بویژه برم به طور معنی دار کمتر از منطقه اینچه بوده که این موضوع خود بیانگر اختلاط شورابه های زیرزمینی این منطقه با آب های جوی با شوری و میزان ید و برم کمتر را نشان می دهد. به عبارت دیگر میزان ید و بویژه برم در آب های فسیل در سواحل شرقی خزر به طرف شرق کاهش می یابد.

واژه های کلیدی: نسبت هالوژن ها، منشاء شورابه، ید، برم، آب های فسیل

۱- مقدمه

تعریف می شود (Andersen, 2009). غلظت های نسبتاً بالای فلوئورید فقط در غلظت های کلرید و برمید زیاد وجود دارد. این مورد نشان می دهد که به احتمال زیاد غلظت فلوئورید، کلرید و برمید با یکدیگر در ارتباط هستند، اما ید با هیچ هالوژن دیگری ارتباط ندارد و نشان می دهد که غلظت یدید در آب توسط فرآیندهای متفاوت دیگری کنترل می شوند (Worden, 1996).

پارامترهای کلیدی زمین شناسی که بر غلظت کلرید، برمید و فلوئورید تأثیر می گذارند، شامل فراوانی نمک در حوضه، سن مخزن و نوع کروژن سنگ های حوضه رسوبی است. وجود نمک در یک حوضه نشان می دهد که آب دریا تا اشباع هالیت تبخیر شده و در چنین شرایطی آب با غلظت بالای

غلظت بالای یدید و برمید در آب های زیرزمینی به ندرت گزارش شده و مطالعات کمی در باره آب های زیرزمینی غنی از ید وجود دارد. غلظت برمید و یدید در آب دریا های آزاد به طور متوسط ۶۵ و ۰.۰۵ میلی گرم در لیتر است (Hem, 1985; Muramatsu, 1998). خلاصه ای از میانگین غلظت برمید در جدول ۱ نشان داده شده است. کلرید یون اصلی و برمید و یدید، یون های جزئی در آب هستند، در بین هالوژن ها غلظت یون کلرید در آب های طبیعی غالب است و میزان آن ۴۰ تا ۸۰۰۰ برابر برمید است (Davis, 1998; Andersen 2005). غلظت یدید در آب های زیرزمینی معمولاً در سطح جهانی کمتر از ۰.۱ میلی گرم در لیتر است و زمانی که غلظت یدید در آب آشامیدنی از ۰.۱ میلی گرم در لیتر بیشتر شود، به عنوان منطقه ای با ید بالا

دریای تبخیر شده دارند. لذا افزایش غلظت ید در آب‌های زیرزمینی عمیق به تجزیه میکروبی مواد آلی در شرایط بی هوازی نسبت داده می‌شود. (Duan, 2016). بر این اساس، از طریق نسبت‌های I/Br و I/Cl، می‌توان منشأ آب را مشخص کرد. همچنین از این نسبت‌ها برای تعیین نوع کروژن تولیدکننده هیدروکربن‌ها نیز استفاده می‌شود (شکل ۳) [۱۰-۱۶]. از نسبت Cl/Br جهت اختلاط آب‌های شور و شیرین در نواحی ساحلی استفاده می‌شود، شوری آب زیرزمینی در مناطق ساحلی می‌تواند به طور ساده و مستقیماً به دلیل نفوذ آب شور یا لب شور رخ دهد ولی در عین حال می‌تواند شامل فرآیندهای پیچیده ژئوشیمیایی باشد که کیفیت آب را به طرق مختلف تحت تاثیر قرار می‌دهد (Han, 2014).

تولید ید از لحاظ تاریخی محصول جانبی نفت و گاز طبیعی یا فرآوری کود نیترات در شیلی است. آب موجود در مخازن میدان‌های نفت و گاز معمولاً شور است. آب میدان‌های نفتی آب‌های دریایی فسیلی بوده که غنی از ید هستند. بنابراین وجه تمایز بین تمام آب‌های میدان‌های نفتی و سایر انواع آب (آب دریا، آب شیرین و آب‌های شور حاصل از تبخیر و غیره) بالا بودن مقدار ید آن است، از این رو آب‌های غنی از ید می‌توانند به عنوان شاخصی برای کشف میدان‌های نفت و گاز به حساب آیند (Ozdemir, 2019).

در سواحل جنوب شرقی خزر آب‌های فسیلی غنی از ید در دهه ۸۰ خورشیدی کشف شد (حداقل در ۳ محدوده اکتشافی) و تولید ید به عنوان یک محصول استراتژیک از این آب‌ها در استان گلستان آغاز گردید. لذا در این تحقیق با استفاده از معیارهای ژئوشیمیایی و زمین‌شناسی سعی خواهیم کرد با بررسی شورابه‌های مناطق نفتی دیگر که غنی از ید هستند منشأ شورابه‌های جنوب شرق خزر که تولید ید از آن در حال انجام است را بر آورد کنیم. در این تحقیق از شورابه‌های زیرزمینی ۳ منطقه اکتشافی در استان گلستان و ۴ منطقه از آب‌های فسیلی ید دار در کشور ترکمنستان مورد بررسی قرار گرفت.

Br و Cl تشکیل می‌شود، همچنین وجود نمک باعث افزایش شوری آب از طریق برهم‌کنش آب-نمک در هنگام دفن و دیاژنز می‌شود. سن مخزن تا حدودی منعکس کننده مدت زمان تعادل آب سازند با نمک است، از طرفی نفوذ کروژن تیپ II دریایی در یک حوضه منجر به افزایش غلظت Br می‌شود که خود منعکس کننده اثر فرآیندهای دریایی است. غلظت ید مستقل از همه این پارامترها است و سایر پارامترهای زمین‌شناسی مانند عمق دفن، دما، ساز و کار تشکیل حوضه و سنگ‌شناسی مخزن تاثیری بر غلظت این هالوژن ندارند. فرآیندهای کلیدی که بر غلظت ید تأثیر می‌گذارند، تبخیر و رقیق شدن آب دریا، تعادل آب-نمک و ورود مواد آلی از منابع مختلف است (Duan, 2016).

