

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده علوم زمین

پایان نامه کارشناسی ارشد زمین شیمی

مطالعه امکان سنجی استحصال عناصر باارزش در شورابه های نفتی فروافتادگی دزفول

نگارنده:

فاطمه عسکری دهناشی

استاد راهنما:

دکتر مسعود علی پوراصل

استاد مشاور:

دکتر رحیم باقری

مشاور صنعتی:

مهندس مسعود شایسته

مهر ۱۴۰۰

شماره: ۹۴۵۶
تاریخ: ۱۳۸۴
ویرایش:

باسمه تعالی
فرمهای ارزشیابی پایان نامه
کارشناسی ارشد مربوط به
ورودیهای ۹۲ به بعد



مدیریت تحصیلات تکمیلی

فرم شماره (۳) صورتجلسه نهایی دفاع از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد

با نام و یاد خداوند متعال، ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد خانم فاطمه عسکری دهناشی با شماره دانشجویی ۹۶۱۰۶۸۴ رشته زمین شناسی گرایش زمین شیمی تحت عنوان مطالعه امکان سنجی استحصال عناصر باارزش در شورابه های نفتی فرفا تادگی دزفول که در تاریخ ۱۴۰۰/۷/۲۷ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار شد به شرح ذیل اعلام می گردد:

☒ الف) درجه عالی: نمره ۱۹-۲۰	☐ ب) درجه خیلی خوب: نمره ۱۸/۹۹ - ۱۸
☐ ج) درجه خوب: نمره ۱۶-۱۷/۹۹	☐ د) درجه متوسط: نمره ۱۴-۱۵/۹۹
☐ ه) کمتر از ۱۴ غیر قابل قبول و نیاز به دفاع مجدد دارد	
نوع تحقیق: ☒ عملی ☐ نظری	

عضو هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء
۱- استاد راهنمای اول	دکتر مسعود علی پور اصل	استادیار	
۲- استاد راهنمای دوم	-	-	-
۳- استاد مشاور	دکتر رحیم باقری	دانشیار	
۴- استاد داور اول	دکتر فرج الله فردوست	استادیار	
۵- استاد داور دوم	دکتر هادی جعفری	دانشیار	
۶- نماینده تحصیلات تکمیلی	دکتر مهدی جعفرزاده	استادیار	

نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده:

تاریخ و امضاء و مهر دانشکده:





شرکت ملی نفت ایران
شرکت ملی مناطق نفتخیز جنوب

این پایان نامه با حمایت مالی

اداره پژوهش و فناوری

شرکت ملی مناطق نفتخیز جنوب

به پایان رسیده است.

ماصل آموخته‌های کارشناسی ارشد خود را تقدیم می‌کنم به آنان که مهر آسمانی شان آرام بخش آلام زمینی ام است

به استوارترین تکیه گاهم، دستان پر مهر پدرم

به سبزترین محافه زندگیم، چشمان سبز مادرم

به خواهران و برادران عزیزتر از جانم یکای عزیزم و آجی نازم و به دالی امید مهربانم

که هرچه آموختم در مکتب عشق شما آموختم و هرچه بگو شتم قطره ای از دریای بی کران مهربانی تان را پاس نتوانم بگویم.

امروز، هستی ام به امید شماست و فردا کلید باغ به شتم رضای شما، باشد که حاصل تلاشم نسیم کوزه خبار محبتی تان را بنزداید.

پاس خدای بزرگ را که مریاری رساند تا بتوانم متع تحصیلی کارشناسی ارشد را به پایان رسانده و گامی در راستای اعتلای علم بردارم.

از استاد راهنمای گرانقدرم جناب آقای دکتر مسعود علی پور اصل که وجودشان همیشه قوتی برای انجام کارهایم بوده است و بدون شک انجام این پایان نامه

بدون کمک و راهنمایی های ارزنده ایشان امکان پذیر نبوده است و در مراحل مختلف این پایان نامه همواره با سه صدر و گشاده رویی دکتر من بودند و در طول مدت

تحصیل از راهنمایی های اخلاقی و علمی ایشان بهره جسته ام کمال تشکر را دارم. از استاد گرامی جناب آقای دکتر رحیم باقری که مشاوره رساله اینجانب را عهده دار

بودند و در سایه توجهات ایشان و راهنمایی های سودمندشان توانستم گامی در جهت کسب علم و دانش بردارم کمال تشکر را دارم.

از اساتید گرامی جناب آقای دکتر فرج اله فردوست و جناب آقای دکتر لادی جعفری که زحمت داوری این رساله را بر عهده داشتند نیز سپاسگزارم.

در نهایت تشکر از تمامی معلمان و اساتیدی که توفیق دانش آموزی و دانشجویی در محضرشان را داشتم.

از دوستان عزیزم سهیل ابراهیمی، حمید وحدانی، مسعود مصوری، عباس مرادوند، صادق جهانگیری، مهرداد تاجپور، محسن باقری، ملکه عبدالمی، نسیم حاجی

آقازاده، راضیه نوری زاده که بهر امان همیشگی من بوده اند و اوقات خوشی را در کنار هم سپری کرده ایم، تقدیر و تشکر دارم.

و در پایان از تمامی عزیزانی که در طول انجام این پروژه مریاری کرده اند کمال تشکر و قدردانی را ابراز می نمایم.

تهدیه نامه

اینجانب فاطمه عسکری دهناشی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته زمین شیمی دانشکده علوم زمین دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه مطالعه امکان سنجی استحصال عناصر باارزش در شورابه های نفتی فروافتادگی دزفول تحت راهنمایی آقای دکتر مسعود علی پور اصل متعهد می شوم.

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .
- در استفاده از نتایج پژوهش های محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است .
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « **Shahrood University of Technology** » به چاپ خواهد رسید .
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود .

استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

تولید نفت و گاز در میادین نفتی و گازی می‌تواند با تولید شورابه همراه باشد. کشور ایران با دارا بودن منابع عظیم هیدروکربوری پتانسیل بالایی برای بهره‌برداری اقتصادی از شورابه‌های نفتی را دارا می‌باشد و این امید وجود دارد که با پیشرفت تکنولوژی استفاده از شورابه‌های نفتی در آینده نزدیک توسعه یابد. جهت بررسی و ارزیابی پتانسیل عناصر باارزش معدنی در شورابه‌های تولیدی از چاه‌های نفتی، تعیین منشاء احتمالی شورابه‌ها، و میزان شوری آب‌های تولیدی چاه‌های نفت در مناطق نفت‌خیز جنوب کشور، میادین نفتی اهواز، آغاچاری، مارون، مسجدسلیمان، لالی و زیلایی برای اهداف پژوهش انتخاب شده است. از میدان‌های نفتی مذکور تعداد ۱۰ نمونه آب شور تولیدی برداشت شده است. در این مطالعه برای امکان‌سنجی عناصر باارزش معدنی و تعیین منشاء شوری آب‌های تولیدی مخازن نفتی، نمونه‌های آب شور با استفاده از روش‌های تجزیه دستگاهی پیشرفته از قبیل طیف‌سنجی پلاسمای جفت شده القایی-نشر نوری (ICP-OES)، کروماتوگرافی تبادل یونی و اسپکتروسکوپی لیزری به ترتیب برای اندازه‌گیری عناصر اصلی، فرعی، و کمیاب، آنیون‌های فلوئور، کلر، برم و ید، کل مواد جامد محلول (TDS)، اسیدیته (pH)، قابلیت هدایت الکتریکی (EC)، آنیون‌های سولفات (SO_4^{2-}) و بی‌کربنات (HCO_3^-)، و همچنین تعیین نسبت‌های ایزوتوپی اکسیژن و دوتریم تجزیه شده است. مقدار EC از کمینه $9785 \mu S/cm$ در میدان نفتی مارون (MN2-07) تا بیشینه $324554 \mu S/cm$ در میدان نفتی اهواز (AZ3-03) تغییر می‌کند که متوسط آن $201621 \mu S/cm$ است. مقادیر غلظت TDS در شورابه‌های میدان‌های نفتی مورد مطالعه در فروافتادگی دزفول از کمینه 6360 میلی‌گرم بر لیتر در میدان مارون (MN2-07) تا بیشینه 210960 میلی‌گرم بر لیتر در میدان اهواز (AZ3-03) تغییر می‌کند و میانگین آنها 131054 میلی‌گرم بر لیتر است. میانگین مقدار TDS در شورابه‌های نفتی مورد مطالعه تا حدود زیادی مشابه برخی از شورابه‌های نفتی دنیا است. منشاء اولیه شورابه‌ها می‌تواند آب دریای قدیمی یا عهد حاضر تبخیر شده، انحلال نمک و یا آب جوی باشد. منشاء اولیه شورابه‌های تولیدی از مخازن مورد مطالعه، با احتمال زیاد آب دریای قدیمی تبخیر شده در محیط‌های لاگونی بوده است. تیپ آب نمونه‌های مورد مطالعه از نوع کلروره-سدیک تا کلروره-سدیک-

کلسیک است. غلظت عناصر اولیه شورابه تولیدی مخازن نیز به علت تبخیر و واکنش بین آب- سنگ در طول زمان می تواند متغیر باشد. عناصر لیتیم، استرانسیم، برم و ید که از اهمیت خیلی بالایی برای استحصال از شورابه های نفتی برخوردار می باشند، این عناصر و به ویژه لیتیم و ید در نمونه های مورد مطالعه در مقایسه با شورابه های تولیدی از میادین نفتی دنیا از غلظت کمتری برخوردار هستند. با وجود این، مقدار غلظت عناصر Na، Cl، Br، Mg و Sr در آب های شور تولیدی میادین نفتی مورد مطالعه در خور توجه است. در صورت احداث واحدهای استحصال و استخراج عناصر مهم معدنی از شورابه های نفتی، علاوه بر این که بخشی از آب مورد نیاز واحدهای صنعتی مناطق نزدیک تامین می شود، می توان با استحصال و فروش فرآورده های معدنی حاصل از این واحدها، بخش مهمی از هزینه های نگهداری و استفاده از آنها را تامین نمود.

کلمات کلیدی: آب های میدان نفتی، ترکیب شیمیایی، امکان سنجی عناصر باارزش، منشاء شورابه ها، ایزوتوپ های پایدار، فروافتادگی دزفول.

فهرست مطالب

فصل اول.....	۱
مقدمه و مروری بر مطالعه پیشین.....	۱
۱-۱ مقدمه.....	۲
۲-۱ ویژگیهای جغرافیایی استان خوزستان.....	۳
۳-۱ شرایط آب و هوایی استان خوزستان.....	۴
۴-۱ پوشش گیاهی استان خوزستان.....	۴
۵-۱ چینهشناسی و مورفولوژی استان خوزستان.....	۵
۵-۱-۱ چینهشناسی نواحی جنوب، غرب و جنوب شرق استان.....	۵
۵-۱-۲ چینهشناسی نواحی شمال، شمال شرق و شمال غرب.....	۶
۶-۱ پتانسیلهای هیدروکربوری در استان خوزستان.....	۶
۷-۱ ویژگیهای ژئوشیمیایی شورابه‌ها.....	۸
۸-۱ منابع معدنی لیتیم.....	۱۱
۹-۱ اهمیت مطالعه‌ی ژئوشیمیایی شورابه‌های نفتی.....	۱۳
۱۰-۱ سابقه موضوع.....	۱۴
فصل دوم.....	۲۱
زمین شناسی منطقه مورد مطالعه.....	۲۱
۱-۲ مقدمه.....	۲۲
۲-۲ توان اقتصادی زاگرس.....	۲۳
۳-۲ تقسیمات زمین ساختی زاگرس.....	۲۴
۴-۲ زمین شناسی زاگرس.....	۲۵
۲-۴-۱- زیرپهنه راندگی.....	۲۶
۲-۴-۲- زاگرس چین خورده.....	۲۶

۲۷.....	۲-۴-۳- دشت آبادان
۲۷.....	۲-۵- چینه‌شناسی زاگرس
۳۱.....	۲-۶- فروافتادگی دزفول
۳۲.....	۲-۷- میادین نفتی مورد مطالعه
۳۲.....	۲-۷-۱- میدان نفتی اهواز
۳۴.....	۲-۷-۲- میدان نفتی مارون
۳۵.....	۲-۷-۳- میدان نفتی مسجدسلیمان
۳۶.....	۲-۷-۴- میدان نفتی آغاچاری
۳۷.....	۲-۷-۵- میدان نفتی زیلایی
۳۷.....	۲-۷-۶- میدان نفتی لالی
۳۹.....	فصل سوم.....
۳۹.....	روش انجام کار.....
۴۰.....	۳-۱- مقدمه
۴۰.....	۳-۲- نمونه‌برداری و آماده‌سازی نمونه‌ها
۴۴.....	۳-۳- تجزیه ژئوشیمیایی نمونه‌ها
۴۵.....	۳-۳-۱- آنالیز نمونه‌ها در آزمایشگاه آب و زیست‌محیطی دانشگاه صنعتی شاهرود
۴۸.....	۳-۳-۲- تجزیه نمونه‌های شورابه‌ای در آزمایشگاه مطالعات مواد معدنی زراآزما
۵۱.....	۳-۳-۳- اندازه‌گیری نسبت‌های ایزوتوپی نمونه‌های آب
۵۳.....	فصل چهارم.....
۵۳.....	تعیین منشأ و امکان سنجی عناصر باارزش در شورابه‌های نفتی
۵۴.....	۴-۱- مقدمه
۵۵.....	۴-۲- داده‌های ژئوشیمیایی شورابه‌های میادین نفتی
۵۸.....	۴-۳- بررسی خواص فیزیکوشیمیایی شورابه‌های نفتی

۵۸	 مقدار EC	۴-۳-۱
۶۲	 مقدار pH	۴-۳-۲
۶۴	 مقدار کل مواد جامد محلول (TDS)	۴-۳-۳
۶۶	 مقدار کاتیون‌ها و آنیون‌های عناصر در شورابه‌های نفتی	۴-۳-۴
۷۰	 مقدار سولفات (SO_4^{2-})	۴-۳-۴-۱
۷۱	 مقدار کلراید (Cl^-)	۴-۳-۴-۲
۷۴	 بررسی تیپ آب شورابه‌های مورد مطالعه :	۴-۴
۷۴	 نمودار پایپر (Piper) :	۴-۴-۱
۷۶	 نمودار استیف :	۴-۴-۲
۷۹	 کاربرد داده‌های ژئوشیمیایی و ایزوتوپی در تعیین منشاء شورابه‌ها	۴-۵
۸۲	 استفاده از نسبت Cl/Br در مقابل Na/Br	۴-۵-۱
۸۳	 نسبت Na/Cl	۴-۵-۲
۸۴	 تعیین منشاء شورابه‌های نفتی با استفاده از ایزوتوپ‌های پایدار ^{18}O و D	۴-۵-۳
۸۷	 امکان‌سنجی عناصر باارزش در شورابه‌های نفتی	۴-۶
۱۰۵	 فصل پنجم	
۱۰۵	 نتیجه‌گیری و پیشنهادات	
۱۰۶	 ۱-۵ نتیجه‌گیری	
۱۰۹	 ۲-۵ پیشنهادات	
۱۱۰	 منابع	

فهرست اشکال

- شکل ۱-۱- موقعیت جغرافیایی منطقه‌ی مورد مطالعه..... ۳
- شکل ۱-۲- نقشه‌ی زمینشناسی استان خوزستان (با تغییر از زراسوندی، ۱۳۸۸)..... ۵
- شکل ۱-۳- الف) مناطق اصلی زمین ساختی ایران و موقعیت رشته کوه زاگرس (با تغییر از تدین و همکاران، ۲۰۱۸)، و ب) مناطق اصلی ساختاری زاگرس و فروافتادگی دزفول (با تغییر از سازکازینی و همکاران، ۲۰۱۱)..... ۷
- شکل ۱-۴- حوضه خلیج فارس و فروافتادگی دزفول (منطقه زردرنگ) و میادین گازی و نفتی آن‌ها (اسرافیلی- دیزجی، ۲۰۰۹)..... ۸
- شکل ۱-۲- پهنه‌های عمده‌ی زمین ساختی ایران (آقانباتی، ۱۳۸۳)..... ۲۴
- شکل ۲-۲- ستون چینه‌شناسی نشان دهنده‌ی افق‌های گسستگی اصلی در مرکز و شرق حوضه زاگرس (Sherkati et al., 2005)..... ۲۸
- شکل ۲-۳- تطابق چینه‌شناسی سازندهای ترشیری در حوضه زاگرس (Sepehr and cosgrove, 2004)..... ۳۰
- شکل ۲-۴- موقعیت میدان‌های مورد مطالعه در این پژوهش ۳۸
- شکل ۴-۱- مقدار EC در نمونه‌های آب شور میادین نفتی مورد مطالعه (مقادیر بر حسب $\mu\text{S}/\text{cm}$)..... ۶۱
- شکل ۴-۲- مقایسه مقدار میانگین EC در نمونه‌های آب شور میادین نفتی مورد مطالعه در فروافتادگی دزفول با آب‌هایی از شورابه‌های نفتی عراق، کویت و حوضه‌های آتلانتیک جنوبی (مقادیر EC بر حسب $\mu\text{S}/\text{cm}$)..... ۶۱
- شکل ۴-۳- میانگین EC آب شور در میادین نفتی مورد مطالعه (مقادیر بر حسب $\mu\text{S}/\text{cm}$)..... ۶۲
- شکل ۴-۴- مقدار pH در نمونه‌های شورابه‌ای از میدان‌های نفتی مورد مطالعه در ناحیه فروافتادگی دزفول..... ۶۳
- شکل ۴-۵- مقایسه‌ی مقدار میانگین pH شورابه‌های میدان‌های نفتی مورد مطالعه با آب‌هایی از برخی میادین نفتی دنیا و آب دریا..... ۶۴
- شکل ۴-۶- کل مواد جامد محلول (TDS) در نمونه‌های شورابه‌ای میدان‌های نفتی مورد مطالعه (واحد غلظت بر حسب میلی گرم بر لیتر)..... ۶۵
- شکل ۴-۷- مقایسه میانگین TDS میادین نفتی مورد مطالعه با میدان‌های مختلف سایر کشورها و آب دریا معمولی و آب خلیج فارس (واحد غلظت بر حسب میلی گرم بر لیتر)..... ۶۶
- شکل ۴-۸- مقادیر غلظت عناصر مختلف در نمونه‌های شورابه‌ای میدان‌های نفتی مورد مطالعه..... ۶۷

- شکل ۹-۴- میانگین غلظت عناصر مختلف در نمونه‌های شورابه‌ای میدان های نفتی مورد مطالعه. ۶۸.....
- شکل ۱۰-۴- مقایسه میانگین عناصر در شورابه‌های میادین نفتی مورد مطالعه و متوسط عناصر در آب دریا. ۶۹.....
- شکل ۱۱-۴- مقایسه غلظت آنیون سولفات در نمونه‌های شورابه‌ای میدان‌های نفتی مورد مطالعه (واحد غلظت بر حسب میلی گرم بر لیتر). ۷۰.....
- شکل ۱۲-۴- مقایسه میانگین سولفات در نمونه‌های شورابه‌ای میادین نفتی مورد مطالعه با میانگین سولفات آب دریا معمولی، آب خلیج فارس و با شورابه‌های برخی از میادین نفتی دنیا (واحد غلظت میلی گرم بر لیتر). ۷۱.....
- شکل ۱۳-۴- مقایسه مقادیر کلرید در نمونه‌های آب شور میادین نفتی مورد مطالعه (غلظت بر حسب میلی گرم بر لیتر). ۷۲.....
- شکل ۱۴-۴- مقایسه میانگین کلرید در نمونه‌های شورابه‌ای میادین نفتی مورد مطالعه با میانگین کلرید آب دریا، آب خلیج فارس و با شورابه‌های برخی از میادین نفتی دنیا (واحد غلظت میلی گرم بر لیتر). ۷۲.....
- شکل‌های ۱۵-۴- تغییرات و میانگین غلظت عناصر مختلف در نمونه‌های شورابه‌ای میادین نفتی مورد مطالعه. ۷۴.....
- شکل ۱۶-۴- نمودار پایپر برای تعیین تیپ آب میادین نفتی، که تیپ شورابه‌های نفتی مورد مطالعه از نوع کلروره- سدیک (Cl-Na) تا کلروره- سدیک- کلسیک است. ۷۵.....
- شکل ۱۷-۴- نمودارهای استیف برای تعیین تیپ آب میادین نفتی، نشان می‌دهد که تیپ شورابه‌های نفتی مورد مطالعه از نوع کلروره- سدیک تا حدودی کلروره- سدیک- کلسیک است. ۷۸.....
- شکل ۱۸-۴- ترکیب ایزوتوپی اکسیژن و هیدروژن در شورابه‌ها، آب‌های شور و آب‌های زیرزمینی لب شور به‌دست آمده از معادن عمیق در یلونایف، تامسپون و سادبوری در سپر پرکامبرین کانادا. ۸۱.....
- شکل ۱۹-۴- نمودار Cl/Br در مقابل Na/Br در نمونه‌های میدان‌های نفتی مورد مطالعه و مسیرهای تبخیر آب دریا و انحلال نمک. ۸۳.....
- شکل ۲۰-۴- نمودار نسبت Na/Cl در مقابل Cl، که نمونه‌های مورد مطالعه در دامنه‌ی شورابه‌های نفتی دنیا قرار گرفته، و آب دریای تبخیر شده در محیط لاگونی منشاء احتمالی آب شور در این میادین بوده است. ۸۴.....
- شکل ۲۱-۴- نمودار ایزوتوپ های پایدار ^{18}O در مقابل D برای تعیین منشاء شورابه‌ها، به‌طوری‌که شورابه‌های تولیدی میادین نفتی مورد مطالعه در مسیر خط تبخیر آب دریا قرار گرفته، و منشاء آن‌ها آب دریای قدیمی تبخیر شده بعد از مرحله رسوب نمک بوده است. ۸۶.....
- شکل ۲۲-۴- نمودار مقدار EC در مقابل ایزوتوپ پایدار ^{18}O در نمونه‌های میادین مورد مطالعه. ۸۷.....