داده‌های تجربی بدست آمده از میزان Br و Cl در آب دریا که در حال تبخیر است نشان می‌دهد که تبخیر آب دریا ممکن است یک روش مهم کنترلی بر روی هالوژن‌ها باشد. رقیق شدن آب دریا باعث کاهش شوری و به طبع آن باعث کاهش غلظت‌های Br و Cl می‌شود. رقیق شدن آب دریا می‌تواند با ورود آب‌های شیرین در حین دفن، بالا آمدن و فرسایش و یا تحت تاثیر واکنش‌های دیاژنتیکی رخ دهد. انحلال هالیت منجر به افزایش میزان Cl و کاهش نسبی میزان Br می‌شود، زیرا هالیت حاوی Br کمی است و در مقابل، تبلور مجدد هالیت خود منجر به افزایش نسبی میزان Br می‌شود زیرا انحلال پذیری برمید سدیم (NaBr) بیشتر از کلرید سدیم (NaCl) است. وقوع انحلال یا تبلور مجدد به نسبت آب-سنگ بستگی دارد، حجم بیشتر آب، منجر به انحلال بیشتر و تشکیل آب‌هایی با نسبت Br/Cl کمتر خواهد شد. سیلویت معمولاً غنی از Br است، بنابراین انحلال آن منجر به تولید آب‌های غنی از برم می‌شود. در آب‌هایی که هالیت در حال تشکیل است غلظت Br بالاست، به طوری که در هنگام تغییر شکل یا تبلور مجدد، آب با Br بالا تشکیل می‌شود. ترکیبی از این فرآیندها نسبت‌های مختلفی از Br/Cl را بوجود می‌آورند.

ید به شدت در مواد آلی موجود در محیط‌های دریایی تغلیظ می‌گردد، از این رو سنگ‌های غنی از مواد آلی I/Br و I/Cl بالایی نسبت به آب دریا یا آب

جدول ۱- مقایسه غلظت کلرید و برمید دریاهاى مختلف

دریا / غلظت	کلرید (mg/l)	برمید (mg/l)	نسبت کلر به برم	مرجع
اقیانوس آرام	۱۹۳۰۰	۶۶	۲۹۲	(Vinogradov, 1939; Krasintseva, 1968)
دریای ژاپن	۱۸۳۰۰	۶۴	۲۸۶	(Saenko, 1978)
دریای بارنتز	۱۸۹۰۰	۶۷	۲۸۲	(Ksenzenko, 1995)
دریای سیاه	۱۱۷۰۰	۳۷	۳۱۶	(Krasintseva, 1968)
دریای بالتیک	۷۶۰۰	۲۵	۳۰۴	(Ksenzenko, 1995)
دریای آزوف	۵۷۰۰	۲۰	۲۸۵	(Krasintseva, 1968)
دریای خزر	۵۳۰۰	۸	۶۶۳	(Ksenzenko, 1995)

۲- زمین شناسی منطقه

مناطق یددار ایران عمدتاً در غرب زون کپه داغ قرار دارند که منطقه‌ای کوهستانی است و فازهای آلپ پایانی در شکل‌گیری سیمای امروزی آن نقش اساسی داشته‌اند. دشت‌های سرخس، گرگان، مشهد، قوچان و بجنورد نواحی فروافتاده کپه داغ محسوب می‌شوند. سازندهای دارای شورابه‌های یددار در استان گلستان نیز شامل چلکن، آگچاگیل و بویژه آپشرون است که در این زون قرار دارند. برخی از ویژگی‌های سازندهای میزبان ید در استان گلستان بشرح ذیل است.

۲-۱- سازند چلکن

با رسوب‌گذاری سارماسین، البرز شمالی از آب خارج شد ولی مجدداً در پونسین، با پیشروی دریا رسوبات سازند چلکن یا سری نفت‌دار به جا گذاشته شد. این سری از رسوبات، مخازن بزرگ نفت اطراف باکو را تشکیل می‌دهند. در محدوده معادن ید اینچه این سازند از عمق ۱۰۲۵ متر شروع شده و بر اساس مطالعات شرکت ملی نفت ایران تا عمق ۱۸۵۰ متر ادامه می‌یابد.

۲-۲- سازند آگچاگیل

این سازند شامل رسوبات آهک، مارن و رس است که بر روی رسوبات قاره‌ای سازند چلکن قرار دارد. بر اساس مطالعات پیشین و بررسی خرده‌های حفاری، سنگ‌شناسی این سازند شامل توف، شیل و آهک است. در بخش‌های تحتانی، لایه‌های نازکی از ماسه‌سنگ نیز مشاهده می‌شود. ضخامت سازند آگچاگیل در منطقه معدن ید اینچه حدود ۱۸۵ متر است و از نظر موقعیت چینه‌شناسی در بالا به بخش تحتانی سازند آپشرون و در پایین به سازند چلکن

محدود می‌شود و بدین لحاظ سن آن پلیوسن میانی تا پلیو- پلیستوسن تعیین شده است.

۲-۳- سازند آپشرون

ضخامت این سازند در دشت ساحلی خزر و شمال گرگان افزایش می‌یابد. بخش زیرین آپشرون را به پلیوسن و بخش فوقانی آن را به کواترنر نسبت می‌دهند. از نظر لیتولوژی مارن خاکستری و سبز و رسوبات ماسه‌ای سخت نشده است. آپشرون بالایی در بخش ایرانی و همچنین لایه‌های باکو به لحاظ لیتولوژی واحدهای زیر را به نمایش می‌گذارند:

رس‌های مارنی سبز زیتونی به همراه لایه‌های نازکی از ذغال لایه‌های مارنی به همراه ماسه‌سنگ‌هایی هستند که به صورت عدسی در آن‌ها جای دارند. بر اساس خرده‌های حفاری به دست آمده بخش بالایی آپشرون در معادن اینچه در استان گلستان شامل رس، مارن و لایه‌های نازکی از ماسه‌سنگ است در قسمت‌های میانی آن لایه‌های سخت شده شیل مشاهده می‌شود و در قسمت‌های تحتانی رسوبات ماسه‌ای افزایش می‌یابد. سن بخش بالایی آپشرون را به کواترنر پسین نسبت می‌دهند. بخش پایینی سازند آپشرون نیز از ماسه‌سنگ به رنگ خاکستری و رس تشکیل شده است در قسمت‌های تحتانی این بخش با نزدیک شدن به مرز فوقانی سازند آگچاگیل رسوبات دانه‌ریز رسی افزایش می‌یابد. بخش تحتانی سازند آپشرون در ناحیه اینچه در جنوب شرق خزر از عمق ۶۶۵ متر تا ۸۴۰ متر ادامه دارد و بخش بالایی آن از ۴۳۰ متر شروع شده و تا ۶۶۵ متر ادامه دارد.