- شکل ۴-۲۳ مقایسه غلظت بعضی عناصر در شورابه‌های میادین نفتی مورد مطالعه با شورابه‌های درون سازندی عمیق اقتصادی از برخی کشورها (Worden.et al.,2006, Bagheri.et al.,2013, Birkle.et al.,2009) ... ۹۱
- شکل ۴-۲۴ الف) منابع معدنی مختلف لیتیم در جهان، که شورابه‌های قاره‌ای و کانسنگ‌های آذرین از منابع عمده تولید لیتیم هستند، ب) لیتیم استخراجی از کانسنگ‌ها و شورابه‌ها به صورت کربنات و هیدروکسید لیتیم تغلیظ شده و در صنایع گوناگون بکار گرفته می‌شود، پ) میزان درصد استفاده لیتیم در صنایع مختلف، و ت) قیمت لیتیم در بازارهای جهانی (Sykes, 2019) (شکل‌ها از) ۹۳
- شکل ۴-۲۵ مقایسه میانگین غلظت عنصر لیتیم (در شورابه‌های میادین نفتی مورد مطالعه با آنهایی از سایر کشورها (Worden.et al.,2006, Bagheri.et al.,2013, Birkle.et al.,2009) ۹۷
- شکل ۴-۲۶ مقایسه میانگین غلظت (میلی گرم در لیتر) عنصر استرانسیم در میدان‌های نفتی مورد مطالعه با سایر کشورها (Worden.et al.,2006, Bagheri.et al.,2013, Birkle.et al.,2009) ۹۸
- شکل ۴-۲۷ مقایسه میانگین غلظت (میلی گرم بر لیتر) عنصر استرانسیوم در میدان‌های نفتی مورد مطالعه با سایر کشورها (Worden.et al.,2006, Bagheri.et al.,2013, Birkle.et al.,2009) ۹۹
- شکل ۴-۲۸ مقایسه متوسط مقدار غلظت (mg/l) برخی از عناصر موجود در شورابه‌های نفتی مورد مطالعه با سایر کشورها (Worden.et al.,2006, Bagheri.et al.,2013, Birkle.et al.,2009) ۱۰۲
- شکل ۴-۲۹ مقایسه متوسط غلظت (mg/l) عناصر اصلی و فرعی منطقه مورد مطالعه با سایر شورابه‌های دنیا (Worden.et al.,2006, Bagheri.et al.,2013, Birkle.et al.,2009) ۱۰۳
- شکل ۴-۳۰ مقایسه متوسط غلظت (mg/l) عناصر اصلی و فرعی منطقه مورد مطالعه با سایر شورابه‌های دنیا (Worden.et al.,2006, Bagheri.et al.,2013, Birkle.et al.,2009) ۱۰۳

فهرست جداول

- جدول ۳-۱- شماره و تعداد نمونه‌های شورابه‌ای در هر یک از میدان‌های نفتی مناطق نفت‌خیز جنوب ایران. ۴۱
- جدول ۳-۲- مشخصات دستگاه آنالیز، حد قابل ثبت دستگاه، واحد اندازه‌گیری غلظت عناصر برای نمونه‌های شورابه‌ای میادین نفتی مورد مطالعه به روش‌های ICP-OES و کروماتوگرافی تبادل یونی. ۵۰
- جدول ۴-۱. مقادیر برخی از پارامترها در نمونه‌های شورابه‌ای میادین نفتی مورد مطالعه. ۵۵
- جدول ۴-۲. مقادیر غلظت آنیون‌ها (میلی‌گرم بر لیتر mg/l) در شورابه‌های میادین نفتی مورد مطالعه با استفاده از روش کروماتوگرافی تبادل یونی. ۵۶
- جدول ۴-۳. مقادیر غلظت کاتیون‌ها (میلی‌گرم بر لیتر mg/l) در شورابه‌های میادین نفتی مورد مطالعه با استفاده از روش ICP-OES. ۵۷
- جدول ۴-۴. مقادیر ایزوتوپ‌های پایدار δD و $\delta^{18}O$ (‰) در نمونه‌های شورابه‌ای میادین نفتی مورد مطالعه... ۵۸
- جدول ۴-۵- میانگین EC، TDS، pH، Cl، و SO_4 در شورابه‌های برخی از میادین نفتی دنیا، آب دریا معمولی، آب خلیج‌فارس و میدان‌های نفتی مورد مطالعه. ۵۹
- جدول ۴-۶- نسبت متوسط غلظت عناصر در شورابه‌های میادین نفتی مورد مطالعه به متوسط غلظت عناصر در آب دریا. ۶۹
- جدول ۴-۷ موقعیت جغرافیایی، سن زمین‌شناسی سازندهای محتوی آب شور، و مقدار غلظت برخی از عناصر در شورابه‌ها (Collins, 1975). ۸۹
- جدول ۴-۸ مقایسه غلظت عناصر (mg/l) موجود در شورابه‌های میادین نفتی مورد مطالعه با دیگر شورابه‌های مورد بهره‌برداری در برخی نقاط جهان (Rostron et al., 2002). ۹۰
- جدول ۴-۹ میزان تولید و ذخایر معدنی جهانی لیتیم توسط کشورهای مهم تولید کننده در سال‌های ۲۰۱۸ و ۲۰۱۹ (U.S. Geological Survey, 2020). ۹۴
- جدول ۴-۱۰ مقدار متوسط غلظت (میلی‌گرم بر لیتر) برخی از عناصر مهم در آب دریا، شورابه‌های نفتی، آب‌های سازندی، شورابه‌های قاره‌ای، و شورابه‌های زمین‌گرمایی (e.g., Collins, 1975, Eccles, 2011; Munk et al., 2016). ۱۰۲

فصل اول

مقدمه و مروری بر مطالعات پیشین

۱-۱ مقدمه

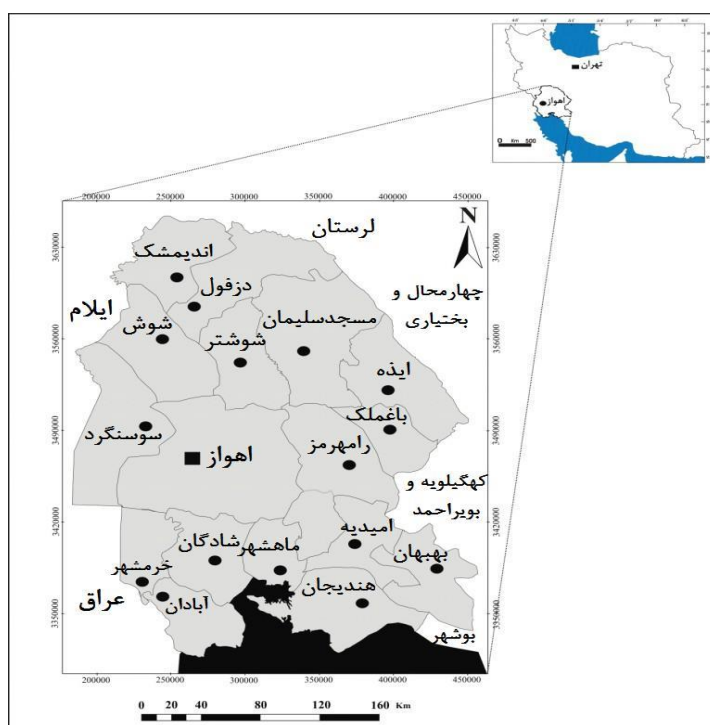
زاگرس امروزه به عنوان توانمندترین کمر بند نفت خیز جهان شناخته می شود. به طور کلی سنگ مخزن های نفت و گاز این حوضه سنی معادل پالئوزوئیک تا سنوزوئیک دارند. حوضه ی زاگرس پس از بسته شدن اقیانوس تتیس قدیمی ایجاد شده است و بیش از ۱۵ درصد مخازن نفتی و حدود ۳۱ درصد مخازن گازی جهان در این پهنه فرورانده جای گرفته است (Alavi, 2007). بیشتر میدان های نفتی ایران در فروافتادگی دزفول قرار دارند. این ناحیه به صورت یک گستره فرونشسته از شمال خاور به کوه های لرستان، از جنوب خاور توسط ایالت نفتی فارس و از جنوب باختر توسط خوزستان محدود شده است (Bordenave et al., 2005).

در عصر کنونی توجه ویژه به مطالعات و تحقیقات علمی که جنبه کاربردی و اهداف اقتصادی دارند، بسیار حائز اهمیت است. به صورت کلی پتانسیل اقتصادی عناصر باارزش در شورابه های نفتی جهان ناشناخته بوده است و تابحال اطلاعات بسیار محدودی در این زمینه گزارش شده است. بررسی ها اطلاعات موجود نشان می دهد که در ارتباط با پتانسیل اقتصادی عناصر مهم در شورابه های میادین نفتی و گازی ایران مطالعات پژوهشی و کاربردی انجام نشده است. با توجه به گسترش منابع عظیم نفت و گاز در کشور، و بنا به درخواست شرکت ملی مناطق نفت خیز جنوب، مطالعه و امکان سنجی عناصر باارزش در شورابه های میادین نفتی جنوب کشور برای موضوع پژوهش حاضر انتخاب شده است.

در سال های اخیر به دلیل افزایش تقاضا برای مواد معدنی و به ویژه برای عناصر کمیاب باارزش جهت استفاده در صنایع با فناوری برتر، پی جویی و اکتشاف منابع جدید و غیرمتعارف این عناصر از اهداف و اولویت های بسیاری از کشورهای پیشرفته جهان بوده است. کشور ایران با داشتن منابع عظیم نفت و گاز پتانسیل بالایی برای بهره برداری اقتصادی از عناصر باارزش موجود در شورابه های نفتی را دارا می باشد. دستیابی به عناصر مهم در شورابه های نفتی نیازمند مطالعات پژوهشی و کاربردی جامع بر روی ژئوشیمی این عناصر است. برای بررسی امکان سنجی عناصر باارزش در شورابه های نفتی، تعدادی از میدان های نفتی در جنوب کشور انتخاب و در قالب پایان نامه حاضر مطالعه شده است.

۱-۲ ویژگی‌های جغرافیایی استان خوزستان

استان خوزستان با وسعتی معادل ۶۳۶۳۴ کیلومتر مربع بین ۴۷ درجه و ۳۸ دقیقه تا ۵۰ درجه و ۳۲ دقیقه‌ی طول شرقی از نصف النهار گرینویچ و ۲۹ درجه و ۵۷ دقیقه تا ۳۳ درجه عرض شمالی از خط استوا در جنوب غربی کشور ایران واقع شده است. این استان از شمال و شمال غرب به ترتیب با استان‌های ایلام و لرستان، از شمال شرق و شرق با استان‌های چهارمحال بختیاری و کهگیلویه و بویر احمد، از جنوب شرق با استان بوشهر، از جنوب با خلیج فارس و از غرب با کشور عراق هم مرز است (شکل ۱-۱). مرکز استان خوزستان، شهر اهواز است که با وسعتی بیش از ۲۰۰ کیلومتر مربع، وسیع‌ترین و پرجمعیت‌ترین شهر استان به شمار می‌آید (زراسوندی، ۱۳۸۸). سایر شهرستان‌های استان نیز عبارت از آبادان، اندیمشک، ایزده، امیدیه، باغملک، بهبهان، بندر امام خمینی، دزفول، خرمشهر، شوش، شوشتر، ماهشهر، دشت آزادگان، گتوند، لالی، رامشیر، رامهرمز، شادگان و هندیجان می‌باشد (رئیس پور، ۱۳۸۷). در بین شهرهای خوزستان، بیشترین ارتفاع از سطح دریا را شهر ایزده با ۷۶۰ متر و کمترین ارتفاع را شهر هندیجان با ۲ متر ارتفاع داراست.



شکل ۱-۱- موقعیت جغرافیایی منطقه‌ی مورد مطالعه.

۳-۱ شرایط آب و هوایی استان خوزستان

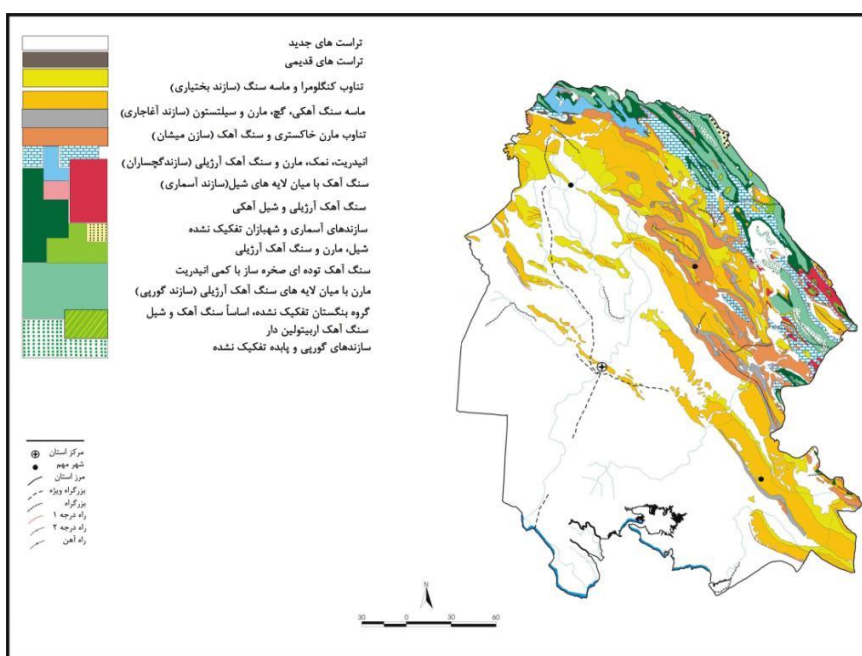
از نظر اقلیمی نیز استان خوزستان به تبعیت از تنوع ارتفاعی و وجود گستره‌ی آب‌های خلیج فارس در زمره‌ی اقلیم‌های متنوع قرار دارد. متوسط میزان بارندگی سالانه‌ی استان حدود ۲۶۶ میلی‌متر و دوره‌ی بارندگی، معمولاً بین ماه‌های مهر تا اردیبهشت هر سال است. از نظر دمایی نیز می‌توان این‌گونه بیان نمود که استان خوزستان منطقه‌ای گرم است که متوسط درجه‌ی حرارت آن در تیر ماه حدود ۳۰ درجه و در دی ماه حدود ۱۰ درجه‌ی سانتی‌گراد است. بیشینه و کمینه درجه حرارت در ماه‌های تیر و دی به ترتیب ۵۳ و ۹- درجه سانتی‌گراد می‌باشد.

۴-۱ پوشش گیاهی استان خوزستان

استان خوزستان با مساحتی نزدیک به ۵/۶ میلیون هکتار در جنوب غرب ایران و در دو ناحیه ایران- تورانی و صحارا- سندی واقع است. این استان به واسطه موقعیت جغرافیایی، اقلیمی، توپوگرافی و آب‌شناسی از غنا و تنوع گونه‌ای به نسبت مناسبی برخوردار است. بر اساس نتایج بدست آمده تعداد ۱۵ نوع زیستگاه آبی، طبق طبقه‌بندی کنوانسیون رامسر برای تالاب‌ها و ۱۰ زیستگاه خشکی با توجه به موقعیت جغرافیایی، توپوگرافی و پوشش گیاهی غالب برای منطقه شناسایی شده است. پوشش گیاهی این زیستگاه‌ها شامل ۱۰۲ تیره گیاهی است که ۱۵ تیره آن تک لپه‌ای می‌باشد. گونه‌های ۸۰ تیره گیاهی در زیستگاه‌های خشکی، ۱۳ تیره فقط در زیستگاه‌های آبی و ۹ تیره در هر دو زیستگاه دیده می‌شوند، گندمیان (Poaceae) با ۱۰۶ گونه، بقولات (Fabaceae) با ۹۹ گونه، چتریان (Apiaceae) با ۶۲ گونه، تیره میخک (Caryophyllaceae) با ۵۰ گونه، در این میان تیره‌های کاسنی (Asteraceae) با ۱۳۹ گونه و نعنائیان (Lamiaceae) با ۴۹ گونه در مقایسه با سایر تیره‌های گیاهی موجود در منطقه سهم بیشتری از رستنی‌ها را به خود اختصاص داده‌اند (دیناروند، ۱۳۸۷).

۵-۱ چینه‌شناسی و مورفولوژی استان خوزستان

با در نظر گرفتن موقعیت ساختاری استان خوزستان در پهنه زاگرس و همچنین با توجه به رخنمون‌های سازندی موجود در استان، منطقه مورد مطالعه را به لحاظ چینه‌شناسی و مورفولوژی می‌توان به دو محدوده تقسیم کرد (زرأسوندی، ۱۳۸۸): ۱- نواحی جنوب، غرب و جنوب‌شرق استان که عمدتاً مناطق کم ارتفاع و دشت را با جنس رسوبات عهد حاضر تشکیل می‌دهد ۲- نواحی شمال، شمال‌شرق و شمال‌غرب که مناطق مرتفع با جنس بیشتر ماسه‌سنگ و سنگ‌آهک را تشکیل می‌دهد (شکل ۲-۱).



شکل ۲-۱- نقشه‌ی زمین‌شناسی استان خوزستان (با تغییر از زرأسوندی، ۱۳۸۸).

۱-۵-۱ چینه‌شناسی نواحی جنوب، غرب و جنوب‌شرق استان

این گستره از نگاره رخساره‌ی سنگی و سیمای ساختاری بخشی از فروافتادگی دزفول و از نگاه زمین‌ساختی بخشی از پهنه فوردیپ زاگرس است. واحدهای سنگ-چینه‌ای منطقه شامل دو گروه عمده می‌باشد (زرأسوندی، ۱۳۸۸): الف) نهشته‌های حوضه‌ی نئوژن گروه فارس که شامل سازندهای گچساران، میشان، آغاجاری، لهری و

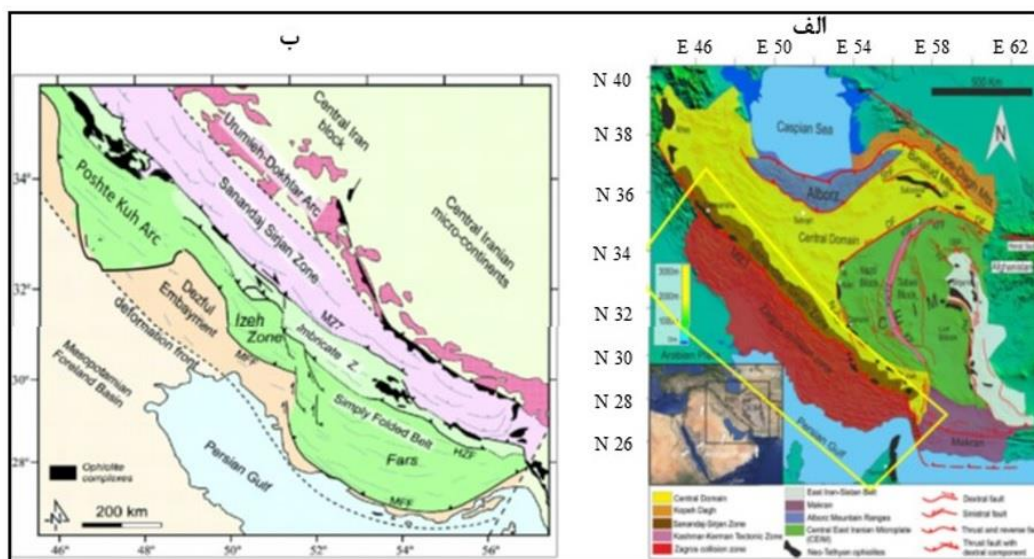
بختیاری است. البته سازندهای آغا جاری و بختیاری بیشترین رخمونهای سنگ-چینه‌ای منطقه (بیش از ۹۵ درصد) را شامل می‌شوند، و ب) نهشته‌های جوان کواترنر که شامل رسوبات مخروط افکنه‌ای، آب‌رفتی و بادرفتی است.

۱-۵-۲ چینه‌شناسی نواحی شمال، شمال شرق و شمال غرب

این منطقه از نگاه رخساره‌ی سنگی و سیمای ساختاری، بخشی از زون زاگرس و از نگاه تکتونیکی در محدوده‌ی زاگرس ساده‌ی چین‌خورده و زاگرس مرتفع است و از یک پوشش رسوبی متشکل از نهشته‌های فانروزوئیک می‌باشد که بر روی پی‌سنگ دگرگونه‌ی پرکامبرین قرار گرفته است. واحدهای سنگ-چینه‌ای تریاس، و کرتاسه شامل سازند سورمه از گروه خامی، گروه بنگستان و سازند گورپی است و واحدهای سنگ-چینه‌ای دوران سنوزویک شامل سازندهای پابده، آسماری، نهشته‌های میوسن گروه فارس و سازند بختیاری می‌باشد. نهشته‌های جوان کواترنر نیز در منطقه گسترش دارند که بیشتر در پای ارتفاعات و هسته‌ی ناودیس‌ها دیده می‌شوند (زرأسوندی، ۱۳۸۸).

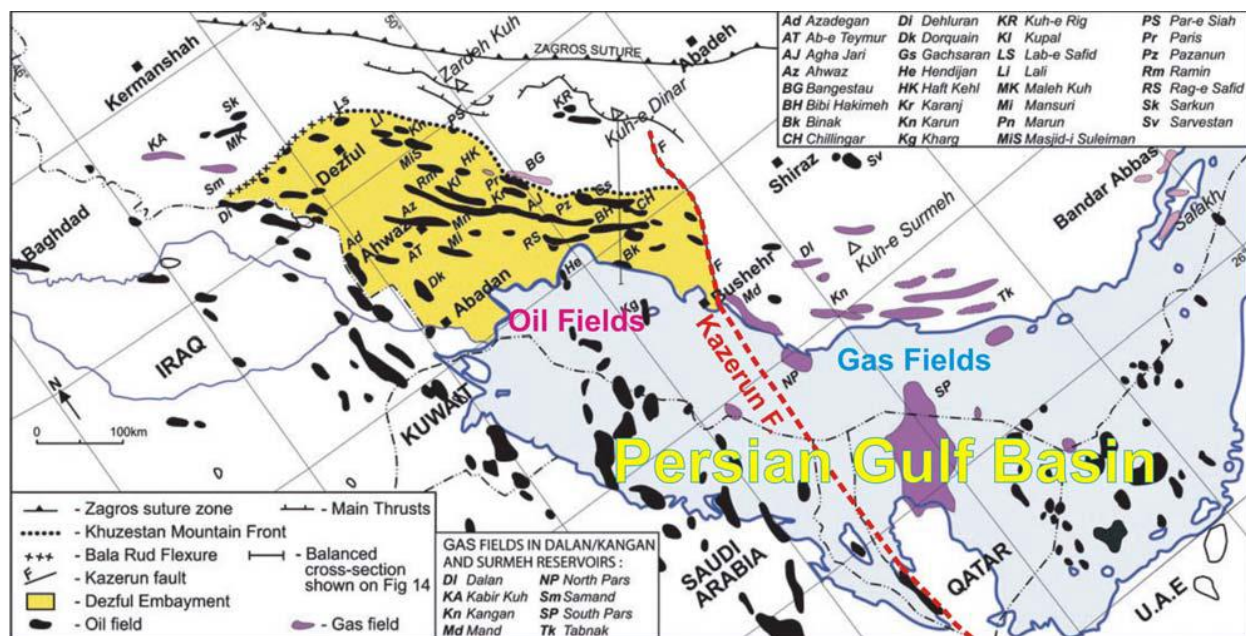
۱-۶ پتانسیل‌های هیدروکربوری در استان خوزستان

رشته کوه زاگرس از جهت شمال‌غربی- جنوب‌شرقی مهم‌ترین زون هیدروکربوری ایران است. این رشته کوه نتیجه فروانش صفحه عربی به زیر فلات مرکزی ایران است، که با بسته شدن اقیانوس تتیس جوان و ایجاد پهنه‌های مختلف زمین‌ساختی در سرزمین ایران تکمیل می‌شود (شکل ۱-۳ الف). نهشته‌گذاری بیش از ۱۱۰۰۰ متر رسوبات حوضه تتیس جوان، چین‌خوردگی و گسل‌خوردگی شدید واحدهای سنگ-چینه‌ای به همراه دیاپیریسیم گسترده‌ی گنبد‌های نمکی فرصت بسیار مناسبی را برای ایجاد تله‌های عظیم هیدروکربوری را در زاگرس فراهم کرده است (Alavi, 2007). زمان وقوع رویدادهای کوه‌زایی مرتبط با این بسته شدن به طور قابل توجهی بر تولید، مهاجرت و به دام انداختن نفت در تله‌های ساختاری تأثیرگذار بوده است. فروافتادگی دزفول و دشت آبادان دو منطقه مهم حوضه رسوبی زاگرس هستند (شکل ۱-۳ ب)، که مهم‌ترین میادین نفتی ایران را شامل می‌شوند (Haidari et al., 2019).



شکل ۳-۱ (الف) مناطق اصلی زمین ساختی ایران و موقعیت رشته کوه زاگرس (با تغییر از تدین و همکاران، ۲۰۱۸)، و (ب) مناطق اصلی ساختاری زاگرس و فروافتدگی دزفول (با تعییر از سازکازینی و همکاران، ۲۰۱۱).

همان گونه که در شکل (۱-۴) مشاهده کرد استان خوزستان با پتانسیل های بالایی که در ذخایر هیدروکربنی دارد و به قطب تولید نفت و فرآورده های نفتی کشور تبدیل شده است. فرآیند استخراج نفت و گاز بیشتر میادین نفتی با تولید آب سازندی (Formation water) یا شورابه های نفتی (Oilfield brines) همراه می باشد. که هر کدام از این موارد مورد بررسی های مختلف قرار گرفته است، تا ویژگی ها و عوارض زیست محیطی آن ها مورد ارزیابی قرار بگیرد. از این دو محصول جانبی، شورابه ها به دلیل به همراه داشتن برخی عناصر ارزشمند از جمله لیتیم، برم، ید، و ... از اهمیت بالاتری برخوردار هستند. لذا در این مطالعه به بررسی مشخصات کلی شورابه ها و بررسی امکان سنجی عناصر باارزش معدنی در شورابه های میادین نفتی مورد مطالعه پرداخته می شود.



شکل ۱-۴- حوضه خلیج فارس و فروافتادگی دزفول (منطقه زردرنگ) و میادین گازی و نفتی آن‌ها (اسرافیلی-دیزجی، ۲۰۰۹).

۱-۷ ویژگی‌های ژئوشیمیایی شورابه‌ها

همان‌طور که گفته شد، استخراج نفت و گاز در بیشتر میادین نفتی با تولید آب سازندی (Formation water) یا شورابه‌های نفتی (Oilfield brines) همراه می‌باشد. اغلب چاه‌های نفت و گاز به محض شروع تولید، و در مواردی مدت زمانی پس از تولید، شروع به تولید آب شور می‌کنند. شورابه‌های طبیعی عموماً مخلوطی از شورابه‌های با منشاءهای گوناگون هستند، که به سه دسته تقسیم می‌شوند (Sonnenfeld, 1984): (۱) شورابه‌های دریایی که حاصل تمرکز و تغلیظ آب اقیانوس‌ها بوده، و نسبت‌های وزنی Na/Ca ، K/Ca و Mg/Ca در آن‌ها به ترتیب ۱۳/۲، ۰/۴۸ و ۳/۱۸ است، (۲) شورابه‌های قاره‌ای که حاصل تمرکز و تغلیظ آب‌های سطحی و زیرزمینی بوده، و نسبت‌های وزنی Na/Ca ، K/Ca و Mg/Ca در آن‌ها به ترتیب ۰/۲۵، ۰/۱۲ و ۰/۲۹ است، و (۳) آب‌های سازندی که در افق‌های پایین‌تر سنگ‌های بستر در چرخش بوده و نسبت وزنی Na/Ca در آن‌ها کمتر از ۱ است. شورابه‌ها از نظر مقدار مواد جامد محلول و شوری آن‌ها به آب‌های با مقدار شوری اندک (با وزن مخصوص پایین‌تر از g/cm^3)

۱/۰۸)، آب‌های با شوری متوسط (وزن مخصوص بین $1/08 \text{ g/cm}^3$ تا $1/18 \text{ g/cm}^3$)، و آب‌های با شوری بالا (با وزن مخصوص بالای $1/18 \text{ g/cm}^3$) تقسیم می‌شوند. شورابه‌های با وزن مخصوص بیش از $3/30 \text{ g/cm}^3$ را معمولاً تلخ آب می‌نامند، که محتوای Mg آن‌ها بسیار بالا می‌باشد (نجف زاده، ۱۳۷۹).

هاردی و اوگستر (Hardie and Eugster, 1978)، مک‌کافری و همکاران (McCaffrey et al., 1987)، و کارپنتر (Carpenter, 1978) مطالعات گسترده‌ای بر روی شورابه‌ها انجام داده‌اند، و طبقه‌بندی‌هایی را برای انواع شورابه‌ها بر اساس مقادیر کاتیون‌ها و آنیون‌های اصلی آن‌ها پیشنهاد کرده‌اند. بخش اعظمی از شورابه‌ها دارای آنیون و کاتیون‌های اصلی شامل HCO_3^- ، Na^+ ، K^+ ، Mg^{2+} ، Ca^{2+} ، CO_3^{2-} ، Cl^- و SO_4^{2-} هستند. نسبت ترکیبات مختلف در شورابه‌ها متفاوت بوده و تغییرات گوناگونی را بسته به تغییرات شرایط محیطی نشان می‌دهند. در شورابه‌ها افزایش مقدار CO_3^{2-} و HCO_3^- معمولاً با کاهش مقدار $\text{Mg} + \text{Ca}$ ، و افزایش غلظت SO_4^{2-} با کاهش مقدار Ca^{2+} همراه است. معمولاً در شورابه‌هایی که غنی از Ca^{2+} هستند، تنها آنیون‌های مهم و قابل توجه (Cl^- Br^+) هستند و در شورابه‌هایی که Mg^{2+} کاتیون اصلی است، Cl^- یا $\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-$ آنیون‌های اصلی می‌باشند.

حدود ۶۰ عنصر از عناصر جدول تناوبی از شورابه‌ها و آب دریاها قابل بهره‌برداری هستند (Le Dirach et al., 2005). امروزه، شورابه‌ها از منابع مهم تولید برخی عناصر و مواد هستند، به گونه‌ای که برخی از آن‌ها منحصراً از شورابه‌ها تولید می‌شوند. از جمله عناصر و موادی که از شورابه‌ها به دست می‌آیند می‌توان به هالوژن‌ها (Br ، Cl)، و فلزات قلیایی خاکی (Mg ، Sr ، و B)، فلزات قلیایی (Li ، Na ، K ، و Cs)، و ترکیبات این عناصر مانند نمک‌های KCl ، NaCl ، Na_2SO_4 و CaCl_2 اشاره نمود (Simandi et al., 2018).

پالمر (Palmer, 1911)، معتقد بود که خصوصیات اساسی آب‌های طبیعی به شوری (نمک اسیدهای قوی) و قلیایی بودن آن‌ها (نمک اسیدهای ضعیف) بستگی دارد. نمک‌هایی که باعث شوری می‌شوند، هیدرولیز نمی‌شوند، در حالی که خاصیت قلیایی آب توسط بنیان‌های قلیایی آزاد ایجاد می‌شود که به واسطه هیدرولیزپذیری آسان نمک‌هایی با بنیان ضعیف تولید می‌شوند. همه یون‌های مثبت (کاتیون‌ها) از جمله هیدروژن می‌توانند باعث شوری شوند، اما نقش اسیدهای قوی به دلیل داشتن یون‌های منفی (آنیون‌هایی از قبیل کلرید، سولفات، و نیتрат) در

ایجاد شوری برجسته است، بدلیل این که شوری به ترکیبی از عملکرد کاتیون ها و آنیون ها بستگی دارد و به مقدار اسیدهای قوی واکنش دهنده محدود می شود. خاصیت قلیایی آب توسط بنیان های قلیایی آزاد ایجاد می شود که حاصل عملکرد هیدرولیزی آب بر بی کربنات محلول و سایر نمک های اسیدهای ضعیف است. یون هایی که معمولاً در آب ها یافت می شوند، شامل سه گروه هستند: الف) قلیایی ها (سدیم، پتاسیم، لیتیم) که نمک های آن ها به راحتی در آب قابل حل هستند و سختی ایجاد نمی کنند، ب) قلیایی خاکی (منیزیم، کلسیم، استرانسیم، و باریم)، که نمک آن ها باعث سختی می شود و بسیاری از آن ها کم محلول هستند، و ج) هیدروژن که نمک های آن اسید هستند و باعث ایجاد خاصیت اسیدی می شود. سولین (Sulin, 1946)، یک سیستم طبقه بندی را مبتنی بر ترکیبات مختلف نمک های محلول در آب ها پیشنهاد داد. در این طبقه بندی آب های طبیعی بر اساس نوع ترکیب شیمیایی توصیف شده، و در چهار طبقه ی کلی زیر قرار می گیرند:

۱) شرایط قاره ای (زمینی) که موجبات تشکیل آب های سولفات را فراهم می کند. چنین شرایطی ترکیبات سولفات قابل حل در آب را تأمین و نوع منشاء چنین آبی "سولفات سدیم" است، ۲) شرایط قاره ای که موجبات تشکیل آبی با ترکیب بی کربنات سدیم را فراهم می کند. نوع منشاء "بی کربنات - سدیم" است، ۳) شرایط دریایی سبب تشکیل آب با ترکیب کلرید منیزیم، و ۴) شرایط زیرزمینی عمیق در پوسته ی زمین و تشکیل آبی با ترکیب کلرید کلسیم می شود. دو نوع اول مشخصه آب های جوی و یا آب های آرتزین است. نوع سوم خاص محیط های دریایی و توالی های تبخیری، و چهارم به شرایط عمیق راکد مربوط است.

ترکیب آب به صورت یک معادله از میلی گرم یون های تفکیک پذیر بیان می شود، و در هر ۱۰۰ گرم آب محاسبه می شود. نسبت Na/Cl نوع منشاء آب را تعیین می کند، اگر مقدار این نسبت بیش از یک باشد، سدیم بر کلرید غالب است و سدیم اضافی را می توان با سولفات یا بی کربنات ترکیب کرد. بنابراین آب هایی با نسبت Na/Cl بزرگتر از ۱، به آب های با منشاء بی کربنات سدیم یا نوع سولفات سدیم تعلق دارد. سولین (Sulin, 1946)، سدیم را به عنوان جمع کل قلیاها (لیتیم، پتاسیم، سدیم و غیره) و کلرید را به عنوان جمع کل هالیدها (I, Br, Cl) در نظر گرفت. نسبت $(Na-Cl)/SO_4$ ، اگر بیشتر از ۱ باشد، نشانگر آن است که آب از نوع بی کربنات سدیم است، در

حالی که اگر این نسبت کمتر از ۱ باشد از نوع سولفات سدیم است. همچنین نسبت $(Na-Cl)/Na$ اگر کمتر از ۱ باشد، نوع کلرید منیزیم را نشان می‌دهد، اما اگر بیشتر از یک باشد، نوع کلرید کلسیم را نشان می‌دهد.

غلظت ترکیبات مختلف جامد طبیعی در سنگ‌های مخزن باید به همراه مقادیری که در آب‌های میدان نفتی مرتبط وجود دارد، در نظر گرفته شود. برخی از واکنش‌های شیمیایی احتمالی بین سنگ میزبان و آب مخزنی ممکن است باعث غنی‌سازی یا تهی‌شدگی غلظت ترکیبات موجود در آب‌های نفتی شود.

پتانسیل یونی، که با تقسیم شعاع یونی به بار یون تعیین می‌شود، بر حلالیت عناصر تأثیر می‌گذارد. به عنوان مثال، عناصر با پتانسیل یونی کم، بیشتر تمایل دارند که در محلول یونی باقی بمانند. عناصری که معمولاً در آب‌های میادین نفتی یافت می‌شوند دارای پتانسیل‌های یونی زیر هستند: سدیم ($0/95$)، کلسیم ($0/50$)، منیزیم ($0/33$)، کلر ($1/81$)، برم ($1/95$)، و ید ($2/16$). ظاهراً کاتیون منیزیم و آنیون کلر بیشترین احتمال باقی ماندن در محلول یونی را دارند. با این حال، متغیرهای دیگری در طول دیاژنز رخ می‌دهد که منجر به تهی‌شدگی یا غنی‌سازی ترکیبات موجود در آب می‌شود.

۸-۱ منابع معدنی لیتیم

لیتیم از عناصر بسیار باارزش و راهبردی است. اگرچه عنصر لیتیم در بسیاری از سنگ‌ها و برخی از شورابه‌ها یافت می‌شود، ولی به دلیل فراوانی کمتر به عنوان عنصر کمیاب تلقی می‌شود. از نظر زمین‌شناسی منابع معدنی مهم لیتیم به صورت زیر می‌باشد (British Geological Survey, 2016; Munk et al., 2016; Bradley et al., 2017):

شورابه‌های غنی از لیتیم: یکی از منابع معدنی مهم لیتیم حوضه‌های رسوبی بسته تبخیری هستند. اگرچه شورابه‌ها از گسترش قابل توجهی برخوردار هستند، اما تعداد اندکی از آن‌ها از نظر عیار و ذخیره لیتیم مهم هستند. بررسی‌ها نشان می‌دهد آن دسته از حوضه‌های تبخیری که در اطراف مناطق آتشفشانی جوان سنوزوئیک تشکیل می‌شوند مستعد پی‌جویی و اکتشاف لیتیم هستند. شورابه‌ها از نظر اکتشاف و استخراج عناصر لیتیم، پتاسیم،

منیزیم، بر، برم، ید و یون‌های سولفات و کربنات حائز اهمیت هستند. عیار لیتیم در معادن تیپ شورابه‌ای از ۲۰۰ تا ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر تغییر می کند (British Geological Survey, 2016; Munk et al., 2016; Bradley et al., 2017).

گرانیت‌ها و پگماتیت‌های گرانیتی: عنصر لیتیم در طول تبلور بخشی در مراحل پایانی تفریق ماگمایی تمرکز می‌یابد. این عنصر به دلیل شعاع یونی مشابه با منیزیم به صورت پذیرفته شده در ترکیب کانی‌های منیزیم‌دار از قبیل اسپودومن، پتالیت، لپیدولیت و آمبلی‌گونیت وارد می‌شود. کانی‌های مذکور از سازنده‌های اصلی پگماتیت گرانیت‌ها هستند. بنابراین پگماتیت گرانیت‌ها و به ویژه انواع دارای کانی اسپودومن و پتالیت از منابع معدنی لیتیم محسوب می‌شوند. عیار اقتصادی لیتیم در کانسارهای پگماتیتهای از ۱ تا ۷/۵ درصد Li_2O تغییر می‌کند، در این میان کانسنگ‌های پر عیار، مربوط به پگماتیت گرانیت‌های اسپودومن‌دار است (British Geological Survey, 2016; Bradley et al., 2017).

شورابه‌های میادین نفتی: اخیراً فعالیت‌های اکتشافی زیادی بر روی آب‌های شور میادین نفتی (به خصوص میدان‌های نفتی و چاه‌هایی که از قبل برای نفت بهره‌برداری شده‌اند) برای استحصال لیتیم و سایر عناصر باارزش صورت پذیرفته است، که میدان نفتی اسمکوور (Smackover) در ایالت آرکانزاس ایالات متحده آمریکا (Garratt, 2004) و آب‌های سازندی غنی از لیتیم منطقه اسوان هیلز (Swan Hills) در آلبرتای غربی - مرکزی کانادا (Eccles and Berhane, 2011; Eccles et al., 2016) از مثال‌های بارز در این زمینه هستند. مقدار غلظت یون لیتیم محلول در این شورابه‌ها از ۱۰۰ تا ۷۰۰ میلی گرم در لیتر در نوسان است. تابحال طرح‌های تحقیقاتی زیادی برای استحصال لیتیم از شورابه‌های میدان‌های نفتی انجام شده است، که استحصال لیتیم از شورابه‌های نفتی اسمکوور آرکانزاس و آلبرتای شمالی و مرکزی کانادا از آن جمله می‌باشند (McEchern, 2017; Daitch, 2018). تحلیل نتایج نشان می‌دهد که آب‌های شور میدان‌های نفتی نیز در زمره منابع معدنی لیتیم به حساب می‌آیند.

وجود ذخایر عظیم و غنی نفت و گاز در کشور ایران، مطالعه ژئوشیمیایی آب‌های شور میدان‌های نفتی را برای ارزیابی مقادیر غلظت لیتیم و عناصر همراه توجیه می‌نماید.

۱-۹ اهمیت مطالعه ژئوشیمیایی شورابه‌های نفتی

اثرات مخرب زیست‌محیطی ناشی از استفاده سوخت‌های فسیلی، کشورهای صنعتی دنیا را به سمت اقتصاد با کربن پایین سوق داده است. لیتیم به‌عنوان یک عنصر راهبردی و کمیاب جایگاه ویژه‌ای در توسعه صنایع سبز پیدا کرده و با افزایش تقاضای جهانی مواجه است. این مسئله سبب شده که منابع معدنی کم عیار لیتیم از قبیل شورابه‌های خشکی و میادین نفتی ارزش اقتصادی پیدا نمایند، و کشورها را برای پی‌جویی و اکتشاف منابع معدنی عیار پایین و جدید لیتیم و سایر عناصر باارزش تشویق نماید. بنابراین، شورابه‌ها که تا پیش از این صرفاً مواد زائد و مزاحم تلقی می‌شدند، امروز توجه کشورها، سازمان‌ها و شرکت‌ها را به خود جلب کرده است. کشور ایران و به‌ویژه فروافتادگی دزفول با داشتن منابع عظیم نفت و گاز پتانسیل بالایی برای مطالعه و امکان‌سنجی استحصال و بهره‌برداری اقتصادی عناصر باارزش از شورابه‌های میدان‌های نفتی را دارد، و امید است با شناسایی این منابع و پیشرفت تکنولوژی استفاده از این شورابه‌ها در آینده نزدیک توسعه یابد. در ارزیابی پتانسیل اقتصادی شورابه‌ها، استحصال مواد و عناصر به‌عنوان تنها موارد قابل بررسی تلقی نشده و هر نوع کاربردی که منجر به ارزش افزوده و بهره‌وری بیشتر از این شورابه‌ها شود، مد نظر قرار می‌گیرد.