۴-۲- سازند باکو

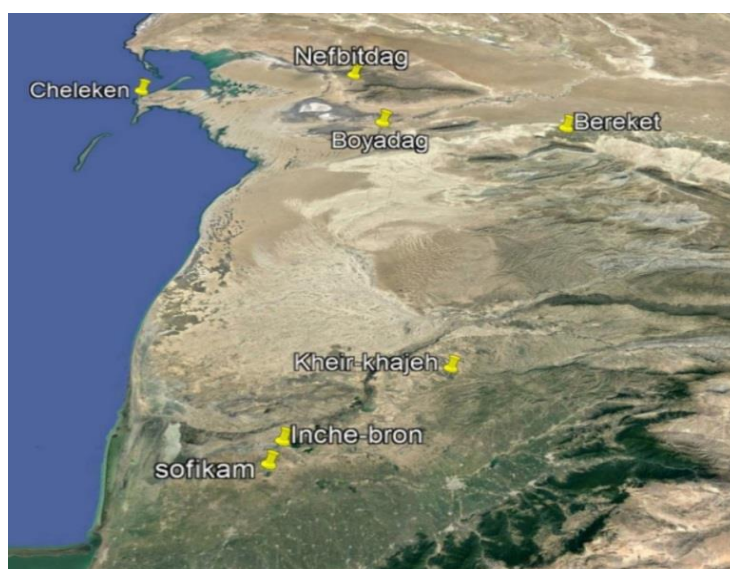
صورت رسوبات دانه ریز رسی است. در معادن ید اینچه این سازند در عمق ۳۰۰ متری شروع شده و تا عمق ۴۳۰ متر ادامه دارد. سن لایه‌های باکو را به کوتاه‌ترین نسبت می‌دهند. مرز فوقانی آن را رسوبات نئوکاسپین می‌پوشاند. سازند باکو برای معادن ید در استان گلستان نقش یک سنگ پوشش را دارد به طوری که در زیر آن شورابه‌های ید دار به صورت سفره تحت فشار حفظ شده اند. منطقه مورد مطالعه در این تحقیق شرق و جنوب شرق دریای خزر که شمال و شمال شرق استان گلستان، غرب و شمال غرب کشور ترکمنستان را شامل می‌شود.

روی نمونه‌ها مطابق با استانداردهای ASTM D3869 ، آنالیز فلزات سنگین توسط ICP-OES مطابق با استاندارد ASTM D1976 انجام شده است و آنالیز گاز خروجی در منطقه صوفیکم مطابق با استاندارد ASTM D1945 انجام گردید.

لایه‌های باکو در نواحی گرگان با توجه به چاه‌های حفر شده شرکت ملی نفت ایران با ضخامت حداکثر ۶۰۰ متر مشاهده شده است که مستقیماً بر روی بخش فوقانی سازند آپشرون قرار دارد. به لحاظ لیتولوژی از جنس رس و ماسه با سخت‌شدگی کم تشکیل شده است. بر اساس بررسی‌های پالئوژئوگرافی در زمان ته‌نشینی این رسوبات دریای خزر و دریای سیاه به هم وصل بوده‌اند. با توجه به خرده‌های حفاری به دست آمده در چاه‌های حفر شده معادن ید اینچه، لیتولوژی غالب لایه‌های باکو در این ناحیه بیشتر به

۳- روش تحقیق

در این مطالعه از ۷ منطقه دارای چاه‌های عمیق شامل سه نقطه خیرخواجه، اینچه برون، صوفیکم (در استان گلستان در ایران) و ۴ نقطه نفت داغ، چلکن، بویاداغ و برکت (در ترکمنستان) نمونه برداری شد. آنالیزهای یدید و برمید صورت گرفته بر



شکل ۱- نقاط نمونه برداری شده

۴- نتایج

۲۵، ۲۳، ۳۰ و ۴۰۸ میلی گرم بر لیتر و میزان برمید برای این مناطق به ترتیب ۹، ۱۶۰، ۱۹۰، ۳۴۰، ۴۷۰، ۲۲۰ و ۱۲۵ میلی گرم بر لیتر است. میزان کلرید برای این مناطق به ترتیب ۲۳۸۰۰، ۵۵۰۰۰، ۵۷۰۰۰، ۱۰۶۰۰۰، ۱۶۶۰۰۰ و ۱۰۳۰۰۰ میلی گرم بر لیتر بدست آمده است. نسبت هالوژن‌های I/Cl و I/Br در جدول ۲ و آنالیز فلزات سنگین در جدول ۳

نتایج حاصل از آنالیز آب چاه‌های ژرف منطقه جنوب شرق دریای خزر طی جداول ۲، ۳ و ۴ نشان داده شده است. داده‌های بدست آمده از آنالیزها بر روی نمودارهای شکل ۲، ۳، ۴ و ۵ نمایش داده شده است. برای ۷ منطقه نمونه برداری شده میزان یدید برای مناطق خیرخواجه، اینچه برون، صوفیکم، نفت داغ، چلکن، بویاداغ و برکت به ترتیب ۳۵، ۶۷، ۶۲،

برای تمامی نمونه‌ها نمایش داده شده است. در بین خروجی همراه شورابه صورت گرفت که نتایج آن مناطق نمونه‌گیری شده از منطقه صوفیکم آنالیز گاز در جدول ۴ نشان داده شده است.

جدول ۲- آنالیز نمونه‌ها و نسبت آن‌ها

نمونه‌های آب / آنالیز	TDS (mg/l)	I (mg/l)	Br (mg/l)	I/Cl	I/Br
گلستان- خیرخواجه (طرح اکتشاف ید)	۵۱۰۰۰	۳۵	۹	۰.۰۰۱۴۷	۳.۸۸۸
گلستان- اینچه (چاه در حال بهره برداری ید)	۸۵۰۰۰	۶۷	۱۶۰	۰.۰۰۱۲۱	۰.۴۱۸
گلستان- صوفیکم (طرح اکتشاف ید)	۹۰۰۰۰	۶۲	۱۹۰	۰.۰۰۱۰۸	۰.۳۲۶
ترکمنستان- نفت داغ (بهره برداری ید)	۱۷۴۰۰۰	۲۵	۳۴۰	۰.۰۰۰۲۳	۰.۰۰۰۳۵
ترکمنستان- چلکن (بهره برداری ید)	۲۷۱۰۰۰	۲۳	۴۷۰	۰.۰۰۰۱۳	۰.۰۰۰۲۳
ترکمنستان- بویاداغ (طرح اکتشاف ید)	۱۵۸۰۰۰	۳۰	۲۲۰	۰.۰۰۰۲۹	۰.۰۰۰۲۴
ترکمنستان- برکت (بهره برداری ید)	۲۸۱۲۲	۴۰۸	۱۲۵	۰.۰۲۷۰۷	۳.۲۶۴

جدول ۳- آنالیز فلزات سنگین نمونه‌ها توسط ICP-OES

نمونه‌های آب / آنالیز (mg/l)	گلستان- خیرخواجه	گلستان- اینچه برون	گلستان- صوفیکم	ترکمنستان - نفت داغ	ترکمنستان - چلکن	ترکمنستان - بویاداغ	ترکمنستان - برکت
Ca	۱۷۰۰	۵۸۶۰	۹۰۰۰	۹۳۷۱	۱۷۳۷۲	۸۷۵۸	۳۳۴۶۹
Mg	۲۱۰۰	۷۵۰	۳۴۸۰	۱۵۸۲	۲۸۵۹	۳۱۱۴	۸۹.۹۸
Na	۱۵۷۰۰	۲۹۸۰۰	۲۰۳۷۰	۵۵۴۵۳	۸۲۱۳۷	۵۰۶۹۱	۹۲۷۲.۴۵
K	۷۵	۱۰۰	۱۳۶۵	-	۴۱۸	۴۷۰	۸۶.۶۷
Sr	۵۲۰	۳۳۰	۵۱۷	۳۲۰	۶۰۵	۶۲۰	۱۶۸۳
Fe	۰.۸۶	۲	۳۳.۳	۰.۲۵	۰.۳	۰.۱۴	۰.۰۳
Mn	۰.۴۲	۰.۱۸	۰.۶۴۵	۰.۲	۰.۵	۰.۳	۰.۱۴
Cr	۰.۲۲	۰.۲۵	۰.۲۲۵	۰.۰۵	۰.۰۸	۰.۱	۰.۰۱
Mo	۰.۰۳	۰.۴	۰.۰۲	۰.۱	۰.۱۵	۰.۰۸	۰.۰۱
Zn	۰.۱۱	۲.۶	۰.۳۴۵	۰.۱۲	۰.۱	۰.۱	۰.۰۲۴۵
Cd	۰.۰۰۳	۰.۰۲	۰.۱۲	۰.۱	۰.۰۵	۰.۰۱	۰.۰۱
Pb	۰.۰۰۸	<۰.۰۱	۰.۰۰۶	۰.۰۰۹	۰.۰۲	۰.۰۱۰	۰.۰۱۲۵
Cu	۰.۰۹	۰.۳	۰.۲	۰.۱۱	۰.۱۳	۰.۱	۰.۰۲۳

جدول ۴- آنالیز گازی خروجی چاه نمونه منطقه صوفیکم

ردیف	ترکیبات	واحد	نتایج
۱	O ₂	ppm	۶.۱
۲	N ₂	% mol	۸.۷
۳	C ₁	% mol	۸۵
۴	CO ₂	% mol	۰.۱
۵	C ₂	% mol	۰.۱

۵- بحث و نتیجه گیری

هالیت که غلظت Br بالایی دارند. تعادل آب با نمک همیشه منجر به افزایش غلظت کلرید می شود و از نظر تئوری می تواند به نسبت Br/Cl بالا یا پایین منجر شود. این موارد به کانی شناسی اولیه نمک، نسبت آب به سنگ، ماهیت آب اولیه و انحلال جزئی یا کامل نمک در آب بستگی دارد (Roedder, 1984; Fontes, 1993).

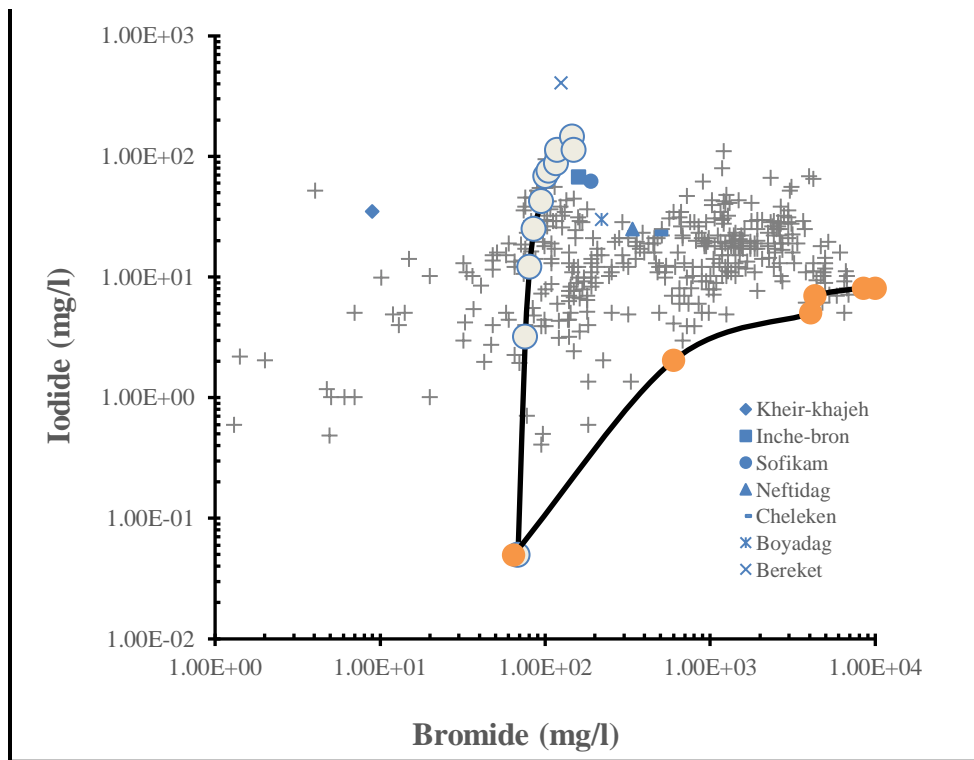
غلظت ید در آب های درون حفره ای سازندهای رسوبی همواره بیشتر از غلظت ید در آب دریا است (شکل ۵). ید به طور بالقوه با سنگ های غنی از مواد آلی مستقل از محیط های دریایی و خشکی مرتبط است و به عنوان یک ردیاب خوب برای نسبت آب- نمک در حوضه رسوبی استفاده می شود. از آنجایی که نسبت I/Br مواد آلی در محیط های دریایی و خشکی یکسان نیست، استفاده از نسبت های I/Br برای تشخیص سنگ منشأ دریایی و یا خشکی در محیط های غنی از مواد آلی مناسب است [۲۷]. نسبت I/Br می تواند منشأ نفت- آب تولید شده از مخازن را تعیین کند. این نسبت ها می توانند سنگ منشأ نفت را تا حدودی مشخص کنند. استفاده از ردیاب های ژئوشیمیایی در کنار روش های دیگر درک بهتری از مهاجرت سیال را در میادین نفتی ارائه می دهد (Hummel, 2011).

شکل ۲، داده های غلظت یدید و برمید میادین نفت و گاز (۴۹۲ نقطه داده) برگرفته از ۳۶ نشریه حوضه های مختلف جهانی است که نشان می دهد تمام آب های تشکیل دهنده میدان نفت و گاز ید بیشتری نسبت به آب دریای تبخیر شده دارند. این امر نشان دهنده غنی شدن ید به دلیل آزاد شدن آن از مواد آلی است (Worden, 2018).