تجزیه و تحلیل ژئوشیمیایی آب‌های تولید شده همراه با نفت در مسائل تولید نفت مانند شناسایی منبع آب نفوذی، برنامه‌ریزی پروژه‌های دفع طغیان، نمک‌زدایی آب برای جلوگیری از بروز مشکلات خوردگی در فراوری‌های اولیه و ثانویه مفید است. تفسیر چاه‌پیمایی الکتریکی نیاز به آگاهی از غلظت مواد جامد محلول و ترکیب آب سازندی دارد. چنین اطلاعاتی در بررسی واحدهای چینه‌شناسی، سفره‌های آب در این واحدها و مطالعه‌ی حرکت آب‌های زیرسطحی نیز مفید است. درک فرآیندهای تجمع نفت یا سایر مواد معدنی بدون تأمل در طبیعت این آب‌ها غیر ممکن است. شورابه‌های نفتی بخش عمده‌ای از حجم مخازن نفتی را تشکیل می‌دهند. این شورابه‌ها در

تفسیر و تشریح واکنش‌های آب-سنگ-نفت و بازگویی واکنش‌های احتمالی که منجر به تشکیل و تحول لیتولوژی سنگ مخزن و سازندهای مرتبط شده‌اند، نقش مهمی ایفا کرده و می‌توانند به‌خوبی در تشریح واکنش‌های دیاژنتیکی که تخلخل و نفوذپذیری سنگ مخزن را کنترل کرده است، به‌کار روند.

۱-۱۰ سابقه موضوع

مطالعات کاربردی و پژوهشی درباره‌ی شورابه‌ها و به‌ویژه شورابه‌های میادین نفتی ایران بسیار اندک است، و این مطالعات بیشتر بر روی شورابه‌های خشکی (قاره‌ای) محدود است. در ذیل به پاره‌ای از این مطالعات به ترتیب سال انتشار از قدیم به جدید اشاره می‌گردد:

- سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور و شرکت تهیه و تولید مواد معدنی ایران (۱۳۷۰ تا ۱۳۸۵)، در طی حدود ۱۵ سال عملیات پی‌جویی، اکتشافات مقدماتی و تفصیلی پتاس و عناصر همراه بر روی شورابه‌های خور، ترود، دریاچه نمک قم، مرداب گاوخونی، میقان، و گنبدهای نمکی جنوب انجام داده‌اند. در این میان، مجتمع پتاس خور یکی از بزرگترین ذخایر املاح معدنی در خاورمیانه است که از آن کلرید پتاسیم و کلرید سدیم استحصال می‌شود.

- خواجه و همکاران (۱۳۸۵)، اکتشاف ماده معدنی ید در شورابه سازندهای آپشرون، آگچاگیل و چلکن در شمال گرگان را انجام دادند، و حداقل عیار ید در شورابه‌های این سازندها را ۶۵ میلی‌گرم بر لیتر گزارش کرده‌اند.

- سی‌سخت (۱۳۸۷)، ژئوشیمی، منشاء و ارزیابی پتانسیل اقتصادی شورابه‌های میدان نفتی مارون را در قالب پایان‌نامه کارشناسی ارشد مطالعه نموده است. این بررسی تیپ شورابه‌های سازند آسماری میدان مارون را Cl- Na-Ca تعیین نموده است. مهم‌ترین عناصر محلول در این شورابه‌ها آنیون‌های Cl^- ، Br^- و I^- و کاتیون‌های Na^+ ، Ca^{2+} ، Mg^{2+} ، Sr^{2+} و Li^+ هستند. بر اساس داده‌های غلظت عناصر و ایزوتوپ‌های پایدار D و ^{18}O شورابه‌های میدان نفتی مارون از تبخیر آب دریا منشاء گرفته‌اند، پس از به‌دام افتادن این شورابه‌ها، دیاژنز تاثیر عمده‌ای بر

ژئوشیمی آن‌ها و به‌خصوص غلظت عناصر فرعی داشته است. شورابه‌های میدان مارون دارای غلظت بالایی از I، Br، و CaCl_2 هستند و بهره‌برداری از این شورابه‌ها به‌منظور استحصال این عناصر پیشنهاد می‌شود.

- ترشیزیان (۱۳۸۸)، تکامل شورابه‌ها و تشکیل کانی‌های تبخیری را در پلایای ساغند ایران مرکزی، و مقایسه آن با دریاچه بزرگ نمک و حوضه دره مرگ در ایالات متحده را انجام داده است.

- داوری و همکاران (۱۳۹۰)، گزارش مکان‌یابی و مقادیر عناصر در شورابه‌ها و نمک‌های بستر دریاچه ارومیه را مطالعه نموده، و شورابه‌های این دریاچه را غنی از عناصر سدیم، پتاسیم، منیزیم، کلر، و سولفات معرفی کرده‌اند. سلیمانی و همکاران (۱۳۹۱)، کاربرد داده‌های هیدروشیمیایی در مطالعه هیدرودینامیک مخزن آسماری در میدان نفتی کرنج را بررسی نموده، و تیپ آب مخزن را از نوع کلرو-سدیک معرفی کردند، انبساط آب و فشار سرباره به‌عنوان عامل جریان هیدرولیکی پیشنهاد شده است.

- بی‌باک و همکاران (۱۳۹۳)، سنگ‌نگاری و کانی‌شناسی سازندهای آپشرون و آگچاگیل در معدن ید اینچه و تاثیر آن بر ترکیب شورابه‌های یددار را مطالعه کرده‌اند. بر اساس این تحقیق، سازندهای آپشرون و آگچاگیل بیشترین مقدار مواد آلی، پیریت و کانی‌های رسی را داشته و شورابه‌های آن‌ها نیز حاوی بیشترین مقدار ید است. مقدار میانگین ید در شورابه‌های یددار آپشرون بالایی، آپشرون پایینی و آگچاگیل به ترتیب ۵۵، ۷۶ و ۷۵ میلی‌گرم بر لیتر است. سازندهای آپشرون و آگچاگیل به دلیل فراوانی کانی‌های رسی، کلسیت، پیریت و مواد آلی از شرایط مناسب برای تمرکز ید برخوردار بوده‌اند. ید می‌تواند جذب سطحی این مواد شده و یا در ساختمان کلسیت به دام افتد. رهاسازی ید از سنگ دیواره و ورود آن به شورابه‌های معدن اینچه را می‌توان به وجود شرایط اسیدی نسبت داد که با حضور کاتولینیت به‌ویژه در سازند آگچاگیل مشخص می‌شود. تجزیه باکتریایی مواد آلی رهاسازی عناصر را سرعت بخشیده و باعث افزایش غلظت برمید، یدید و آمونیوم در شورابه‌ها شده است.

- باقری و همکاران (۱۳۹۴)، تولید آب شور را یکی از مهم‌ترین عوامل در ایجاد خوردگی و یا کاهش شدید تولید نفت و گاز که منجر به مرگ چاه می‌شود دانسته و تعیین منشأ این آب‌ها برای بالا بردن تولید گاز و صیانت از منابع ملی و مدیریت و کنترل این منابع را ضروری ذکر نموده است.

- میرزایی و همکاران (۱۳۹۴)، تاثیر زمین‌شیمیایی مخازن نفتی آسماری بر منابع آب کارستی مسجدسلیمان را مطالعه کرده‌اند. مجموع نتایج این مطالعه نشان داد آب ذخیره شده در سازند کارستی آسماری در محل خروجی تاقدیس (چشمه گرو) با آب‌های حاصل از انحلال بین لایه‌های سازند گچساران (انحلال هالیت و ژپس) و شورابه‌ها و هیدروکربن‌های نفتی مخزن آسماری اختلاط و آلوده گردیده است لذا بررسی محل دقیق ورود آلاینده‌های نفتی به منابع آب تاقدیس آسماری همچنین خروج آب با کیفیت قبل از تداخل با آلاینده نفتی می‌تواند باعث کاهش دبی چشمه گرو و کاهش ورود آب آلوده به رودخانه شور تمبی و در نهایت رودخانه کارون گردد.

- مرکز تحقیقات مجلس شورای اسلامی ایران (۱۳۹۷)، در گزارشی که تحت عنوان "بررسی پتانسیل‌های کشور جهت اکتشاف، استحصال و بازیافت لیتیم به‌عنوان مهم‌ترین ذخیره‌ساز انرژی در دنیا" ارائه کرده است، و به اهمیت فلز استراتژیک لیتیم پرداخته است و منابع و بازار و مصرف این فلز را در جهان و ایران تشریح کرده است. در این گزارش که به همت دفتر مطالعات انرژی، صنعت و معدن تدوین شده است فلز لیتیم به‌عنوان یکی از عناصر استراتژی در توسعه‌ی صنایع خودروسازی، باتری‌سازی، نظامی، هسته‌ای، صنایع هوا فضا و آلومینیوم که دارای کاربردهای فراوانی است، مطرح شده است. در این پژوهش یکی از مشکلات اصلی در حوزه‌ی استحصال لیتیم، عدم مطالعه‌ی دقیق و جامع زمین‌شناسی در مورد اکتشاف و شناسایی مناطق مستعد لیتیم در ایران عنوان شده است. نیاز شدید کشور به این فلز استراتژیک به دلایل اقتصادی و سیاسی همچون تحریم‌های بین‌المللی و عدم دسترسی آسان به این فلز به‌عنوان یکی از مشکلات اساسی کشور در این مطالعه برجسته شده است. بر پایه نتایج این گزارش لزوم دستیابی و استحصال منابع معدنی لیتیم بیش از پیش در ایران احساس می‌شود.

علاوه بر موارد فوق، در ادامه به برخی از مطالعات مهم در شورابه‌ها (به‌ویژه شورابه‌های میادین نفتی) در جهان نیز اشاره می‌شود:

- کالینس (Collins, 1975)، کتابی تحت عنوان ژئوشیمی آب‌های میادین نفتی منتشر کرده است، که از نوشتارهای مهم و پایه‌ای در زمینه ژئوشیمی شورابه‌های نفتی است. در کتاب ژئوشیمی آب‌های میادین‌های نفتی، به بررسی شورابه‌ها پرداخته است. وی بر روی ۴۲ نمونه شورابه‌ی نفتی مطالعاتی انجام داد، مشخص شد که غلظت فلزات لیتیم، کلسیم، منیزیم و استرانسیم به‌طور متوسط و به ترتیب برابر با ۱۷۰ میلی‌گرم بر لیتر به‌صورت لیتیم کلرید، ۱۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر به‌صورت کلسیم کلرید، ۸۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر به‌صورت منیزیم کلرید و ۴۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر به‌صورت استرانسیم کلرید در شورابه‌ها وجود دارد. نتیجه‌ی کار او این بود که برای اولین بار نشان داد، برخی از عناصر باارزش معدنی را می‌توان در شورابه‌های نفتی یافت، که با استحصال آن‌ها به ارزش افزوده‌ی اقتصادی می‌توان دست یافت.

- چان و همکاران (Chan et al., 2002)، رفتار لیتیم و ایزوتوپ‌های آن را در شورابه‌های میادین نفتی هلنز-کوخواو را مطالعه کردند، و از ترکیب ایزوتوپی لیتیم برای تعیین منشأ و تکامل آب‌های سازندی در حوضه‌های رسوبی استفاده کرده‌اند.

- لی و همکاران (Li et al., 2006)، به بررسی پساب تولید شده در میادین‌های نفتی پرداختند. اندازه‌گیری مقادیر مواد موجود در آزمایش‌ها نشان داد که غلظت فلز استرانسیم 4 ppm ، $223/60$ ، غلظت منیزیم $105/850\text{ ppm}$ و غلظت کلسیم $581/758\text{ ppm}$ بوده است.

- فریمن (Freeman, 2007)، با بررسی شورابه‌های نفتی حوضه رسوبی کانادای غربی و با استفاده از غلظت عناصری مانند Br^- و Cl^- و نسبت‌های میان این عناصر توانست دو گونه ژئوشیمیایی از شورابه‌های مختلف که در محیط قابل ردیابی بودند، شناسایی کند: شورابه‌های سازندی که همراه با هیدروکربن‌ها از حوضه استخراج می‌شوند، و شورابه‌هایی که ناشی از انحلال نمک سازندهای عمیق نمکی (هالیتی) هستند.

- دونگ و همکاران (Dong et al., 2009)، در بررسی‌هایی که بر روی میادین نفتی نانشان انجام دادند، پی بردند که نسبت جرمی کلسیم به استرانسیم بیشتر از ۱۰ است که، سبب مشکلات مهمی در طول استخراج اقتصادی و بازیابی عناصر کمیاب در میادین‌های نفتی می‌شود.

- اکلس و همکاران (Eccles et al., 2012)، آب‌های سازندی غنی از لیتیم فاکس کریک منطقه اسوان هیلز آلبرتای غربی-مرکزی کانادا را برای ارزیابی منابع معدنی لیتیم، پتاسیم، بر، برم، کلسیم، منیزیم، سدیم بررسی نموده، و آب‌های شور این منطقه را مستعد بازیابی این عناصر معرفی کرده‌اند.
- بردلی و همکاران (Bradley et al., 2013)، کانسارهای شورابه‌ای لیتیم را مدل‌سازی نموده، و بر اطلاعات زمین‌شناسی برای اکتشاف و ارزیابی مناطق مستعد این تیپ کانسارها تاکید کرده‌اند.
- اکلس و همکاران (Eccles et al., 2016)، زمین‌شناسی شورابه‌های میدان نفتی غنی از لیتیم منطقه استورجئون آلبرتای غربی-مرکزی را مطالعه کردند.
- سازمان زمین‌شناسی بریتانیا (British Geological Survey, 2016)، گزارشی درباره کانی‌شناسی و کانسارهای لیتیم منتشر کرده، و در آن به اهمیت شورابه‌های نفتی به‌عنوان یکی از منابع لیتیم اشاره شده است.
- مانک و همکاران (Munk et al., 2016)، مقاله‌ای تحت عنوان شورابه‌های لیتیم: چشم‌انداز جهانی را در مجله زمین‌شناسی اقتصادی منتشر کرده‌اند. کاربرد صنعتی گسترده و افزایش تقاضای جهانی لیتیم را به یک عنصر راهبردی تبدیل کرده است، و شورابه‌های خشکی از منابع معدنی مهم لیتیم و عناصر همراه در این مقاله معرفی شده است.
- ورما و همکاران (Verma et al., 2016)، در مقاله‌ی خود اشاره‌ای به پروژه‌های تولید لیتیم از کانسنگ‌های لیتیم‌دار و منابع شورابه‌ای داشتند. تعداد پروژه‌ها ۱۵ عدد بود و ظرفیت تقریبی تولید حدود ۳۲۰/۰۰۰ تن در سال لیتیم کربنات را برای آن‌ها پیش‌بینی کردند. یکی از این پروژه‌ها استخراج لیتیم از شورابه‌های نفتی میدان "اسماک آور" است.
- مک‌چرن (McEchern, 2017)، بازیابی لیتیم از آب‌های شور تولیدی از میدان‌های نفتی آلبرتای شمالی و مرکزی کانادا را بررسی کرده، و نتیجه می‌گیرد اگرچه لیتیم شورابه‌های میداین نفتی پس از شورابه‌های خشکی، پگماتیت‌های لیتیم‌دار در درجه سوم اهمیت قرار دارد. با این وجود، تقاضای روزافزون به این عنصر راهبردی سبب

گردیده است تا شورابه‌های میادین نفتی به‌عنوان منابع پایدار لیتیم در کانادا باارزش باشند. در این پژوهش، اشاره شده است که تولیدات تجاری لیتیم از طریق بازیابی شورابه‌های تغلیظ شده با استفاده از تبخیر خورشیدی صورت می‌گیرد. غلظت لیتیم شورابه‌های نفتی در حدود ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر است. با این وجود، غلظت لیتیم در برخی از شورابه‌های نفتی به بیش از ۴۰۰۰ میلی گرم بر لیتر نیز می‌رسد. شورابه‌های نفتی به‌عنوان یک منبع مستعد برای استحصال لیتیم نادیده گرفته می‌شوند که یکی از دلایل آن، پایین بودن نسبت یون لیتیم به سایر یون‌های دیگر است، که باعث ایجاد مشکل در بازیابی آن می‌شود.

- ال‌انزی و همکاران (Alanezi et al., 2018)، ترکیب شیمیایی آب‌های تولیدی از میادین نفتی مختلف کویت را بررسی نموده، و نتایج را با آن‌هایی از کشورهای مهم تولید کننده نفت و گاز مقایسه کرده، و نتیجه گرفتند که شورابه نفتی کویت دارای شوری و مقادیر سدیم، منیزیم، کلسیم، پتاسیم، استرانسیم، باریم، آهن، لیتیم، و بر بسیار بالا هستند.

- کاوانا و همکاران (Kavanagh et al., 2018)، استفاده صنعتی از منابع جهانی لیتیم در آینده و صنعت خودروهای الکتریکی را بررسی کرده، و باور دارند که اثرات مخرب زیست‌محیطی ناشی از استفاده سوخت‌های فسیلی، کشورهای صنعتی را به سمت صنایع سبز (اقتصاد با کربن پایین) سوق داده است و لیتیم را به یک عنصر راهبردی بدل نموده است، به طوری که بسیاری از کانه‌زایی‌های لیتیم در کشورهای اتحادیه اروپا ارزش اقتصادی فوق‌العاده‌ای پیدا کرده‌اند.

- فلکسر و همکاران (Flexer et al., 2018)، تحقیقی را بر روی موضوع بازیابی لیتیم از شورابه‌های نفتی انجام دادند. آن‌ها بیان کردند که استفاده‌ی هرچه بیشتر از برق در جهان امروز منجر به تقاضای روز افزون برای لیتیم می‌شود و در زمان انجام این مطالعه دو سوم از لیتیم دنیا با استفاده از استحصال از شورابه‌ها به‌دست می‌آمد. در عمل به‌طور متوسط به ازای تولید هر یک تن لیتیم کربنات، در حدود ۵۰۰ هزار لیتر شورابه تبخیر می‌شود. علاوه بر این مشکل، فرآیند استخراج شیمیایی بسیار کند است و باطله‌ی زیادی نیز به وجود می‌آورد. این فناوری‌ها نیز به‌شدت به ساختار زمین‌شناسی رسوبات، ترکیبات شیمیایی شورابه‌ها و شرایط آب و هوایی متکی هستند. در

زمان نگارش مقاله‌ی آن‌ها تنها تعداد ۵ تأسیسات تولید لیتیم از شورابه‌های نفتی در مقیاس صنعتی در جهان وجود داشته، و به بهره‌برداری رسیدند. در حال حاضر، شرکت‌های بزرگ معدنی و مؤسسات علمی- پژوهشی در تلاش جدی برای دستیابی به فناوری‌های جدید بازیابی لیتیم از شورابه‌های نفتی هستند. در این مقاله، به فناوری‌های جدید استحصال و استخراج لیتیم از شورابه‌های نفتی نیز آورده شده است. در این پژوهش، مقادیر کمینه و بیشینه غلظت لیتیم در شورابه‌های نفتی مورد مطالعه به ترتیب ۲۱۰ میلی‌گرم بر لیتر و ۱۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر گزارش شده است.

فصل دوم

زمین شناسی منطقه مورد مطالعه

داده‌های زمین‌شناختی ایران نشانگر آن است که فرآیندهای درونی و بیرونی زمین، در زمان و مکان‌های مختلف، پیامدهایی متفاوت داشته‌اند. بنابراین، الگوی ساختاری، تحولات زمین‌ساختی، شرایط رسوبی و زیستی ایران در دوره‌های گوناگون زمین‌شناختی، پیچیدگی خاص دارد. ناهمسانی رسوبی و زمین‌ساختی چنان است که بیان ویژگی‌های یکسان را برای بسیاری از مناطق ایران غیرممکن می‌سازد، و به همین خاطر، از گذشته‌های دور، تقسیم ایران به پهنه‌های ساختاری گوناگون مورد توجه بوده است. حوضه‌های رسوبی-ساختاری عمده‌ی ایران عبارتند از: ۱) ایران جنوبی (پهنه‌های زاگرس رانده، زاگرس چین‌خورده، و دشت خوزستان)، ۲) ایران میانی (پهنه‌های البرز، ایران مرکزی، سنج-سیرجان، شرق ایران، و مکران)، و ۳) ایران شمالی (پهنه‌های کپه‌داغ و خزر جنوبی) (آقاباتی، ۱۳۸۳). واحدهای ساختمانی موجود در ناحیه زاگرس از سمت شمال شرق به سمت جنوب غرب عبارت از زاگرس مرتفع، کمربند چین‌خورده-ساده، ناحیه پیشانی دشت‌های ساحلی و سرزمین پست خلیج فارس است. پی‌سنگ منطقه در ناحیه زاگرس توسط گسل‌های تراستی قطع شده و رسوبات فانروزوئیک این مجموعه را مدفون ساخته است. مهم‌ترین رخداد زمین‌شناسی در زاگرس حرکت تکتونیکی نمک در ناحیه فارس ساحلی می‌باشد که چین‌خوردگی‌های ناهماهنگ، جریان‌یافتگی و دیاپیرسم ایجاد کرده است (Berberian, 1995). کمربند کوهزایی زاگرس بخشی از سیستم کوهزایی آلپ-همالیا است که با وجود توالی ضخیم ۷ تا ۱۴ کیلومتری از رسوبات ته‌نشین شده در منطقه‌ای با طول تقریبی ۲۰۰۰ کیلومتر و عرض ۳۰۰-۱۰۰ کیلومتر مشخص می‌شود. این کمربند در امتداد لبه‌ی شمالی-شمال شرقی صفحه عربی، یعنی از جنوب شرق ترکیه، سوریه و عراق تا نزدیکی گسل میناب در جنوب ایران ادامه داشته (Bahroudi and Koyi, 2004) و به سبب دارا بودن میادین هیدروکربوری عظیم، غنی‌ترین کمربند نفت‌خیز جهان به‌شمار می‌رود (Alavi, 2004). ساختارهای تاق‌دیزی زاگرس و مناطق مجاور آن به‌دلیل ذخایر عظیم هیدروکربنی و فعالیت‌های تکتونیکی بسیار جوانشان معروف هستند (Heydari, 2008).