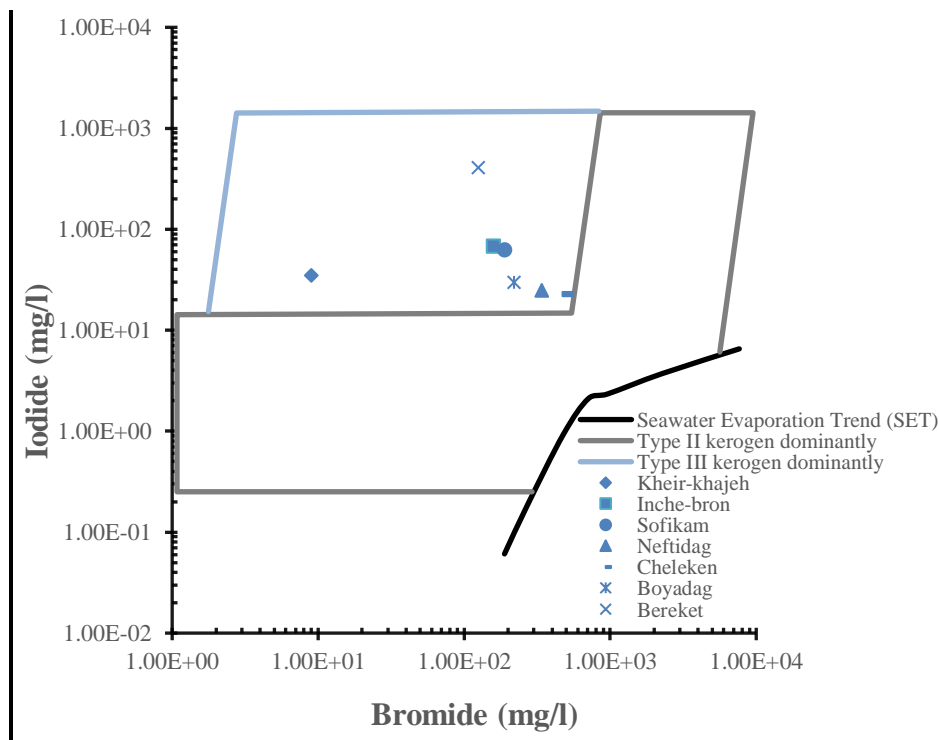
مهمترین عامل کنترل کننده غلظت های Br، Cl، F و وجود نمک در حوضه، درجه و نوع برهمکنش آب- نمک است. وجود نمک به دو دلیل مهم است: اولاً ثابت می کند که حوضه با سرعت بیشتری نسبت به ورود آب های دریایی دچار تبخیر شده و از این رو هالیت به اشباع رسیده است و این فرصت را دارد که به عنوان آب بسیار شور پس از دفن نگهداری شود. ثانیاً وجود نمک به این معنی است که شوری آب حوضه ای که نسبت به هالیت اشباع نشده در صورت تماس با نمک، افزایش می یابد و نسبت Br/Cl زمانی بالا می رود که سرعت افزایش Br بیشتر از سرعت افزایش Cl حاصل از انحلال نمک باشد که خود می تواند به دلیل وجود آب دریای تبخیر شده باشد.

در حوضه های که کروژن نوع II دارند (مستعد به نفت) در مقابل حوضه های با کروژن نوع III (مستعد به گاز) برم بیشتری وجود دارد (شکل ۳). کروژن نوع II منشأ دریایی و کروژن نوع III منشأ خشکی دارد. نمک به احتمال زیاد در حوضه هایی تحت سلطه آب های دریایی تشکیل می شود، همبستگی بین نوع حوضه و غلظت Br ممکن است تابعی از فراوانی رسوبات دریایی باشد، با این وجود علیرغم فراوانی ید در مواد آلی دریا، غلظت یدید در آب های درون سازندی مستقل از نوع کروژن است (شکل ۲) (Collins, 1971).

اغلب آب های درون سازندی نسبت به آب دریای تبخیر شده برم بیشتری دارند (شکل ۴). احتمالاً به علت انحلال و یا تبلور مجدد هالیت و سیلیت، اختلاط آب های دیگر با آب دریای تبخیر شده و وجود انکلوژیون مایع فراوان در



شکل ۲- داده های غلظت I و Br میادین نفت و گاز (Worden,2018;Harkness 2015)



شکل ۳- رابطه بین تیپ کروژن و نسبت یدید/برمید (Chen,2016)

سازندی با مواد آلی کم است. (Worden,1996;Worden,2018;Ozdemir,2019) با توجه به نتایج حاصل شده در نمودار شکل ۳ می توان بیان داشت که تیپ کروژن منطقه مورد مطالعه (اینچه ، خیر خواجه و صوفیکم) در تیپ ۳ (مستعد به گاز) قرار داشته و دارای منشاء خشکی است با در نظر داشتن اختلاف کل مواد جامد محلول (TDS) در نمونه ها (جدول ۲) می توان بیان داشت که منشاء آب و لایه های برداشتی با یکدیگر تفاوت داشته است. با مقایسه صورت گرفته بر روی هر یک از نمودارها می توان بیان داشت که داده های حاصله با توجه به سایر مطالعات صورت گرفته از نظر شاخص هیدروکربن مطابقت نسبتاً خوبی دارند. با توجه به نتایج جدول ۳ می توان بیان داشت که ارتباط خاصی بین میزان برمید و یدید و میزان فلزات سنگین مشاهده نمی شود. از جدول ۴ نیز می توان به این نتیجه رسید که منطقه صوفیکم دارای گاز متان است که نتایج شکل ۳ را تایید می کند.

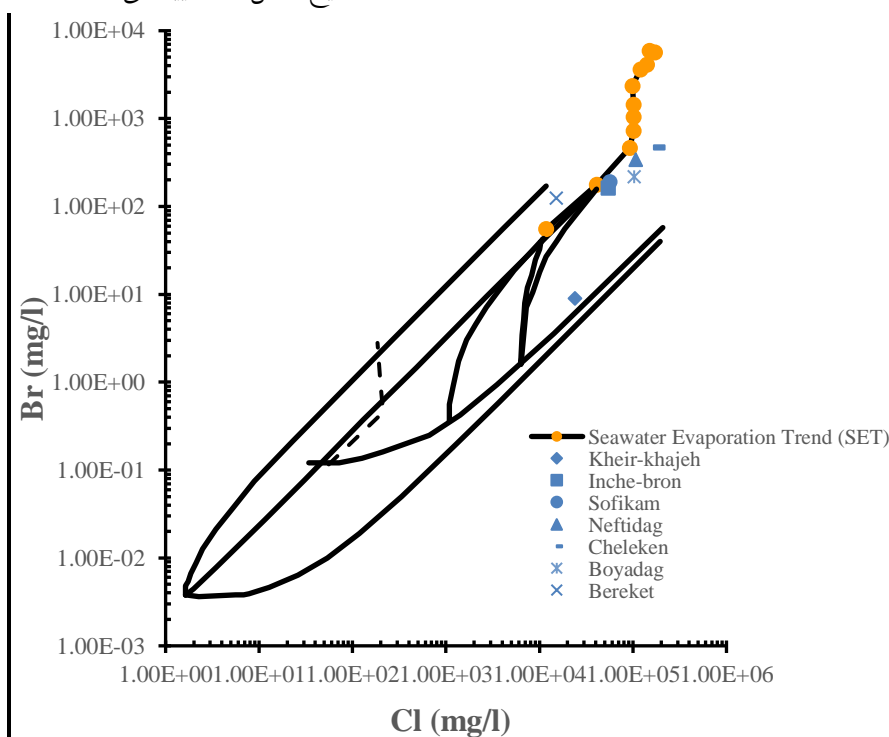
- ید موجود در آب میدان های نفتی حاصل تبخیر آب دریا نبوده بلکه از مواد آلی موجود در سازندهای دریایی حاصل می شود. (شکل ۲)(Harkness,2015;Worden,2018).

- رسوبات دریایی غنی از مواد آلی و هالیت منابع اولیه ید در محیط خشکی هستند. این منابع را می توان با استفاده از نسبت I/Br از یکدیگر تمییز داد. (Elderfield,1980;Moran,1995;Muramatsu,1998)

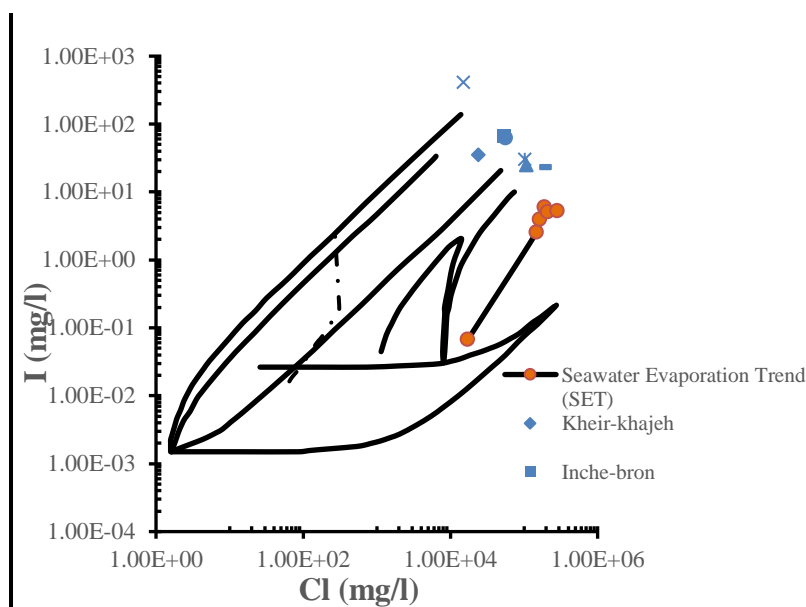
- نسبت I/Br در اغلب آب های درون سازندی مشابه این نسبت در جلبک های دریایی و مرجانها است. (Collins,1969;Kendrick,2011)

- علت غلظت کم ید در رسوبات و مواد آلی در محیط های خشکی معمولاً به دلیل شستشو و تاثیر آب باران است (Ozdemir,2019).

- آب های مرتبط با هیدروکربن ها از رسوبات غنی از ترکیبات آلی به دست می آیند و میزان ید در این آب ها همواره بیشتر از میزان ید در آب های درون



شکل ۳- نمودار لگاریتمی کلرید در برابر برمید (Boschetti,2011;Temizel,2021)



شکل ۴- نمودار لگاریتمی کلرید در برابر یدید. (Boschetti,2011;Temizel,2021).

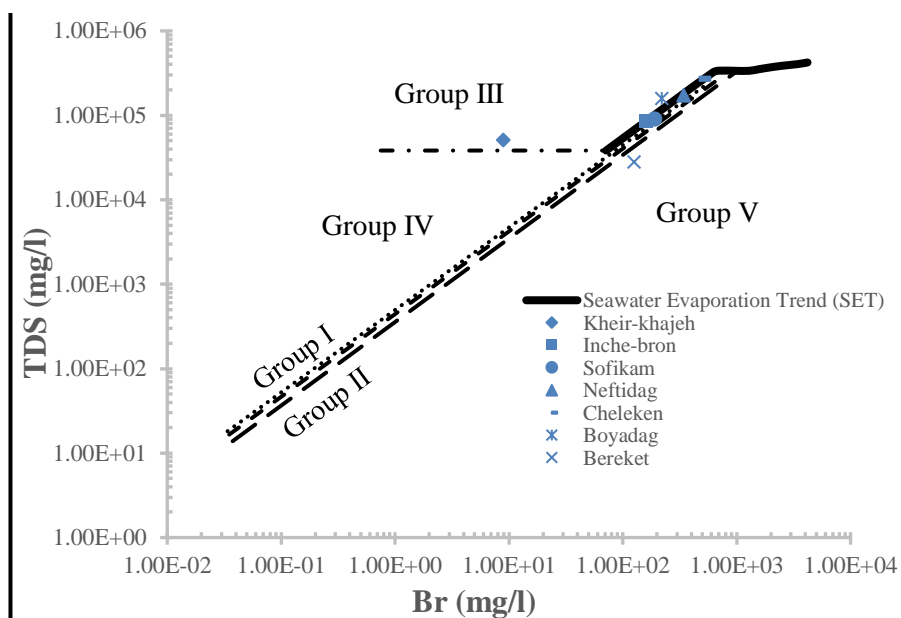
کل مواد جامد محلول و برمید آن کمتر از آب دریا است که ممکن است در اثر اختلاط آب گروه ۳ با آب شیرین تشکیل شود. منشاء گروه ۵ تبخیر آب دریا تا مرحله رسوب نمک (فوق اشباع) و در ادامه دفن یا رقیق شدن آن با منابع آب های دیگر است که در شکل ۶ نشان داده شده است. [۸]

میزان یدید موجود در تمامی نقاط نمونه برداری شده با توجه به نتایج جدول ۲ که در شکل ۴ نمایش داده شده با نرخ افزایش به دلیل تبخیر آب دریا اختلاف زیادی داشته و منشاء آن نمی تواند تبخیر آب دریا باشد بلکه از یک منبع دیگر مانند سازند غنی از ترکیبات آلی به دست آمده است. با توجه به داده های بدست آمده از جدول ۲ و شکل ۳، تمام نقاط مطالعاتی دارای کروژن تیپ ۳ می باشد که خود منطقه جنوب شرق خزر را مستعد به تولید گاز کرده است. با توجه به نتایج جدول ۴ در منطقه صوفیکم می توان اساس گاز منطقه را متان دانست که به میزان ۸۵ درصد گاز خروجی را شامل شده است. با این وجود جهت تعیین دقیق تر تیپ کروژن هنوز نیاز به مطالعات بیشتر ضروری است.