اکثر مخازن نفتی زاگرس تاقدیس‌های کشیده‌ای هستند، که بیشتر در طی میو پلیوسن به وجود آمده‌اند. تولید اصلی نفت این تاقدیس‌ها از سازندهای آسماری، ایلام، سروک و گروه خامی است (مطیعی، ۱۳۷۴). سکانس‌های رسوبی حوضه زاگرس شامل سنگ‌هایی با محدوده سنی کامبرین تا عهد حاضر می‌باشند. شواهد زمین‌شناسی نشان می‌دهد که این ناحیه تا کرتاسه میانی حاشیه قاره‌ای غیرفعال شناخته می‌شده، در حالی که از کرتاسه میانی با رخداد کوهزایی آلپ سازندهای رسوبی در محیط‌های حاشیه‌ای قاره‌ای فعال نهشته شده‌اند. پهنه‌ی زاگرس بخشی از پلیت عربی بوده و به سبب آن که در عرض‌های جغرافیایی استوایی قرار داشته، اغلب رسوبات کربناته و تبخیری در آن نهشته شده است. اما به علت وقوع ناپایداری‌های اتفاقی در درون حوضه تغییراتی در روند رسوب-گذاری دیده می‌شود، و رسوبات مارنی، شیلی و ماسه‌سنگی نیز در این پهنه نهشته شده است. رسوبات مارنی-شیلی در سه زمان آکسفوردین-کیمبرین، آلبین-سنومانین و پالئوسن-اوایل ائوسن تشکیل شده‌اند که سنگ منشاء نفت مخازن نفتی حوضه رسوبی زاگرس را تشکیل می‌دهند (North, 1985). به منظور آگاهی بیشتر از مشخصات زمین‌شناسی زاگرس لازم است جنبه‌های مختلف مطالعات زمین‌شناسی، از جمله توان اقتصادی، وضعیت زمین‌ساختی، زمین‌شناسی، و چینه‌شناسی حوضه‌ی زاگرس مورد بررسی قرار گیرد.

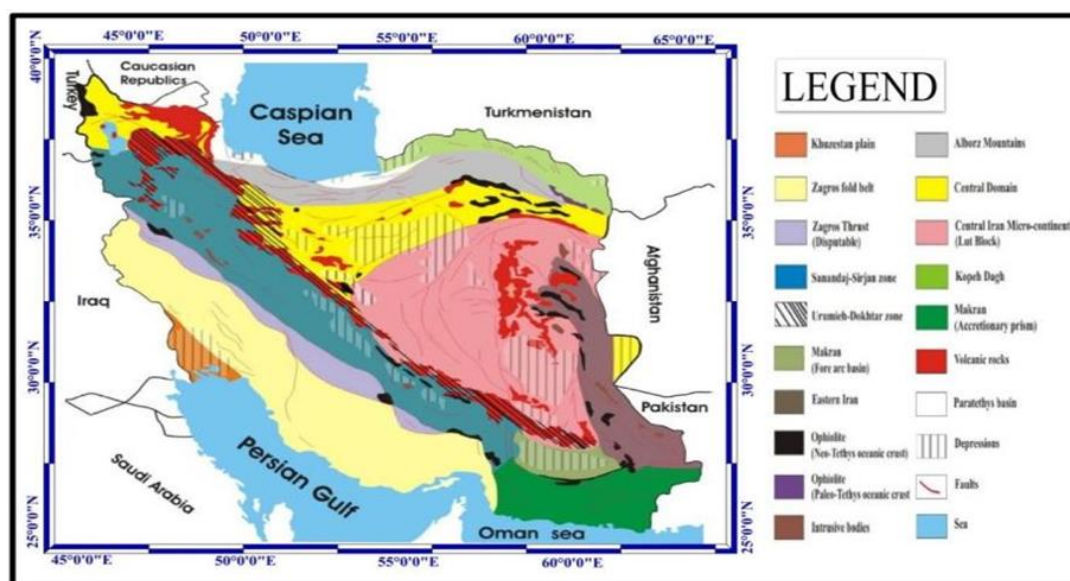
۲-۲- توان اقتصادی زاگرس

ساختمان‌های تاقدیسی زاگرس و مناطق مجاور آن به دلیل ذخایر عظیم هیدروکربنی و فعالیت‌های تکتونیکی بسیار جوانشان شهرت دارند (Heydari, 2008). زاگرس یک مثال بارز از حوضه‌های اقیانوس کم عمق یا حوضه‌های پیش‌کمانی (Forearc basins) است و مناسب‌ترین مکان برای تجمع مواد هیدروکربوری است. این ناحیه با دارا بودن ذخیره بیش از ۸۱ بیلیون بشکه نفت، یکی از کمرندهای کوه‌زائی با ارزش در دنیا می‌باشد (Beydoun, 1998).

1998

۲-۳- تقسیمات زمین‌ساختی زاگرس

در سال‌های اخیر تقسیم‌بندی‌های گوناگونی بر اساس عوامل مختلف برای حوضه زاگرس در نظر گرفته شده است. از نظر جغرافیایی زاگرس را می‌توان به نواحی لرستان، خوزستان و فارس تقسیم کرد (آقانباتی، ۱۳۸۳). بربریان بر پایه انباشته‌های نمکی سری هرمز، زاگرس را به دو بخش جنوب‌شرقی یا حوضه هرمز و بخش شمال‌شرقی یا حوضه اهواز تقسیم کرد که مرز این دو حوضه بر گسل قطر- کازرون منطبق است (Berberian, 1977). به لحاظ ژئومورفولوژی از شمال‌شرق به جنوب‌غرب این کمربند به زاگرس مرتفع، زاگرس چین‌خورده و دشت خوزستان تقسیم شده است (Stöcklin, 1968). از نظر ساختاری از شمال‌شرق به جنوب‌غرب زاگرس شامل زون راندگی، کمربند چین‌خورده، فروافتادگی دزفول و دشت آبادان است (شکل ۲-۱).



شکل ۲-۱- پهنه‌های عمده‌ی زمین‌ساختی ایران (آقانباتی، ۱۳۸۳).

بر اساس طبقه‌بندی فالكون (Falcon, 1961)، در حوضه رسوبی زاگرس ۳ بخش مهم ساختمانی قابل تفکیک است که به‌ترتیب از شمال‌شرق به جنوب‌غرب شامل: (۱) زون ساختمانی پیچیده همراه با سنگ‌های دگرگونی، (۲) زون رورانده یا درهم، و (۳) زون ساده چین‌خورده. اما در حالت کلی حوضه زاگرس به سه پهنه‌ی راندگی (Thrust)، درهم (Imbricated)، و ساده چین‌خورده (Simply folded) تقسیم می‌گردد (Sepehr and

(Cosgrove, 2004). بر اساس طبقه‌بندی فالکون (Falcon, 1961) و مطیعی (۱۳۷۴)، پهنه‌ی زاگرس از نظر ساختمانی به هفت زیرپهنه تقسیم شده است (شکل ۲-۲)، که عبارتند از: ۱) فروافتادگی کرکوک، که در شمال-غرب لرستان و در خاک عراق واقع شده است. ۲) زون ایذه، که از شمال به حد جنوبی پهنه‌ی تراستی، از جنوب به حد شمالی فروافتادگی دزفول از شرق به خطواره قطر-کازرون و از غرب به امتداد خمش بالارود محدود می‌گردد. ۳) ناحیه‌ی لرستان، مرز شمال-شمال غرب این ناحیه تا حدودی بر مرز ایران-عراق منطبق بوده در حالی که مرز شمال-شمال شرقی آن محدود به گسل‌های تراستی است. مرز جنوبی آن خمش بالارود و امتداد کلی آن موازی پهنه‌ی تراستی است. مرز غرب-شمال غرب آن آخرین حد تاقدیس‌های زاگرس می‌باشد. ۴) دشت آبادان، این قسمت در واقع یک زون ساختمانی در منتهی‌الیه جنوب غربی ایران است. حد شمال-شمال شرقی آن به حد جبهه چین‌های زاگرس، حد جنوبی آن به خلیج فارس و عراق و حد غربی آن به مرز عراق محدود می‌گردد. ۵) کمان فارس، مرز غربی این کمان را زون گسله کازرون و مرز شرقی آن را خط فرضی جدا کننده فارس از هینترلند بندر عباس تشکیل می‌دهد. مرز شمالی آن به پهنه‌ی تراستی و مرز جنوبی آن به خط ساحلی خلیج فارس محدود می‌گردد. ۶) پس‌خشکی بندرعباس، که محدوده‌ای از پایانه جنوب خاوری زاگرس است که مرز خاوری آن گسل میناب و مرز جنوبی آن جبهه چین‌های زاگرس است که از درون خلیج فارس می‌گذرد. مرز شمالی آن منطبق بر گسل رازک (برزگر، ۱۳۶۰) است. ۷) فروافتادگی دزفول (Dezful Embayment)، بخشی از پیش‌گودال زاگرس بوده و در واقع ساختمانی است که بیش از ۹۰ درصد ذخایر هیدروکربوری کشور را در خود جای داده است (رحیم پور بناب، ۱۳۸۴).

۲-۴- زمین‌شناسی زاگرس

از نظر زمین‌ساختی، پهنه‌ی زاگرس شامل زیرپهنه‌های راندگی، چین‌خورده و دشت آبادان است. در ادامه، زمین‌شناسی هر کدام از این زیرپهنه‌ها به اختصار توصیف می‌شود:

۲-۴-۱- زیرپهنه راندگی

زیرپهنه‌ی راندگی با پهنای ۱۰ تا ۶۵ کیلومتر، به صورت نواری کم پهن است که بلندترین قسمت کوه‌های زاگرس را تشکیل می‌دهد و به همین رو گاهی به آن زاگرس مرتفع گفته می‌شود (آقانباتی، ۱۳۸۳).

۲-۴-۲- زاگرس چین‌خورده

زاگرس چین‌خورده، به عبارت دیگر «زاگرس بیرونی»، با پهنای ۱۵۰ تا ۲۵۰ کیلومتر، فرورفتگی حاشیه‌ای و کراتونی سپر عربستان است که در مزوزوئیک و سنوزوئیک در حال نشست پیوسته بوده و توالی‌های ضخیم رسوبی در آن انباشته شده است (آقانباتی، ۱۳۸۳). در گستره‌ی زاگرس چین‌خورده، سنگ‌های کامبرین تا تریاس میانی، رخساره‌گندوانای و مشابه با دیگر نواحی ایران دارند ولی توالی‌های مزوزوئیک و سنوزوئیک آن، با رسوبات همزمان دیگر نواحی ایران، رخساره‌های سنگی و حتی زیستی متفاوتی دارند و بیشتر معرف رخساره‌های جنوب تتیس جوان هستند. این نکته نشان می‌دهد که از تریاس میانی به بعد شرایط رسوبی حاکم بر زاگرس چین‌خورده، نسبت به دیگر مناطق ایران تفاوت داشته است. در زاگرس چین‌خورده رخنمونی از سنگ‌های پرکامبرین دیده نشده است و حفاری‌های نفتی نیز تاکنون به پی‌سنگ نرسیده‌اند. با توجه به بررسی‌های ژئوفیزیکی، باور براین است که پی‌سنگ پرکامبرین زاگرس ادامه شمال- شمال خاوری سپر نوبی-عربی است.

از نکات قابل توجه در زاگرس چین‌خورده، وفور گنبد‌های نمک در حاشیه خلیج فارس است که مورد توجه زمین‌شناسان دنیا قرار گرفته‌اند. تعداد این گنبد‌ها زیاد و از ۱۲۰ عدد تجاوز می‌کند. بعضی از این گنبد‌ها از نظر مخفی است و تنها بر اثر حفاری و یا اکتشافات ژئوفیزیکی وجود آن‌ها به اثبات رسیده است. زون چین‌خورده ساده به وسیله تاقدیس‌های عظیم، طویل و جعبه‌ای شکل مشخص می‌شود (Miliarensis and Polixeni, 2004)، در جلوی زون چین‌خورده ساده، چین‌های ملایمی وجود دارند که تا درون خلیج فارس نیز امتداد می‌یابند (Hessami, 2002). زاگرس چین‌خورده شامل نواحی جای گرفته در میان راندگی، که از جنوب اشترانکوه- زرد

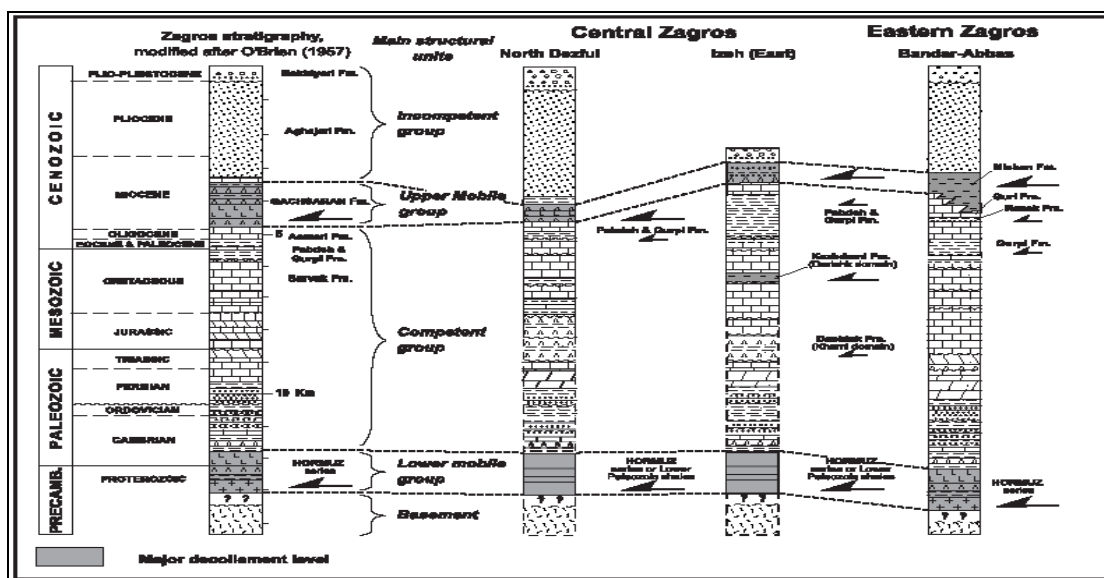
کوه- دهنگان- سبز و تا لبه جنوبی تاقدیس‌های سوسنگرد- آب تیمور- منصوری گذر کرده است، می‌باشد. از این زیرپهنه با نام‌های کمر بند چین خورده (Stocklin, 1968) و یا زون چین خورده ساده (Falcon, 1974) یاد می‌شود.

۲-۴-۳- دشت آبادان

زون ساختاری واقع در انتهای جنوب غربی زاگرس است. مرز شمالی و شمال شرقی آن محدود به جبهه‌ی چین‌های زاگرس (لبه‌ی جنوبی تاقدیس‌های سوسنگرد، آب تیمور، منصوری) است و پس از عبور از جنوب میدان رگ سفید وارد خلیج فارس می‌شود. مرز جنوبی دشت آبادان، خلیج فارس و عربستان است.

۲-۵- چین‌شناسی زاگرس

شناسایی فسیل‌ها، نوع رسوبات و وضعیت لایه‌ها در زاگرس از دیرباز توجه زمین‌شناسان را به خود جلب نموده است. از این‌رو، تاکنون محققین زیادی به بررسی چین‌شناسی زاگرس پرداخته‌اند. اوبرین (O'Brine, 1950) برای اولین بار ستون چین‌شناسی زاگرس را از دیدگاه رفتار مکانیکی رسوبات طی دگرشکلی به پنج گروه تقسیم نمود: (۱) گروه پی‌سنگی با سن پرکامبرین، (۲) گروه متحرک زیرین (نمک هرمز به‌عنوان سطح جدایش)، (۳) گروه مقاوم با سن کامبرین تا میوسن زیرین، (۴) گروه متحرک بالایی (نمک‌های میوسن به‌عنوان سطح جدایش)، و (۵) گروه نامقاوم (میوسن زیرین تا پلیوسن) شامل رسوبات آواری. در این تقسیم‌بندی، چین‌های بزرگ با ساختار ساده‌ای از نقشه‌های هم ضخامت که ندرتاً توسط گسل‌های تراستی بریده شده‌اند، اشکال اصلی در گروه مقاوم محسوب می‌شوند. این ساختارها از گروه پی‌سنگ سخت‌تر بوده و از ساختارهای چین خورده و گسل خورده‌ی گروه نامقاوم بوسیله‌ی گروه‌های متحرک بالایی جدا می‌شوند.



شکل ۲-۲- ستون چینه‌شناسی نشان دهنده‌ی افق‌های گسستگی اصلی در مرکز و شرق حوضه زاگرس (Sherkati et al., 2005).

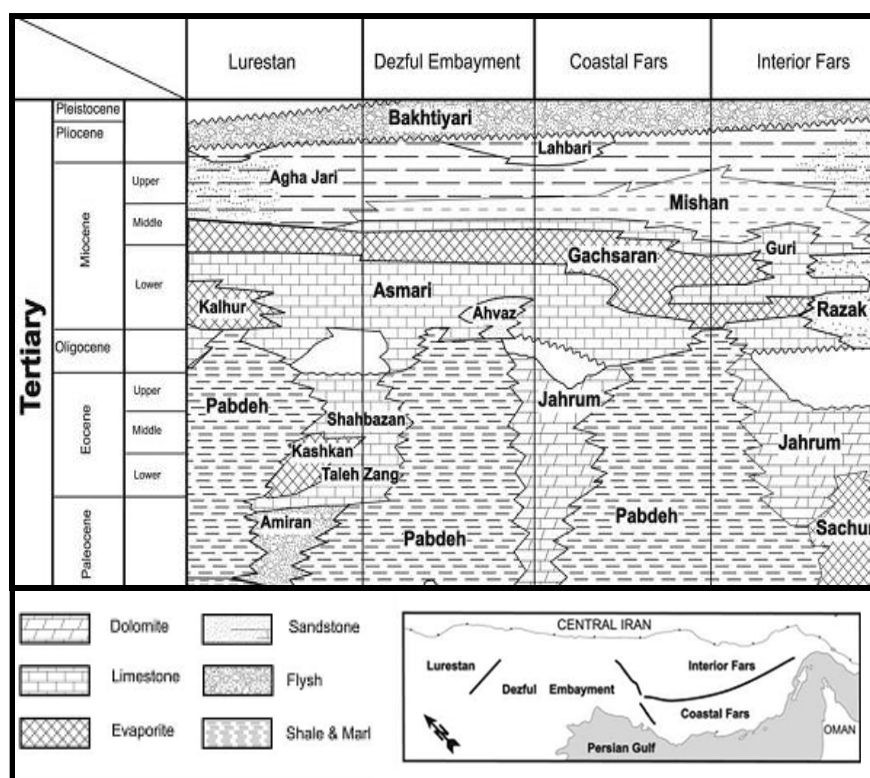
مطالعات جدید نشان می‌دهد چندین سطوح جدایش میانی (Decollement level) در ستون چینه‌شناسی رسوبات زاگرس وجود دارد که در حین چین‌خوردگی فعال بوده‌اند. این سطوح جدایش واحدهای سین تکتونیکی مختلف را از هم جدا می‌کنند. این عمل به روش‌های مختلف برای سازگاری با کوتاه‌شدگی در امتداد افقی کمربند چین‌خورده زاگرس صورت گرفته است. تبخیری‌های تریاس، شیل‌های آلبین، مارن‌های ائوسن و تبخیری‌های میوسن به‌عنوان این سطوح جدایش میانی معرفی شده‌اند. وجود ساختمان‌های گوش‌خرگوشی بر روی یال تاقدیس کرنج معرف درگیرشدن مارن‌های سازند گورپی به‌عنوان یک افق گسستگی ثانویه است (Sherkati and Letouzey, 2004).

در سال‌های اخیر مطالعات گسترده‌ای برای بررسی وضعیت چینه‌شناسی همراه با تکتونیک در حوضه زاگرس صورت گرفته است که از مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به کارهای (Alavi 1994, و Sherkati and Letouzey 2004) اشاره نمود.

شرکتی (۱۳۸۴)، تاریخچه تکتونواستراتیگرافی زاگرس را چنین توصیف می‌نماید. در زمان پروتوزوئیک پسین-کامبرین پیشین مجموعه‌ای از نمک، انیدریت و دولومیت به‌دلیل بازشدگی در پلیت عربی در یک حوضه‌ی

تبخیری ته‌نشین شد(سازند هرمز). نبوده‌های مهم رسوبی و تغییرات ضخامت در رخساره رسوبات پالئوزوئیک زاگرس از حرکات اپیروژنیک متعدد و یا تغییرات سطح آب دریا در این زمان‌ها حکایت دارد. به‌عنوان مثال، ته‌نشست تخریبی‌ها و کربنات‌های پرمین بر روی رسوبات سیلورین تا کامبرین نمایانگر اهمیت ناپیوستگی هرسینین در کمربند کوه‌زایی زاگرس است. در پرمین پیشین پیشروی دریا در گستره وسیعی آغاز گردید و واحد ماسه سنگی فراقون بر روی یک سطح توپوگرافی نامنظم رسوب نمود. در پرمین میانی و پسین (سازند دالان) وجود رخساره کربنات‌های شلف داخلی، تبخیری‌ها و ولکانیک‌های بازیک به اثبات رسیده است که احتمالاً مربوط به مراحل آغازین بازشدگی در پرمین باشند. در تریاس پیشین، محیط شلفی همچنان بر حوضه حاکم بوده و رسوبات تبخیری دشتک و خانه کت ته‌نشین شده‌اند. فرونشست و الگوی رخساره‌ای پرمو-تریاس به موازات گسل معکوس زاگرس است. نازک‌شدگی رسوبات در امتداد این خطواره به‌عنوان شاهی بر بازشدگی نئوتتیس در نظر گرفته می‌شود. در طول تریاس تا کرتاسه پیشین، حاشیه پلیت عربی، فلات کم عمق و پایداری بود که کربنات‌ها و رسوبات تخریبی در آن ته‌نشین می‌شدند. پیشروی‌ها و پسروی‌های متعدد در مزوزوئیک منجر به تغییر رخساره کربنات‌ها از جنوب‌شرق به سمت حوضه لرستان در شمال‌غرب گردید. طی نئوکومین پیشین، محیط شلفی در فارس و حاشیه عربستان بالا آمد. در زمان آپتین در ناحیه فارس بالاآمدگی سبب فرسایش گردید. در حالی که در همین زمان در سایر نقاط، سازند گدوان راسب می‌شد. کانی‌های رسی سازند گدوان و ماسه‌های هم عرض این سازند حکایت از بالا آمدن منطقه در بخش جنوبی دریا دارد. در آلبین آغازین پلتفرم فارس مرتفع‌تر از اطراف خود بوده و در سایر مناطق در پاره‌ای از نقاط زاگرس حاکی از وجود حوضه‌های محلی محصور در داخل پلاتفرم می‌باشد. پس از یک فرسایش ناحیه‌ای در ابتدای تورونین، مارن‌های سورگاه و گورپی رسوب‌گذاری نمودند و کربنات‌های نریتیک سازند ایلام در بخش جنوب‌غربی راسب شدند. کربنات‌های پلاژیک ایلام و مارن‌های گورپی نیز در بخش‌های عمیق‌تر رسوب‌گذاری کردند. طی کنیاسین پیشین- سانتونین پسین بر اثر فرارانش افیولیت، آرایش حاشیه شمال شرقی پلاتفرم عربی به‌طور ناگهانی تغییر نموده و ضخامت زیادی از مارن، شیل، آهک و رسوبات توربیدایتی در محل زاگرس مرتفع کنونی و تنگه هرمز در مقابل نپ‌های افیولیتی ته نشست نمودند.

کربنات‌های نریتیک سازند تاربور از حاشیه‌های حوضه شروع به انتشار کردند و در بخش‌های میانی حوضه به رخساره پلاژیک امام حسن تبدیل شدند که با مارن‌های گورپی تداخل بندانگشتی نشان می‌دهند. در شمال شرق فرسایش رادیولاریت‌ها و ولکانیک‌های حاصل از تراست‌ها، رسوب‌گذاری را به رخساره‌ی فلیشی امیران تغییر داد.



شکل ۲-۳- تطابق چین‌شناسی سازندهای ترشیری در حوضه زاگرس (Sepehr and Cosgrove, 2004).

در انتهای کرتاسه بالاآمدگی ناحیه‌ای رخ داد و تنها رسوب‌گذاری گورپی تا پالئوسن ادامه یافت. در پلاتفرم فارس، رسوبات سبخایی با ضخامت زیاد تشکیل شد و با کاهش رسوب‌گذاری تخریبی‌ها، سازندهای کربناته شهبازان، تله‌زنگ و جهرم رسوب‌گذاری نمودند که معادل رخساره کم عمق حوضه پابده می‌باشند. گسترش رخساره‌ی کربناته آسماری در غالب نقاط زاگرس همزمان با یک آرایش نسبی در همگرایی میان ورق‌ها است. فارس تحتانی همراه با نمک، ژئیس و شیل در یک محیط لاگونی تشکیل شد و فارس میانی (سازند میشان)

مربوط به محیط کم عمق دریا معرف آخرین فاز پیشروی آب دریا در زاگرس می‌باشد. سازندهای آغاچاری و بختیاری (فارس فوقانی) متشکل از توالی رسوبی تخریبی و قرمز رنگی است که تغییرات ضخامت آن حکایت از شکل‌گیری چین‌های زاگرس و شروع دوره فرسایش دارد. دگرشیبی ناحیه‌ای میان این دو سازند به‌عنوان اوج فعالیت کوه‌زایی در پلیوسن پسین در نظر گرفته می‌شود.

۲-۶- فروافتادگی دزفول

منطقه مورد مطالعه در پژوهش حاضر در فروافتادگی دزفول واقع شده است. فرآیندهای ساختمانی و رسوب-گذاری در فروافتادگی دزفول در طول زمان، این منطقه را به یکی از بارورترین ایالات هیدروکربنی در جهان تبدیل نموده است (Sepehr and Cosgrove, 2004)، به‌طوری‌که بیشتر میدان‌های نفتی ایران را در بر می‌گیرد. سازندهای زمین‌شناسی در فروافتادگی کمتر از دیگر زیرپهنه‌های زاگرس دچار چین‌خوردگی شده‌اند و به نظر می‌رسد این فروافتادگی به‌عنوان یک هسته تقریباً مقاوم عمل نموده است، به‌طوری‌که اختلاف توپوگرافی این منطقه با زون ایزه که در امتداد گسل پیشانی کوهستان قرار دارد، به حدی است که سازندهای مشابه در فاصله ۶ کیلومتری از هم، بیش از ۵۰۰۰ متر اختلاف ارتفاع دارند (Sherkati and Letouzey, 2004).

فروافتادگی دزفول، به‌عنوان بخشی از زاگرس چین‌خورده در جنوب‌غرب تراست زاگرس واقع شده است، و حدود ۴۰۰۰۰ کیلومتر مربع وسعت دارد. این ناحیه با وجود مساحت نسبتاً کم، بخش اعظمی از نفت تولیدی ایران را در خود جای داده است (Bordenave, 2002)، به‌طوری‌که در ناحیه فروافتادگی دزفول و سواحل شمال‌غربی خلیج فارس حدود ۶۰ میدان نفتی وجود دارد. فروافتادگی دزفول محدود به گسل کازرون در شرق و زون خمشی بالارود در شمال است، و در برگیرنده حدود ۱۵ کیلومتر رسوبات از پالئوزوئیک تا عهد حاضر است، و اکثر میدان‌های نفتی ایران در این ناحیه قرار دارند. این ناحیه دارای سیستم نفتی متفاوت با دیگر نواحی هیدروکربوری ایران بوده، و از شناخته شده‌ترین نواحی هیدروکربوری محسوب می‌شود. در فروافتادگی دزفول سازند آسماری و طبقات

قدیمی‌تر از آن رخنمون سطحی ندارد. باتوجه به گسترش عظیم میدان‌های نفتی در فروافتادگی دزفول، مطالعه امکان‌سنجی استحصال عناصر باارزش در شورابه‌های نفتی این منطقه برای پژوهش حاضر انتخاب می‌گردد.

۲-۷- میدان نفتی مورد مطالعه

در این بخش موقعیت جغرافیایی، تاریخچه، ویژگی‌های زمین‌ساختی و زمین‌شناسی میدان‌های نفتی که برای مطالعه حاضر انتخاب شده‌اند، به اختصار توصیف می‌شود.

۲-۷-۱- میدان نفتی اهواز

میدان نفتی اهواز بزرگ‌ترین میدان نفتی ایران است، که در استان خوزستان، در محدوده شهرستان اهواز، در جنوب‌غربی ایران واقع می‌باشد. این میدان در سال ۱۳۳۷ با حفر چاه شماره ۶ اهواز کشف شد. در حال حاضر ظرفیت تولید نفت خام میدان اهواز به‌طور میانگین معادل ۸۰۰ هزار بشکه در روز و میزان تولید گاز آن (گاز همراه نفت) بیش از ۱۳ میلیون مترمکعب در روز می‌باشد. حجم ذخیره درجای نفت خام این میدان بیش از ۶۵ میلیارد بشکه برآورد می‌شود، که به‌طور میانگین، در حدود ۳۷ میلیارد بشکه از آن قابل برداشت می‌باشد طول این میدان ۶۷ کیلومتر و عرض آن در حدود ۶ کیلومتر است، که از شمال با میدان رامین، از جنوب با میدان‌های شادگان و منصوری، از شرق با میدان مارون و از غرب با میدان‌های آبتیمور و سوسنگرد همجوار است. میدان نفتی اهواز از میدان‌ها تحت مدیریت شرکت ملی مناطق نفت‌خیز جنوب است، که عملیات تولید از آن توسط شرکت بهره‌برداری نفت و گاز کارون انجام می‌گیرد. تاکنون بیش از ۶۰۰ حلقه چاه نفت در مخازن آسماری، بنگستان و خامی این میدان حفاری شده است.

سازند آسماری، مهم‌ترین سنگ مخزن نفت میدان اهواز است. پتانسیل اقتصادی و هیدروکربوری سازند آسماری سبب شده است که این سازند از جنبه‌های مختلف زمین‌شناسی مورد مطالعه و بررسی قرار گیرد. این مطالعات تا قبل از سال ۱۹۷۰ مبتنی بر مطالعات چینه‌شناسی بوده است و از سال ۱۹۷۰ به بعد مطالعات مربوط به خواص مخزنی نظیر تخلخل، نفوذپذیری و غیره نیز مورد توجه قرار گرفته است. مهم‌ترین کیفیت مخزن سازند

آسماری وجود سیستم شکستگی‌های طبیعی توسعه یافته در آن است که باعث بهره‌وری فوق‌العاده چاه‌ها علی‌رغم تخلخل آژندی کم یعنی حدود ۱۰ درصد است. ضخامت کم طبقات فوقانی نسبت به سازندهای عمیق‌تر و کاهش نسبی درصد شیل در قسمت‌های فوقانی آسماری زیرین موجب گسترش شکستگی‌ها از یک سو و عدم نابودی کامل انواع تخلخل تحت اثر وزن طبقات فوقانی از سویی دیگر است. سازند آسماری کم‌عمق‌ترین افق تولید نفت در جنوب‌غربی ایران بوده و در ۴۰ میدان نفتی بزرگ و کوچک در فروافتادگی مخازن اصلی را تشکیل می‌دهد، ضریب بازیافت نهایی این مخازن بین ۵ تا ۴۰ درصد می‌باشد و تقریباً سه چهارم نفت در جای کشف شده در جنوب‌غربی ایران در مخازن آسماری انباشته شده‌اند. باتوجه به ظرفیت تولیدی بالا و نفت مرغوب این سازند در اکثر میدان‌ها، اکتشافات و بهره‌برداری اولیه این سازند به‌عنوان مهم‌ترین هدف از ابتدای قرن بیستم مورد توجه قرار گرفته است. این اصل که در راستای تولید نفت ارزان و سهل الوصول است تا ابتدای دهه ۱۹۷۰ مبنای برنامه‌ریزی شرکت‌های عضو کنسرسیوم بود و لذا تولید حداکثر از مخازن کم عمق مسجدسلیمان و هفتگل صورت گرفت (مطیعی، ۱۳۷۴).

مخزن بنگستان، میدان نفتی اهواز تقریباً در عمق ۳۰۰۰ متری از سطح دریا قرار دارد، که سازندهای ایلام و سروک در این مخزن، حاوی ذخایر هیدروکربوری قابل توجه می‌باشند. مخزن بنگستان میدان اهواز در سال ۱۳۳۷ کشف گردید و بهره‌برداری از آن در سال ۱۳۵۰ آغاز شد. حجم ذخیره درجای اولیه نفت خام مخزن بنگستان میدان اهواز در حدود ۳۷/۲ میلیارد بشکه برآورد می‌شود. با توجه به نقش مخزن بنگستان میدان اهواز، در مجموعه مخازن تحت مدیریت شرکت ملی مناطق نفت‌خیز جنوب، پس از پایان جنگ ایران و عراق، حجم بسیار بالایی از فعالیت‌های حفاری چاه‌های جدید، بر روی این مخزن متمرکز شد و از سال ۱۳۵۸ تا ۱۳۸۳ با حفاری ۹۶ حلقه چاه جدید، مجموع چاه‌های تکمیلی در مخزن بنگستان میدان نفتی اهواز، به ۱۵۰ حلقه رسید. تا سال ۱۳۹۴ در مجموع شمار ۲۲۱ حلقه چاه نفت در مخزن بنگستان میدان اهواز حفاری و تکمیل شده است و

هم‌اکنون با ۱۸۲ حلقه چاه فعال تولیدی، ظرفیت تولید مخزن بنگستان میدان اهواز با سه واحد بهره‌برداری و سه کارخانه نمک‌زدایی، به حدود ۱۸۰ هزار بشکه در روز افزایش یافته است.

مخزن خامی، ذخایر گاز طبیعی موجود در مخزن خامی میدان اهواز نخستین بار در سال ۱۳۵۶ توسط شرکت آسکو کشف گردید. وجود نفت خام در مخزن خامی میدان اهواز نیز در سال ۱۳۸۳ با حفاری چاه ۳۰۷ اهواز، در عمق ۵۱۵۸ متری، توسط شرکت ملی مناطق نفت‌خیز جنوب، اثبات شد. مخزن خامی میدان اهواز در افق داریان دارای ذخیره ۳۵۰ میلیون بشکه نفت درجا است، که در حدود ۲۱۳ میلیون بشکه آن قابل برداشت می‌باشد. حجم ذخیره درجای گاز طبیعی سازند فهلیان مخزن خامی میدان اهواز بالغ بر ۵۲۰ میلیارد فوت مکعب برآورد می‌شود.

۲-۷-۲- میدان نفتی مارون

میدان نفتی مارون سومین میدان بزرگ نفتی ایران است، که در استان خوزستان، در شمال‌غربی شهرستان رامهرمز و در فاصله ۱۱۰ کیلومتری از اهواز قرار دارد. حجم ذخیره درجای نفت خام این میدان در حدود ۴۶ میلیارد بشکه (۲۲ میلیارد بشکه قابل برداشت) برآورد می‌شود، همچنین حجم گاز درجای میدان مارون ۴۶۲ تریلیون فوت مکعب تخمین زده می‌شود. ظرفیت تولید نفت خام میدان مارون به‌طور میانگین ۵۲۰ هزار بشکه در روز می‌باشد. میدان مارون در سال ۱۳۴۲ (۱۹۶۳ میلادی) کشف شد و بهره‌برداری از آن در سال ۱۳۴۵ آغاز گشت. این میدان از دو مخزن نفتی بنام‌های آسماری و بنگستان و یک مخزن گاز طبیعی به‌نام خامی تشکیل شده‌است. میدان نفتی مارون از میدان‌های تحت مدیریت شرکت ملی مناطق نفت‌خیز جنوب است، که در محدوده عملیاتی شرکت بهره‌برداری نفت و گاز مارون قرار دارد و عملیات استخراج آن برعهده این شرکت می‌باشد. به‌منظور افزایش ظرفیت برداشت نفت خام از میدان مارون، به‌طور متوسط روزانه ۲۵ میلیون متر مکعب گاز، از طریق ایستگاه تزریق گاز مارون به مخزن آسماری این میدان تزریق می‌گردد.

میدان نفتی مارون یکی از بزرگترین میدان‌های نفتی حوضه زاگرس است، که در بخش خاوری منطقه ساختاری فروافتادگی دزفول، در مجاورت میدان نفتی آغاچاری، میدان نفتی اهواز و میدان نفتی کوپال قرار دارد. این میدان با روند شمال غربی-جنوب شرقی در قسمت غربی تا مرکزی و روند شمال شرقی جنوب غربی، در قسمت انتهای شرقی، امتداد یافته است. رخنمون سطحی این میدان، سازند آغاچاری بوده و سازندهای آسماری و گروه‌های بنگستان و خامی، مخازن هیدروکربوری موجود در این میدان می‌باشند. سازند آسماری مهم‌ترین سنگ مخزن این میدان است، که خود به ۶ لایه مخزنی تقسیم شده است. لایه‌های مخزنی یک، دو، سه به‌طور عمده از کربنات‌های دولومیتی تشکیل شده‌اند، بنابراین تراکم شکستگی‌ها به‌ویژه در لایه یک (۹۰ درصد دولومیت) بیشتر است. در لایه‌های مخزنی چهار، پنج و شش این میدان، به‌دلیل افزایش لایه‌های شیلی و مارنی، همچنین کاهش شکنندگی، تراکم شکستگی‌ها کمتر می‌شود.

۲-۷-۳- میدان نفتی مسجدسلیمان

میدان نفتی مسجدسلیمان از میدان‌های نفتی ایران است، که در محدوده شهرستان مسجدسلیمان، در استان خوزستان و در جنوب غربی ایران قرار دارد. این میدان در سال ۱۳۰۶ کشف شد، که هم‌اکنون به‌عنوان نخستین و قدیمی‌ترین میدان نفتی در خاورمیانه شناخته می‌شود. میزان نفت درجای میدان مسجدسلیمان بیش از ۶ میلیارد بشکه نفت خام برآورد می‌شود. هم‌اکنون ظرفیت تولید نفت خام این میدان به‌طور متوسط معادل ۵ هزار بشکه در روز است. میدان نفتی مسجدسلیمان از میادین تحت مدیریت شرکت ملی مناطق نفت‌خیز جنوب است، که عملیات تولید نفت در آن توسط شرکت بهره‌برداری نفت و گاز مسجدسلیمان انجام می‌شود. تاکنون ۳۱۷ حلقه چاه در این میدان نفتی حفاری شده که ۲۸۵ حلقه چاه از این تعداد در مخزن آسماری تکمیل شده است. حداکثر ظرفیت تولید روزانه نفت از میدان مسجدسلیمان به سال ۱۳۱۲ بازمی‌گردد که به‌طور میانگین ۱۱۲ هزار بشکه در روز از این میدان نفت استخراج می‌شد. در فاصله سال‌های ۱۹۰۸ تا ۱۹۲۸ میلادی، بخش اعظم از نفت تولیدی ایران تنها از میدان مسجدسلیمان تولید می‌گردید.

برونزد سطحی این میدان از سازندهای آغاچاری، میشان و گچساران تشکیل شده است. این میدان شامل سه مخزن آسماری، بنگستان و خامی می باشد. مخزن آسماری شدیداً شکسته شده و تولید از شکستگی ها صورت می گیرد. مخزن بنگستان فاقد گاز یا نفت قابل برداشت می باشد. میدان مسجدسلیمان در افق آسماری دارای طول حدود 30 کیلومتر و عرض متوسط ۵ کیلومتر است که در بعضی جاها به ۷ کیلومتر نیز می رسد. این میدان از سمت خاور توسط میدان پرسپناه، از سمت باختر توسط میدان زیلایی و از سمت جنوب توسط میدان نفت سفید محدود شده است.

۲-۷-۴- میدان نفتی آغاچاری

میدان آغاچاری در 120 کیلومتری جنوب شرقی شهر اهواز قرار دارد. این میدان در دزفول جنوبی و در حاشیه شرقی فروافتادگی دزفول شمالی قرار گرفته است. ارتفاعات اطراف این میدان به ۲۵۰ تا ۳۰۰ متر می رسد. گسل معکوسی در سازند گچساران در یال جنوبی این میدان اثر نموده که سازندهای گچساران، میشان و آغاچاری را دست خوش تغییراتی کرده است. لایه های سازند میشان در اثر این گسل برگشته اند. این گسل معکوس باعث حذف طبقات سازند گچساران شده است، به همین علت گاز در لایه های غیرمخزنی (بخش هفتم سازند گچساران) تجمع حاصل کرده، یا به سطح زمین راه یافته است. با وجود شیل های سازند پابده و گورپی ارتباط کامل بین دو مخزن آسماری و بنگستان از طریق شکستگی ها برقرار است. میدان آغاچاری از شمال با میدان نفتی کرنج، از جنوب با میدان نفتی رامشیر، از شرق با میدان نفتی پازنان و از غرب با میدان نفتی مارون همجوار است.

حجم ذخیره درجای نفت خام این میدان در حدود ۲۸ میلیارد بشکه برآورد می شود. هم اکنون میزان تولید نفت خام میدان آغاچاری به طور متوسط ۱۷۰ هزار بشکه در روز و میزان تولید گازهای همراه این میدان ۹۵ میلیون فوت مکعب در روز می باشد. حداکثر میزان تزریق گاز به این میدان نیز روزانه ۲ میلیارد فوت مکعب است، که گاز مورد نیاز آن، از طریق خطوط لوله از میدان پارس جنوبی تأمین می شود. میدان نفتی آغاچاری از میادین تحت

مدیریت شرکت ملی مناطق نفت‌خیز جنوب است، که عملیات تولید و تزریق گاز در آن توسط شرکت بهره‌برداری نفت و گاز آغاچاری انجام می‌گیرد.