با توجه به نتایج حاصل شده از جدول ۲، شکل ۲ و ۵ منطقه خیرخواجه (در فاصله یک صد کیلومتری ساحل شرقی خزر) دارای غلظت ید بالاتری نسبت به تبخیر آب

با توجه به اینکه میانگین غلظت ید در آب دریا برابر ۰.۰۵ میلی گرم بر لیتر است، تبخیر ۱۵ برابری آب دریا باعث افزایش میزان ید به کمتر از ۱ میلی گرم در لیتر در آب های سطحی و زیرزمینی می شود، بنابراین آب با محتوای ید ۱ میلی گرم در لیتر، می تواند شهادی بر تجمع و غنی بودن هیدروکربن تجاری باشد که با مواد فرار موجود در سنگ های رسوبی غنی از ترکیبات آلی ارتباط دارند (Ozdemir,2019). منشاء آب را می توان بر اساس کل مواد جامد محلول و غلظت برمید به پنج قسمت طبقه بندی کرد (شکل ۶) منشاء اصلی گروه ۱ آب دریا است که میزان کل مواد جامد محلول در آن ۳۵۰۰۰ میلی گرم بر لیتر و غلظت برمید برابر ۶۵ میلی گرم بر لیتر است (البته این میزان برای آب دریای خزر ۸ میلی گرم بر لیتر گزارش شده است).

این گروه از تبخیر آب دریا و یا اختلاط آب با منابع دیگر تشکیل شده است. گروه ۲ مشابه گروه ۱ است که میزان برمید بیشتری دارد. میزان اضافی برمید ممکن است از دیاژنز اولیه ایجاد شود. گروه ۳ با میزان کل مواد جامد محلول بیشتر و برمید کمتر شناخته می شود که از آب دریا ایجاد می شود، منبع این گروه انحلال هالیت است از آنجا که هالیت Br کمی دارد لذا این شورابه برم کمتری دارند. گروه ۴



شکل ۶- نمودار لگاریتمی کل جامدات محلول (TDS) در مقابل برمید برای نمونه های آب زیرزمینی (Ozdemir, 2019).

در منطقه برکت در ترکمنستان شورابه غنی از ید از سازندهایی با سن سنومارین استخراج می شود (شکل ۴) با توجه به میزان کلرید، میزان برمید آن بیشتر از محدوده تبخیر آب دریا می باشد و از طرفی در شکل ۶ در محدوده گروه ۵ قرار گرفته که نشان دهنده این است که تکامل شورابه غنی از ید در ابتدا نمک رسوب کرده و در ادامه با آب شیرین رقیق شده است.

در خصوص نتایج حاصل از این مطالعه می توان تاکید بر موارد زیر داشت.

- ید موجود در آب های میدان های نفتی صرفاً از راه تبخیر نبوده بلکه منشاء اولیه آن مواد آلی موجود در سازندهای رسوبی است که در مراحل بعد با تبخیر آب دریا منجر به افزایش غلظت ید و شکل گیری کانسار شده است.

- رسوبات دریایی غنی از مواد آلی و هالیت منابع اولیه ید در محیط خشکی هستند. این منابع را می توان با نسبت I/Br از یکدیگر تفکیک کرد.

- آب های مرتبط با هیدروکربن ها از رسوبات غنی از ترکیبات آلی به دست می آیند، و مقدار ید بیشتری نسبت به آب های حاصل از رسوبات بدون مواد آلی دارند.

دریا بوده و این امر نشان دهنده آزاد شدن ید از مواد آلی است. با توجه به شکل ۴ مقدار برمید در خیر خواجه (۹ میلی گرم بر لیتر) کمتر از آب دریای تبخیر شده بوده که خود نشان از اختلاط آن با منابع آب شیرین می باشد از طرف دیگر با توجه به نتایج حاصل در شکل ۶ این منطقه در گروه ۳ قرار می گیرد لذا منشاء شورابه این منطقه از انحلال هالیت بوده که در اثر اختلاط با آب های که شوری کمتر از دریا دارند رقیق شده و به این دلیل میزان برمید آن پس از انحلال هالیت (که خود برم کمتری دارد) در محدوده آب دریای خزر قرار گرفته است.

نتایج تقریباً مشابه منطقه اینچه و صوفیکم در جدول ۲ و شکل ۵، ۴ و ۶ حاکی از آن است که منشاء شورابه در این دو منطقه یکسان است و مرتبط به تبخیر آب دریا در این منطقه می باشد. به عبارت دیگر منشاء اولیه ید در این مناطق وجود مواد آلی غنی از ید بوده ولی شوری زیادتر نشان می دهد که تبخیر آب دریا نیز اتفاق افتاده است لذا به همین دلیل نسبت به مناطق شرقی خزر غلظت ید بیشتری را نشان می دهند.

مناطق نفت داغ، چلکن و بویاداغ کل مواد جامد حل شده بیشتری نسبت به سایر نقاط داشته که نشان دهنده تبخیر بیشتر آب دریا در این نقاط است.

- Hummel, S. (2011)**, "The Use of Iodine to Characterize Formation Waters in Oil and Gas Fields", MSc Thesis, Syracuse University, New York, USA,
- Kendrick, M., Phillips, D., Wallace, M., & Miller, J. M. (2011)**, "Halogens and noble gases in sedimentary formation waters and Zn-Pb deposits: A case study from the Lennard Shelf, Australia", *Applied Geochemistry*, 26(12), 2089-2100.
- Krasintseva, V.V.i.R.(1968)**, "Hydrogeochemistry of chlorine and bromine", Moscow: Science, p. 196
- Ksenzenko, V., & Stasinevich, D. (1995)**, "Chemistry and Technology of Bromine, Iodine, and Their Compounds", M: Chemistry.
- Moran, J. E., Fehn, U., & Hanor, J. S. (1995)**, "Determination of source ages and migration patterns of brines from the US Gulf Coast basin using ¹²⁹I", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(24), 5055-5069.
- Muramatsu, Y. and K.H. Wedepohl(1998)**, *The distribution of iodine in the earth's crust*. Chemical Geology, 1998. 147(3-4): p. 201-216
- ÖZDEMİR, A. (2018)**, "Relationship between petroleum and iodine in southeastern Anatolia basin", *Bulletin of the Mineral Research and Exploration*, 159(159), 145-183.
- Roedder, E. (1984)**, "Volume 12: fluid inclusions", *Reviews in mineralogy*, 12, 644.
- Saenko, G., Kravtsova, Y., Ivanenko, V., & Sheludko, S. (1978)**, "Concentration of Iodine and bromine by plants in the seas of Japan and Okhotsk", *Marine Biology*, 47(3), 243-250.
- Sudo, Y.,1976**, *Geochemical study of brines from oil and gas fields in Japan*. Geochemical study of brines from oil and gas fields in Japan NASA Transl. into ENGLISH from J. Jap. Ass. Petrol. Technol.(Tokyo, 1976. 32(5): p. 286-296.
- Temizel, C., Sari, M. M., Canbaz, C. H., Saputelli, L. A., & Torsaeter, O. (2021)**, "Sustainable Materials for Oil and Gas Applications", Gulf Professional Publishing.
- Vinogradov, A. (1939)**. "Iodine in marine muds. To the problem of the origin of iodine-bromine waters in petroliferous regions", *Tr. Biogeokhim. Lab. Akad. Nauk SSSR*, 5, 19-32.
- Worden, R. H. (1996)**, "Controls on halogen concentrations in sedimentary formation waters", *Mineralogical Magazine*, 60(399), 259-274.
- Worden, R. H. (2018)**, "Halogen elements in sedimentary systems and their evolution during diagenesis", In *The Role of Halogens in Terrestrial and Extraterrestrial Geochemical Processes* (pp. 185-260): Springer.
- Yasuyuki, M. (1998)**, "The distribution of iodine in the earth's crust", *Chemical Geology*, 147(3-4), 201-216.
- Andersen, M. S., Nyvang, V., Jakobsen, R., & Postma, D. (2005)**, "Geochemical processes and solute transport at the seawater/freshwater interface of a sandy aquifer", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(16), 3979-3994.
- Andersen, S., Guan, H., Teng, W., & Laurberg, P. (2009)**, "Speciation of iodine in high iodine groundwater in China associated with goitre and hypothyroidism", *Biological trace element research*, 128(2), 95-103.
- Boschetti, T., Toscani, L., Shouakar-Stash, O., Iacumin, P., Venturelli, G., Mucchino, C., & Frappe, S. K. (2011)**, "Salt waters of the Northern Apennine Foredeep Basin (Italy): origin and evolution", *Aquatic Geochemistry*, 17(1), 71-108.
- Burns, R., 1979**. Manganese oxides, marine minerals, *Reviews in mineralogy*.
- Chen, J., Liu, D., Ning, C., Xiaolin, H., Baoshou, Z., & Zhongyao, X. (2016)**, "Iodine-129 chronological study of brines from an Ordovician paleokarst reservoir in the Lunnan oilfield, Tarim Basin", *Applied Geochemistry*, 65, 14-21.
- Collins, A. G. (1969)**, "Chemistry of some Anadarko basin brines containing high concentrations of iodide", *Chemical Geology*, 4(1-2), 169-187.
- Davis, S. N., Whittemore, D. O., & Fabryka-Martin, J. (1998)**, "Uses of chloride/bromide ratios in studies of potable water", *Groundwater*, 36(2), 338-350.
- Duan, L., Wang, W., Sun, Y., & Zhang, C. (2016)**, "Iodine in groundwater of the Guanzhong Basin, China: sources and hydrogeochemical controls on its distribution", *Environmental Earth Sciences*, 75(11), 1-11.
- Elderfield, H., & Truesdale, V. W. (1980)**, "On the biophilic nature of iodine in seawater", *Earth and Planetary Science Letters*, 50(1), 105-114.
- Fontes, J. C., & Matray, J. (1993)**, "Geochemistry and origin of formation brines from the Paris Basin, France: 1. Brines associated with Triassic salts", *Chemical Geology*, 109(1-4), 149-175.
- Han, D., Song, X., Currell, M. J., Yang, J., & Xiao, G. (2014)**, "Chemical and isotopic constraints on evolution of groundwater salinization in the coastal plain aquifer of Laizhou Bay, China", *Journal of Hydrology*, 508, 12-27.
- Harkness, J. S., Dwyer, G. S., Warner, N. R., Parker, K. M., Mitch, W. A., & Vengosh, A. (2015)**, "Iodide, bromide, and ammonium in hydraulic fracturing and oil and gas wastewaters: environmental implications", *Environmental science & technology*, 49(3), 1955-1963.
- Hem, J. D. (1985)**, "Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water (Vol. 2254)", Department of the Interior, US Geological Survey.

Investigating the origin of iodine-rich groundwater in the east and southeast of the Caspian Sea using geochemical parameters of chlorine, bromine and iodine.

mansour Khajeh^{1*}

1-Department of science, Islamic Azad university. Gorgan City , Iran

Abstract

High concentrations of iodide and bromide in groundwater are rarely reported and there are few studies about groundwater with high concentrations of iodine. The key geological parameters that affect the concentration of chloride, bromide include the presence of salt in the basin, the age of the reservoir and the type of kerogen present in the rocks of the sedimentary basin. Iodine is highly concentrated in organic materials in marine environments, hence rocks rich in organic sources have high I/Cl and I/Br compared to seawater or evaporated seawater. Therefore, the increase in iodine concentration in deep underground water is attributed to the microbial decomposition of organic matter in anaerobic conditions. Based on this, the origin of water can be determined through I/Br and I/Cl ratios. In addition to oil potential, many oil fields in the world show anomalies of some rare elements such as iodine. Therefore, the measurement of halogens and the investigation of (I/Cl), (Br/Cl) and (I/Br) ratios were studied in this article in the eastern regions of the Caspian Sea. In order to achieve the objectives of the research, samples were taken from 7 regions, 3 regions are located in Golestan province (exploration and iodine extraction regions) and 4 regions are located in Turkmenistan. The obtained results show that It shows that although the geochemical composition and origin of the brines differ from each other and in terms of the intensity of some processes such as mixing with water sources with less salinity and the intensity of evaporation, the main source of iodine in subsurface brines in the east and southeast Caspian Sea is the presence of substances Organic is rich in iodine in sedimentary formations. In Khair khajeh area, the amount of iodine and especially bromine is significantly lower than that of Inche area, which shows the mixing of the underground aquifers of this area with saline atmospheric waters and the lower amount of iodine and bromine. In other words, the amount of iodine and especially bromine in the fossil waters on the eastern shores of the Caspian decreases towards the east.