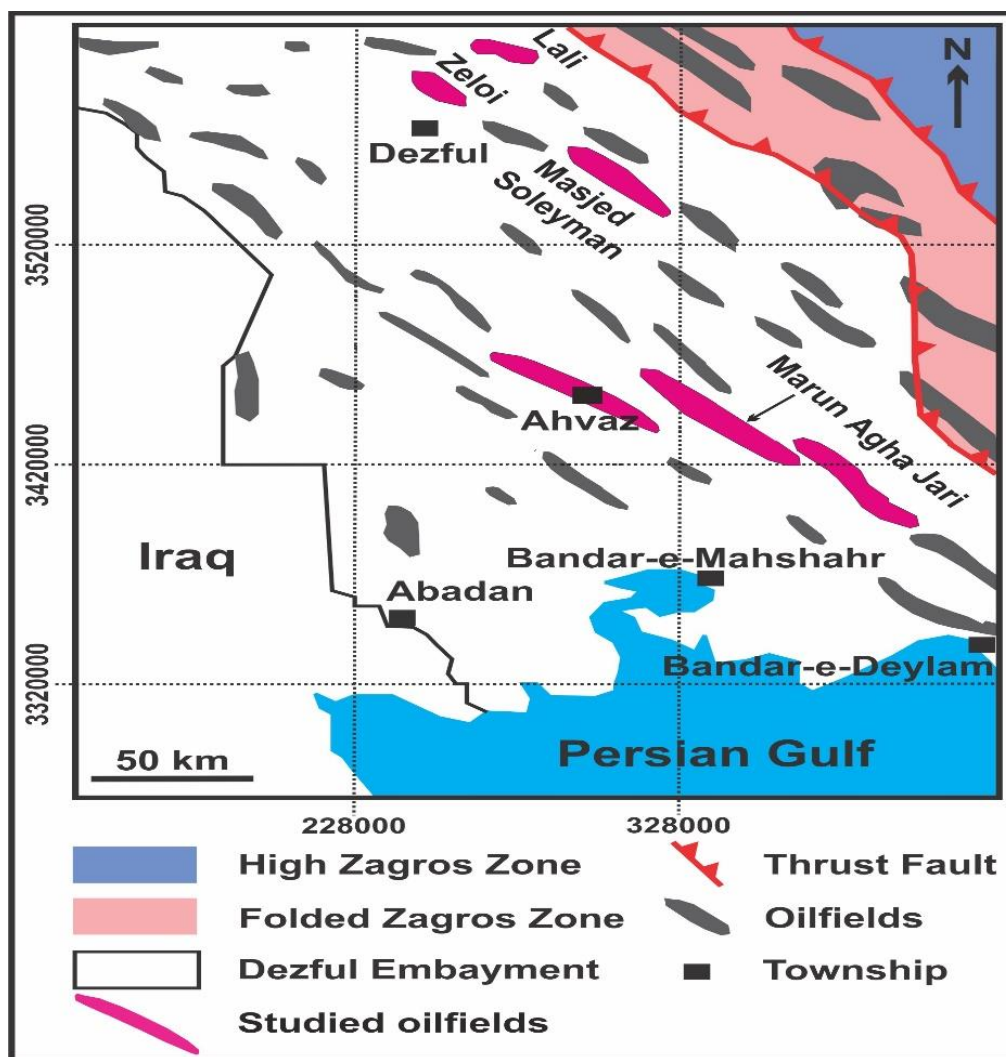
تولید میدان آغاچاری در سال ۱۳۵۵ با گذشتن از مرز یک میلیون و ۱۰۰ هزار بشکه در روز، به اوج خود رسید و با افزایش عمر میدان، تولید آن به تدریج کاهش یافت. تزریق گاز در میدان آغاچاری پس از احداث ایستگاه تزریق گاز آغاچاری (بزرگ‌ترین ایستگاه تزریق گاز خاورمیانه) از سال ۱۳۸۸ آغاز گردید و هم‌اکنون حداکثر ظرفیت تزریق روزانه گاز در این میدان، به‌طور میانگین معادل ۲ میلیارد فوت مکعب در روز می‌باشد، که از طریق ۱۶ حلقه چاه تزریقی صورت می‌پذیرد. در حال حاضر ظرفیت تولید نفت خام این میدان به‌طور متوسط ۱۷۰ هزار بشکه در روز می‌باشد.

۲-۷-۵- میدان نفتی زیلایی

میدان نفتی زیلایی از میدان‌ها نفتی ایران است، که در استان خوزستان و در ۳۰ کیلومتری شمال‌غربی شهرستان مسجدسلیمان و ۱۱۵ کیلومتری شمال اهواز واقع است. هم‌اکنون تولید این میدان، به‌طور متوسط روزانه در حدود ۱۹ هزار بشکه نفت خام می‌باشد. ابعاد میدان زیلایی در حدود ۳ کیلومتر در ۸ کیلومتر است و حجم ذخیره درجای گاز این میدان معادل ۸۰ میلیارد مترمکعب برآورد می‌شود. میدان نفتی زیلایی از میدان‌ها تحت مدیریت شرکت ملی مناطق نفت‌خیز جنوب می‌باشد، که در محدوده عملیاتی شرکت بهره‌برداری نفت و گاز مسجدسلیمان قرار دارد.

۲-۷-۶- میدان نفتی لالی

این میدان در جنوب‌غربی ایران در شمال فروافتادگی دزفول و ۴۰ کیلومتری شمال‌غربی شهر مسجدسلیمان واقع شده است. از شمال با میدان پلنگان و از جنوب با میادین اندیکاه و زیلایی همسایه است. روند آن از روند چین‌خوردگی زاگرس تبعیت کرده و دارای امتداد شمال‌غربی- جنوب‌شرقی است. تا کنون تعداد ۲۳ حلقه چاه در این میدان حفاری شده است.



شکل ۲-۴- موقعیت میدان‌های مورد مطالعه در این پژوهش

فصل سوم

روش انجام کار

۳-۱- مقدمه

با توجه به اهمیت و جایگاهی که نمونه برداری، آماده سازی و تجزیه شیمیایی نمونه‌ها در بررسی‌های ژئوشیمیایی دارند، در این فصل ابتدا انتخاب چاه‌های اکتشافی در میدان‌های نفتی مختلف در مناطق نفت‌خیز جنوب، روش نمونه‌برداری، آماده سازی و تجزیه نمونه‌ها شرح داده می‌شود. مناطق نفت‌خیز جنوب کشور میادین نفتی مختلفی را در بر می‌گیرد که در این پژوهش نمونه‌ها از میادین نفتی اهواز، آغاچاری، مارون، مسجدسلیمان، لالی و زیلایی انتخاب شده است. در مجموع، از این میدان‌ها تعداد ۱۰ نمونه آب شور برداشت گردید. این نمونه‌ها بلافاصله پس از برداشت برای حذف مواد معلق، گل و لای در آزمایشگاه دانشگاه صنعتی شاهرود از صافی عبور داده شدند. برای دستیابی به هدف پژوهش که ارزیابی و استحصال عناصر باارزش از آب‌های شور میادین نفتی است، نمونه‌ها در آزمایشگاه‌های آب و زیست‌محیطی دانشگاه صنعتی شاهرود، مطالعات مواد معدنی زرازا و شرکت مصباح انرژی برای عناصر مختلف تجزیه شده‌اند. در ادامه، فرآیندهای آماده‌سازی و تجزیه شیمیایی نمونه‌ها با جزئیات توضیح داده می‌شود.

۳-۲- نمونه‌برداری و آماده‌سازی نمونه‌ها

مناطق نفت‌خیز جنوب ایران، در زمره‌ی بزرگترین منابع و ذخایر هیدروکربوری ایران و جهان قرار دارند. این منطقه، میدان‌های نفت و گاز بی‌شماری را در بر می‌گیرد با توجه به موضوع پژوهش حاضر که مطالعه و امکان‌سنجی استحصال عناصر باارزش در شورابه‌های نفتی منطقه فروافتادگی دزفول است، میدان‌های نفتی اهواز، آغاچاری، مارون، مسجدسلیمان، لالی و زیلایی به دلیل پتانسیل بیشتر تولید آب شور برای نمونه‌برداری انتخاب شدند. شماره و تعداد نمونه‌های شورابه‌ای و میدان نفتی که نمونه‌ها از آن‌ها انتخاب شده، در جدول (۳-۱) آرایه شده است.

جدول ۳-۱- شماره و تعداد نمونه‌های شورابه‌ای در هر یک از میدان‌های نفتی مناطق نفت‌خیز جنوب ایران

ردیف	شماره نمونه	میدان نفتی	تعداد نمونه
۱	AZ1-01 AZ2-02 AZ3-03	میدان نفتی اهواز	۳
۲	AJ1-04 AJ2-05	میدان نفتی آغاچاری	۲
۳	MN1-06 MN2-07 MN3-08	میدان نفتی مارون	۳
۴	MS1-09	میدان نفتی مسجدسلیمان	۱
۵	MS2-10	میدان نفتی لالی / زیلایی	۱

در بررسی‌های هیدروژئوشیمی نمونه‌برداری دقیق و معرف منابع آبی از الزامات است. هدف از نمونه‌گیری آب انجام آزمایش‌های میکروبی، شیمیایی و فیزیکی است، تا بر اساس اطلاعات و داده‌های حاصله بتوان بهترین راهکار را با توجه به اهداف پژوهش ارائه داد. در نمونه‌برداری از چاه‌ها، نمونه‌های آب هیچ تاثیری از سیالات خارجی (مانند جریان‌ات آب بیرونی و جوی، اسیدی کردن چاه‌ها، افزوده شدن مواد شیمیایی به چاه‌ها و غیره) نپذیرفته و تغییرات شیمیایی درون نمونه‌ها (در حین نمونه‌برداری، آماده‌سازی و و ارسال به آزمایشگاه) به حداقل ممکن رسیده‌است. بیشتر نمونه‌های آب از طریق پر کردن ظرف مخصوص نمونه‌برداری که یک بطری ساده و شفاف از جنس پلی‌اتیلین می‌باشد، به‌دست می‌آید. این بطری‌ها باید از مواد مرغوب و غیر واکنش‌پذیر باشند که با نمونه واکنش ندهد، و همچنین ظروف باید مجهز به درپوش محکم باشند. یکی از نکات شایان توجه تمیز بودن ظروف نمونه‌برداری به‌منظور جلوگیری از آلوده کردن نمونه‌های برداشت شده است. ظروف نمونه‌برداری با مشخص کردن زمان، تاریخ و محل نمونه‌برداری برچسب‌گذاری می‌شوند. بسته به نوع متغیرها و روش‌های آنالیزی که قرار است

مورد استفاده قرار گیرند، اندازه نمونه آب برداشت شده متغیر می‌باشد، با این وجود به طور تقریبی میزان آن در حدود ۱ تا ۵ لیتر است. نمونه‌ها باید حتی المقدور و در کم‌ترین زمان پس از برداشت، تجزیه شیمیایی شوند. زمان‌های ارائه شده حداکثر زمانی است که جهت حفظ صحت تجزیه باید رعایت شوند. به‌طور کلی توصیه می‌شود که بطری‌های نمونه برداری را در مکان سرد، تمیز و تاریک نگهداری کرده تا از بروز هرگونه آلودگی در نمونه‌ها خودداری کرد. سایر روش‌های نگهداری نمونه‌ها شامل: یخ زدن، استخراج حلال و افزودن ترکیبات شیمیایی نگهدارنده است. همچنین، توجه به عدم بروز آلودگی یا تغییر در نمونه‌های گرفته شده قبل از انجام آنالیز از دیگر موارد شایان توجه می‌باشد. به‌طور معمول به محض برداشت نمونه در چنین مواردی به‌منظور تأخیر در بروز تغییرات فیزیکی-شیمیایی و زیستی در نمونه گرفته شده باید آن را در محل مناسب ذخیره کرد. روش صحیح نگهداری بر حسب نوع نمونه مورد آنالیز متفاوت است. روی هر بطری اطلاعات کامل نمونه‌ها نوشته شود تا امکان خطا کمتر شود.

موارد زیر هنگام تحویل نمونه‌های آب به آزمایشگاه باید بررسی شوند:

- تمام جزییات لازم بر روی برچسب‌های بطری‌های نمونه‌برداری درج شده باشند.
 - نمونه‌ها در بطری‌های مناسب تحویل گردند.
 - به‌منظور کسب نتایج قابل اعتماد در ارتباط با کیفیت آب، نمونه‌ها در زمان مقرر به آزمایشگاه برسند.
 - نمونه‌ها به‌وسیله مواد شیمیایی نگهدارنده تثبیت شده باشند.
 - در زمان انتقال نمونه‌ها به آزمایشگاه، نمونه‌ها در دمای مناسب قرار گرفته باشند.
- در این پژوهش، نمونه‌های شورابه‌ای با رعایت تمامی دستورالعمل‌های فوق برداشت شده است. حجم اولیه‌ی نمونه‌ها از ۱ تا ۴ لیتر متغیر بوده است (شکل ۱-۳ الف). نمونه‌ها پس از شماره‌گذاری، به‌صورت خام و بدون اضافه شدن مواد افزودنی به آزمایشگاه آب و زیست‌محیطی دانشگاه صنعتی شاهرود منتقل شدند. در گام نخست، تمامی حجم نمونه‌ها از صافی کاغذی ۰/۴۵ میکرون عبور داده شده (شکل ۱-۳ ج) و نمونه‌ی آب صاف شده در بطری‌های مرغوب جدید ریخته می‌شود، و شماره هر نمونه بر روی بطری محتوی نمونه درج می‌شود. فرآیند صاف

کردن برای جدایش و حذف مواد و ذرات اضافی و مواد آلی انجام می‌شود (شکل ۱-۳ ب). نمونه‌های صاف شده برای مقاصد مختلف در آزمایشگاه‌های گوناگون تجزیه شدند. روش آماده‌سازی نمونه‌های آب در هر یک از روش‌های آزمایشگاهی متفاوت بوده، و در ادامه به طور جداگانه توصیف می‌شود:

الف) تمامی نمونه‌های آب صاف شده در آزمایشگاه آب و زیست‌محیطی دانشگاه صنعتی شاهرود برای اندازه‌گیری مقدار پارامترهایی از قبیل کل مواد جامد محلول (Total dissolved solids: TDS)، مقدار (pH)، هدایت الکتریکی (Electrical conductivity: EC)، غلظت آنیون‌های سولفات (SO_4^{2-}) و بی‌کربنات (HCO_3^-) آماده شدند (شکل ۱-۳ ب).

ب) تمامی نمونه‌های آب صاف شده برای اندازه‌گیری مقدار آنیون‌های فلوئور، کلر، برم و ید، و همچنین تجزیه شیمیایی چندعنصری آماده‌سازی شدند. نمونه‌های آب صاف شده برای اندازه‌گیری مقدار آنیون‌های فلوئور، کلر، برم و ید در بطری‌های مخصوص به حجم ۸۰ میلی‌لیتر جمع‌آوری شده و پس از درج شماره بر روی آن‌ها به آزمایشگاه ارسال شدند (شکل ۱-۳ د). علاوه بر این، نمونه‌های آب صاف شده برای تجزیه شیمیایی چندعنصری در بطری‌های مخصوص به صورت جداگانه‌ای جمع‌آوری شده و برای رساندن pH آب تا کمتر از ۲، چند قطره اسید نیتریک به آن‌ها اضافه شد و پس از درج شماره نمونه بر روی آن‌ها به آزمایشگاه ارسال شدند (شکل ۱-۳ د). اسید نیتریک برای جلوگیری از رسوب مواد، تثبیت و نگهداری کیفیت نمونه‌های آب اضافه می‌شود.

پ) تمامی نمونه‌های آب صاف شده برای اندازه‌گیری نسبت‌های ایزوتوپی اکسیژن و دوتریم در بطری‌های مخصوص به حجم ۸۰ میلی‌لیتر جمع‌آوری شده و پس از درج شماره بر روی نمونه‌ها به آزمایشگاه شرکت مصباح انرژی ارسال شدند (شکل ۱-۳ د).



(ب)



(الف)



(د)



(ج)

شکل ۳-۱- (الف): نمونه های خام (ب): نمونه ها بعد از فیلتر شدن درون بطری های جدید ریخته شده و شماره گذاری شدند
(ج): نمونه های خام هنگام عبور از کاغذ صافی و فیلتر شدن (د): نمونه های آماده سازی شده برای ارسال به آزمایشگاه های مختلف

۳-۳- تجزیه ژئوشیمیایی نمونه ها

نمونه های آب شور و شیرین، پس از انجام آماده سازی های اولیه در آزمایشگاه های آب و زیست محیطی دانشگاه صنعتی شاهرود، شرکت مطالعات مواد معدنی زرآزما و شرکت مصباح انرژی برای اندازه گیری غلظت کل مواد جامد محلول، قابلیت هدایت الکتریکی، اسیدیته، غلظت آنیون ها، غلظت چندعنصری و نسبت های ایزوتوپی اکسیژن و دوتریم تجزیه شده اند.

۳-۳-۱- آنالیز نمونه‌ها در آزمایشگاه آب و زیست‌محیطی دانشگاه صنعتی شاهرود

تمامی نمونه‌های آب شور پس از عبور از کاغذ صافی برای اندازه‌گیری مقدار پارامترهایی از قبیل pH، TDS، EC، آنیون‌های سولفات (SO_4^{2-}) و بی‌کربنات (HCO_3^-) در این آزمایشگاه مطالعه و تجزیه شدند.

الف) اندازه‌گیری املاح محلول (TDS) آب

منظور از TDS " کل مواد جامد محلول در آب (Total dissolved solids) " یا غلظت املاح آب است که برابر مجموع غلظت همه یون‌های موجود در آب می‌باشد. برای اندازه‌گیری کل مواد جامد محلول در آب، آبی را که از صافی مخصوص عبور داده شده و مواد معلق و کلوئیدی آن گرفته شده است به‌عنوان نمونه برای آزمایش انتخاب می‌شود. برای انجام این آزمایش در ابتدا ظرف خالی که قرار است نمونه درون آن ریخته شود وزن کرده و مقدار آن یادداشت می‌شود. پس از آن ۵۰ میلی‌لیتر از نمونه را درون ظرف ریخته و نمونه به مدت ۲۴ ساعت درون آن در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده می‌شود تا این‌که نمونه به طور کامل خشک شود و فقط املاح جامد آن باقی بماند. بعد از این‌که نمونه خشک شد مجدداً ظرف نمونه همراه با املاح جامد آن وزن شده و مقدار آن یادداشت می‌شود. اختلاف وزن ظرف خالی اولیه با وزن ظرف همراه با املاح جامد، مقدار وزن رسوب در ۵۰ میلی‌لیتر (CC) محلول بدست می‌آید. برای محاسبه TDS (mg/l) از فرمول زیر استفاده می‌شود.

$$\text{TDS (mg/l)} = (10^6 \times \text{وزن رسوب}) / 50$$

با توجه به این‌که، در این پژوهش نمونه‌ها از شورابه‌های نفتی انتخاب شده و از EC بالایی برخوردار هستند، با اندازه‌گیری مقدار TDS و با استفاده از فرمول زیر مقدار EC نمونه‌ها محاسبه شده است.

$$\text{EC} = \text{TDS}/0.75$$

ب) اندازه‌گیری مقدار (pH) آب

پارامتر pH بر اساس میزان فعالیت یون H^+ در آب و توسط دستگاه pH متر اندازه‌گیری می‌شود. برای قرائت مقدار pH، آبی را که به تازگی نمونه‌برداری شده داخل بشر کاملاً تمیز ریخته و نمونه زیر دستگاه pH متر قرار داده شده و pH آب اندازه‌گیری می‌شود. توجه داشته باشید که قبل از قرائت، دستگاه توسط بافرهای موجود با pHهای معلوم کالیبره شده باشد. اندازه‌گیری pH تا ثابت شدن عدد ادامه می‌یابد به‌طوری‌که عدد قرائت شده حداقل در دو تکرار متوالی یکسان باشد. در این زمان می‌توان عدد قرائت شده ثابت را به‌عنوان pH نمونه در نظر گرفت. بر اساس اندازه‌گیری‌های انجام شده مقدار pH در نمونه‌های مورد مطالعه از ۶ تا ۷ تغییر می‌کند.

ت) اندازه‌گیری یون سولفات آب

در این روش اندازه‌گیری یون سولفات بر اساس اندازه‌گیری هدایت الکتریکی محلول، و در واقع رابطه بین مقدار یون سولفات در نمونه و هدایت الکتریکی آن انجام می‌شود. مقدار ۱۰ میلی‌لیتر از نمونه آب صاف شده در ظرف ۵۰ میلی‌لیتری ریخته می‌شود. نمونه درون دستگاه قرار داده شده و عدد صفر انتخاب می‌شود، سپس نمونه را برداشته و مقدار ۰/۱۴۳ گرم کلرور باریم ($BaCl_2$) به آن اضافه می‌شود و روی یک سطح صاف، به آرامی با حالت دورانی به مدت ۵ دقیقه هم زده می‌شود و چند دقیقه‌ای صبر می‌شود تا رسوب تشکیل شود سپس نمونه دوباره درون دستگاه قرار داده شده و Read time انتخاب می‌شود و ۵ دقیقه طول می‌کشد تا دستگاه مقدار آنیون سولفات را نشان دهد. اگر دستگاه عددی نشان ندهد باید نمونه رقیق شده و آزمایش دوباره تکرار شود. در روش دوم ۲۵ میلی‌لیتر از نمونه به حجم ۱۰۰۰ میلی‌لیتر رسانده شده و ۲ یا ۳ قطره هیدروکلریک اسید به نمونه اضافه می‌شود و سپس ۱۰۰ گرم باریم کلرید اضافه می‌شود و مانند روش اول نمونه هم زده شده و به ظرف دستگاه انتقال داده می‌شود (تا خط نشانه ظرف پر می‌شود) عدد نشان داده شده توسط دستگاه، مقدار آنیون سولفات می‌باشد. بر اساس اندازه‌گیری‌های انجام شده مقدار آنیون سولفات در نمونه‌های مورد مطالعه از ۱۰۰ تا ۸۰۰ میلی‌گرم بر لیتر تغییر می‌کند.

ث) اندازه‌گیری یون بی‌کربنات آب

خاصیت قلیائی آب به دلیل وجود یکی از ترکیبات کربنات، بی‌کربنات و هیدروکسیدها در ترکیب آن می‌باشد. برای اندازه‌گیری مقدار آنیون بی‌کربنات، ۲۵ میلی‌لیتر از آب صاف شده داخل ارلن ۵۰ میلی‌لیتری ریخته شده و به آن ۵ قطره معرف متیل اورانژ اضافه می‌شود. رنگ نمونه مورد نظر زرد می‌شود. در ادامه تیتراسیون را تا جایی ادامه می‌دهند که رنگ نمونه از زرد به گلبهی یا نارنجی پوست پیازی تبدیل شود. لحظه تغییر رنگ دائمی نقطه پایان تیتراسیون است و مقدار اسید مصرفی قرائت می‌شود.

مقدار یون بی‌کربنات در نمونه های مورد مطالعه از ۲۴ تا ۲۴۴ میلی گرم بر لیتر تغییر می‌کند.



شکل ۳-۲- (الف): تبخیر نمونه‌ها درون آون برای اندازه‌گیری املاح محلول (TDS) (ب): دستگاه اندازه‌گیری سولفات (SO_4)

(ج): نمونه های خشک شده و آماده برای اندازه‌گیری (TDS) (د): اندازه‌گیری pH توسط دستگاه pH متر.

۳-۳-۲- تجزیه نمونه‌های شورابه‌ای در آزمایشگاه مطالعات مواد معدنی زرآزما

تمامی نمونه‌های آب صاف شده برای اندازه‌گیری مقدار آنیون‌های فلوئور، کلر، برم و ید و همچنین تجزیه شیمیایی چندعنصری به آزمایشگاه مطالعات مواد معدنی زرآزما ارسال شدند.

الف) اندازه‌گیری آنیون‌های آب

نمونه‌های آب صاف شده در بطری‌های مخصوص به حجم ۸۰ میلی‌لیتر جمع‌آوری شده و پس از درج شماره بر روی آن‌ها به آزمایشگاه زرآزما ارسال شدند. نمونه‌ها در این آزمایشگاه با استفاده از روش کروماتوگرافی یونی برای اندازه‌گیری مقدار آنیون‌های فلوئور، کلر، برم و ید تجزیه شده‌اند.

کروماتوگرافی یونی یا کروماتوگرافی تبادل یونی (Ion-exchange chromatography) از انواع روش‌های کروماتوگرافی مایع است بنابراین از نظر دستگاهی، و اجزاء و وظایف هرکدام مشابه روش کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا یا HPLC است. در این روش بین فاز متحرک، که معمولاً به صورت محلول است و حاوی نمونه‌ای دارای اجزاء قابل یونیزه است، و فاز ساکن که باردار است، به صورت تعادلی و برگشت‌پذیر تبادل یون انجام می‌شود. فاز ساکن و متحرک هر دو قطبی هستند. فاز ساکن از پلیمرهای سنتزی شامل گروه‌های متصل باردار تشکیل شده است که این گروه‌های باردار می‌توانند گروه‌های آنیونی یا کاتیونی باشند. گروه‌های آنیونی پیوند شده با رزین، برای جداسازی گروه‌های کاتیونی به کار می‌روند و بر همین اساس به آن‌ها تبادل گرهای تعویض کاتیونی (Cation exchange)، و این روش را کروماتوگرافی تعویض کاتیونی می‌گویند. نکات قابل توجه آنالیز کروماتوگرافی تبادل یونی شامل: (۱) نتایج آنالیز به تغییرات pH بسیار وابسته است، (۲) محدوده غلظتی در حد میلی‌گرم بر لیتر، (۳) فقط برهم کنش‌های یونی درگیر جداسازی هستند و بنابراین مزاحمت‌های ماتریسی نقش جدی در آنالیز ندارند، و (۴) آشکارسازهای محدودی در کروماتوگرافی یونی قابل استفاده هستند.

کروماتوگرافی یونی برای شناسایی و اندازه‌گیری کمی کاتیون‌ها و آنیون‌های معدنی در نمونه‌های آب بهترین روش جداسازی و اندازه‌گیری می‌باشد. از جمله کاتیون‌ها و آنیون‌های قابل اندازه‌گیری با سیستم IC عبارتند از :

کاتیونی : Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}

آنیونی : F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} , S_2^- , I^- , $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$, SCN^-

ب) تجزیه چندعنصری نمونه‌های آب با استفاده از روش ICP-OES

نمونه‌های آب صاف شده برای تجزیه شیمیایی چندعنصری در بطری‌های مخصوص جداگانه‌ای جمع‌آوری شده و برای رساندن pH آب تا کمتر از ۲، چند قطره اسید نیتریک به آن‌ها اضافه شد و پس از درج شماره نمونه بر روی آن‌ها به آزمایشگاه ارسال شدند. طیف‌سنجی پلاسمای جفت شده القایی-نشر نوری (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry: ICP-OES)، یکی از مهم‌ترین روش‌های دستگاهی آنالیز عنصری است. از این روش می‌توان برای اندازه‌گیری عناصر با حدود تشخیص در حد میلی گرم بر لیتر در نمونه‌های مختلفی مانند نمونه‌های سنگ، رسوب آبراهه‌ای، خاک، آب، فلزات، سرامیک‌ها و نمونه‌های آلی استفاده کرد. اساس این روش برانگیختگی الکترون‌های عناصر مختلف در محیطی به نام پلاسما و نشر نور بعد از حالت آسایش الکترونی است و به دلیل تطبیق‌پذیری و تکرارپذیری، می‌توان نتایجی با دقت و صحت بالا به دست آورد. یکی از مزایای مهم این روش تکرارپذیری بالا و نیز امکان اندازه‌گیری هم‌زمان چند عنصر با هم است. این روش تجزیه دستگاهی قابلیت شناسایی مقدار غلظت عناصر اصلی، فرعی، و پاره‌ای از عناصر کمیاب در محدوده وسیعی از غلظت با حد تشخیص میلی گرم بر لیتر و به طور هم‌زمان را دارد. در جدول (۲-۳) عناصر قابل اندازه‌گیری توسط روش ICP-OES به همراه واحد اندازه‌گیری و حد قابل ثبت پایین آن‌ها در نمونه‌های شورابه‌ای مورد مطالعه آورده شده است.

جدول ۳-۲- مشخصات دستگاه آنالیز، حد قابل ثبت دستگاه، واحد اندازه گیری غلظت عناصر برای نمونه‌های شورابه‌ای میادین نفتی مورد مطالعه به روش‌های ICP-OES و کروماتوگرافی تبادل یونی.

Element	Unit	DL	Method	Element	Unit	DL	Method
F ⁻	mg/L	0.1	Env-01	Mn	mg/L	0.1	Me-05-Water
Cl ⁻	mg/L	0.1	Env-01	Mo	mg/L	0.05	Me-05-Water
Br ⁻	mg/L	0.1	Env-01	Na	mg/L	0.1	Me-05-Water
I ⁻	mg/L	0.1	Env-02-Out	Ni	mg/L	0.05	Me-05-Water
Ag	mg/L	0.05	Me-05-Water	P	mg/L	0.05	Me-05-Water
Al	mg/L	0.1	Me-05-Water	Pb	mg/L	0.05	Me-05-Water
As	mg/L	0.05	Me-05-Water	Rb	mg/L	0.05	Me-05-Water
Ba	mg/L	0.05	Me-05-Water	S	mg/L	0.05	Me-05-Water
Be	mg/L	0.05	Me-05-Water	Sb	mg/L	0.05	Me-05-Water
Bi	mg/L	0.05	Me-05-Water	Sc	mg/L	0.05	Me-05-Water
Ca	mg/L	0.1	Me-05-Water	Si	mg/L	0.1	Me-05-Water
Cd	mg/L	0.05	Me-05-Water	Sn	mg/L	0.05	Me-05-Water
Ce	mg/L	0.05	Me-05-Water	Sr	mg/L	0.05	Me-05-Water
Co	mg/L	0.05	Me-05-Water	Th	mg/L	0.05	Me-05-Water
Cr	mg/L	0.05	Me-05-Water	Ti	mg/L	0.05	Me-05-Water
Cu	mg/L	0.05	Me-05-Water	U	mg/L	0.05	Me-05-Water
Fe	mg/L	0.1	Me-05-Water	V	mg/L	0.05	Me-05-Water
K	mg/L	0.1	Me-05-Water	W	mg/L	0.05	Me-05-Water
La	mg/L	0.05	Me-05-Water	Y	mg/L	0.05	Me-05-Water
Li	mg/L	0.05	Me-05-Water	Zn	mg/L	0.05	Me-05-Water
Mg	mg/L	0.1	Me-05-Water				

۳-۳-۳- اندازه‌گیری نسبت‌های ایزوتوپی نمونه‌های آب

تمامی نمونه‌های آب صاف شده در بطری‌های مخصوص به حجم ۸۰ میلی‌لیتر جمع‌آوری شده و پس از درج شماره بر روی نمونه‌ها به آزمایشگاه شرکت مصباح انرژی ارسال شدند. در این آزمایشگاه نمونه‌ها با استفاده از اسپکتروسکوپی لیزری برای اندازه‌گیری نسبت‌های ایزوتوپی اکسیژن و دوتریم تجزیه شده‌اند. این آنالیزها برای تعیین عناصر تشکیل دهنده نمونه‌ها در سطح ملکولی استفاده می‌شوند. این عمل توسط لیزر و به‌صورت اپتیکی انجام می‌شود. فرآیند کار به این صورت است که نمونه داخل دستگاه قرار داده شده و سپس در تاریکی مطلق در مقابل تابش نور لیزر قرار گرفته و سنجش طیف‌های حاصل از برخورد اندازه‌گیری شده و در نرم‌افزار نمایش داده می‌شود.

دستگاه آنالیز آب مایع ساخت شرکت Los Gatos Research بر پایه تکنولوژی Off-Axis Integrated OA-ICOS (Cavity Output Spectroscopy) عمل می‌کند که اساس کار آن بر جداسازی طیف‌های منعکس شده از آینه‌هایی با قدرت انعکاس بالا که درون حفراتی تعبیه شده است، می‌باشد. این دستگاه توانایی کار در دمای بین ۵ تا ۴۵ درجه سانتی‌گراد را دارا می‌باشد. این دستگاه قادر است که روزانه در مجموع ۱۰۸۰ تزریق (۱۸۰ نمونه) که شوری آن‌ها تا ۴۰ میلیونم میلی‌گرم بر لیتر (ppt) باشد را مورد آنالیز قرار دهد. استفاده از آینه‌هایی با چنین قابلیت، به طور مؤثری طول خط سیر پرتو نور را تا حدود ۳۰۰۰ متر گسترش می‌دهد که از ملزومات کار برای طیف‌نمایی لیزری می‌باشد. همچنین این خط سیر نوری طولانی ایجاد شده، سبب افزایش قدرت جذب می‌گردد (لیس و دیگران، ۲۰۰۷). اتم‌های که با فوتون‌های لیزر وارد برهم‌کنش می‌شوند یا فوتون‌ها را جذب و یا آن‌ها را پراکنده می‌کنند که بر اساس بسامد جذب و گسیل، فشار و دمای حفرات و طول خط سیر لیزر، اطلاعات ساختاری از اتم مورد مطالعه به‌دست می‌آید. این دستگاه در تعیین نسبت ایزوتوپی اکسیژن از دقت بالایی برخوردار می‌باشد.

فصل چهارم

تعیین مشاء و امکان سنجی عناصر با ارزش در شورابه های نفتی

مطالعات زیادی با هدف بررسی رفتار ژئوشیمیایی و ایزوتوپی آب‌های شور در میادین نفتی انجام شده است (e.g., Clayton et al., 1966; Chaudhuri, 1978; Chen et al., 2013). نتایج مطالعات نشان می‌دهد که ترکیب شیمیایی و ایزوتوپی آب‌های شور ممکن است اطلاعات مهمی را درباره منشأ، مسیرهای مهاجرت، واکنش‌های آب-سنگ، و امکان سنجی عناصر باارزش در شورابه‌ها فراهم سازند. چنین اطلاعاتی می‌تواند در تفسیر سنگ منشأ و جهت حرکت نفت مفید باشد. کیفیت یک مخزن، به‌ویژه مخزن کربناتی، به‌واسطه واکنش‌های آب-سنگ دچار تغییرات اساسی می‌شود، که منجر به انحلال و رسوب برخی از کانی‌ها می‌شود. در ضمن، تغییر مکانی ترکیبات شورابه‌ها در میدان‌های نفتی ممکن است اطلاعاتی را در باره‌ی ارتباط هیدرولیکی میان چاه‌های تولید در اختیار بگذارد، که گاهی دسترسی به این اطلاعات با استفاده از تکنیک‌های دیگر دشوار است (e.g., Ghauthuri et al., 1987; Birkle et al., 2009). در این مطالعه، برای بررسی منشأ شورابه‌ها و امکان سنجی عناصر باارزش در شورابه‌های میادین نفتی، ترکیبات شیمیایی و ایزوتوپی آب‌های شور اندازه‌گیری شده است. این فصل به ترتیب شامل بندهای زیر می‌باشد:

- بیان کلی مقادیر پارامترهایی از قبیل pH، TDS، EC، غلظت‌های کاتیون‌ها، آنیون‌ها، و مقادیر ایزوتوپ‌های پایدار δD و $\delta^{18}O$ در شورابه‌های نفتی میدان‌های مورد مطالعه آورده شده است.
- مقادیر pH، TDS، EC، غلظت‌های کاتیون‌ها و آنیون‌های عناصر مختلف بررسی شده است.
- به بررسی مقادیر ایزوتوپ‌های پایدار δD و $\delta^{18}O$ در شورابه‌های نفتی پرداخته شده است.
- مطالعه منشأ و تیپ شورابه‌های نفتی در میادین مورد مطالعه توصیف شده است.
- امکان سنجی عناصر باارزش در شورابه‌های نفتی بررسی شده است.

۴-۲- داده‌های ژئوشیمیایی شورابه‌های میدان نفتی

مقادیر پارامترهای pH، TDS، EC، و غلظت SiO₂ در ۱۰ نمونه آب شور از میدان‌های نفتی مورد مطالعه در

جدول (۴-۱) آورده شده است.

جدول ۴-۱. مقادیر برخی از پارامترها در نمونه‌های شورابه‌ای میدان نفتی مورد مطالعه.

Element Sample	Oilfield	pH	TDS (mg/l)	EC (μS/cm)	SiO ₂ (mg/l)
AZ1-01	میدان نفتی اهواز	6.45	179260	275784.60	6.61
AZ2-02	میدان نفتی اهواز	6.46	191580	294738.50	9.05
AZ3-03	میدان نفتی اهواز	6.35	210960	324553.80	8.15
AJ1-04	میدان نفتی آغاچاری	7.08	52500	80769.23	7.83
AJ2-05	میدان نفتی آغاچاری	7.21	146800	225846.20	9.97
MN1-06	میدان نفتی مارون	6.28	202060	310861.50	12.39
MN2-07	میدان نفتی مارون	7.10	6360	9784.62	5.03
MN3-08	میدان نفتی مارون	6.10	180600	277846.20	12.09
MS1-09	میدان نفتی لالی/زیلایی	6.47	8000	12307.69	2.95
MS2-10	میدان نفتی مسجدسلیمان	7.08	132420	203723.10	2.05
Average	-	6.66	131054	201621.50	7.61

همچنین در جدول (۲-۴) مقادیر غلظت آنیون‌ها و در جدول (۳-۴) مقادیر غلظت کاتیون‌ها در نمونه‌های آب شور میادین نفتی داده شده است. لازم به ذکر است که مقادیر غلظت عناصر نقره، آرسنیک، بریلیوم، بیسموت، کادمیم، سرب، کبالت، کروم، مس، لانتانیم، مولیبدن، نیکل، فسفر، سرب، روبیدیم، آنتیموان، اسکاندیم، قلع، توریم، تیتانیم، وانادیم، اورانیم، تنگستن، ایتیریم، و روی در همه نمونه‌ها از حد تشخیص روش آنالیز (۰/۰۵ میلی‌گرم بر لیتر) کمتر بوده و این عناصر از روند مطالعه حذف شده است.

جدول ۲-۴. مقادیر غلظت آنیون‌ها (میلی‌گرم بر لیتر mg/l) در شورابه‌های میادین نفتی مورد مطالعه با استفاده از روش کروماتوگرافی تبادل یونی.

Element Sample	Br	Cl	F	HCO ₃	I	SO ₄
D. L.	0.1	0.1	0.1	—	0.1	—
AZ1-01	485.1	102616	0.40	164.7	0.08	500.90
AZ2-02	667.6	145339	0.30	170.8	1.26	458.07
AZ3-03	716.3	146638	0.10	170.8	0.29	440.94
AJ1-04	131.1	30839	0.50	61.0	0.08	579.07
AJ2-05	375.5	97080	0.90	231.8	12.69	809.29
MN1-06	752.8	141928	0.30	140.3	1.69	384.18
MN2-07	71.2	5200	0.08	61.0	13.96	621.90
MN3-08	582.4	113290	0.50	244.0	2.11	475.20
MS1-09	34.7	7200	0.30	24.4	0.08	177.52
MS2-10	144.2	89056	0.08	170.8	0.08	793.22
Average	396.1	87918.6	0.35	143.9	3.23	524.01

جدول ۳-۴. مقادیر غلظت کاتیون‌ها (میلی‌گرم بر لیتر mg/l) در شورابه‌های میداین نفتی مورد مطالعه با استفاده از روش ICP-OES.

Element Sample	Al	Ba	Ca	Fe	K	Li	Mg	Mn	Na	Si	Sr
D. L.	0.1	0.05	0.1	0.1	0.1	0.05	0.1	0.1	0.1	0.1	0.05
AZ1-01	1.06	0.59	5955	5.76	602.6	10.35	805	0.40	27528	3.09	297.9
AZ2-02	1.03	0.71	8314	8.69	930.4	16.81	1053	0.51	40194	4.23	405.1
AZ3-03	1.29	1.16	9023	8.55	853.7	15.18	1195	0.49	40076	3.81	417.2
AJ1-04	0.92	0.24	1390	0.38	233.1	2.01	214	0.08	9141	3.66	71.2
AJ2-05	1.11	0.52	2843	0.78	346.8	7.09	581	0.08	27905	4.66	172.4
MN1-06	1.52	2.36	9320	13.29	874.2	13.91	1058	0.76	37013	5.79	593.5
MN2-07	1.20	0.13	471	1.50	27.9	0.27	59	0.08	1357	2.35	17.6
MN3-08	1.17	1.40	8554	12.11	877.9	12.29	1059	0.56	34450	5.65	507.7
MS1-09	0.89	0.21	461	2.16	45.3	0.22	73	0.08	1648	1.38	21.9
MS2-10	0.66	0.04	1559	0.08	223.8	4.97	807	0.08	27064	0.96	35.2
Average	1.08	0.74	4789	5.33	501.6	8.31	690	0.31	24637	3.56	254.0

مقادیر نسبت‌های ایزوتوپی پایدار δD و $\delta^{18}O$ در نمونه‌های شورابه‌ای میدان‌های نفتی مورد مطالعه با استفاده از روش اسپکتروسکوپی لیزری با دقت بالا (High-Precision Laser Spectroscopy) مدل LGR در شرکت مصباح انرژی آنالیز شده است، و نتایج در جدول (۴-۴) ارائه شده است. در این اندازه‌گیری‌ها، نمونه میانگین آب اقیانوس با مقدار D/H برابر با $52/80$ و $^{18}O/^{16}O$ برابر با $7/42$ به‌عنوان استاندارد به‌کار گرفته شده است.

جدول ۴-۴. مقادیر ایزوتوپ‌های پایدار δD و $\delta^{18}O$ (‰) در نمونه‌های شورابه‌ای میادین نفتی مورد مطالعه.

Sample code	Oilfield	D/H	$^{18}O/^{16}O$
AZ1-01	میدان نفتی اهواز	-15.40	2.51
AZ2-02	میدان نفتی اهواز	-11.30	5.90
AZ3-03	میدان نفتی اهواز	-11.10	4.91
AJ1-04	میدان نفتی آغاچاری	-20.70	-2.83
AJ2-05	میدان نفتی آغاچاری	-15.00	2.44
MN1-06	میدان نفتی مارون	-12.00	4.27
MN2-07	میدان نفتی مارون	-22.20	-4.18
MN3-08	میدان نفتی مارون	-13.60	3.36
MS1-09	میدان نفتی لالی/زیلایی	-24.4	-3.84
MS2-10	میدان نفتی مسجدسلیمان	-21.06	-2.91

۴-۳- بررسی خواص فیزیکوشیمیایی شورابه‌های نفتی

در این قسمت نمونه‌های شورابه‌ای میادین‌های نفتی مورد مطالعه، از نظر پارامترهای قابلیت هدایت الکتریکی میزان (pH)، و غلظت کاتیون‌ها و آنیون‌های عناصر اصلی و کمیاب مورد بررسی و تحلیل قرار می‌گیرند.

۴-۳-۱- مقدار EC

قابلیت هدایت الکتریکی (EC)، توانایی آب را برای عبور دادن جریان الکتریکی نشان می‌دهد. قابلیت هدایت الکتریکی آب به دلیل وجود مواد جامد معدنی محلول (یون‌ها) و درجه حرارت است. قابلیت هدایت یون‌ها به خاطر بارهای مثبت و منفی آن‌ها است. آب خالص هادی نیست، ولی با افزایش مقدار یون‌ها قابلیت هدایت آن بالا می‌رود. یون‌هایی از قبیل سدیم، کلر، نیترات، سولفات، فسفات، منیزیم، کلسیم، آهن، و آلومینیم در ترکیب آب سبب افزایش قابلیت هدایت آن می‌شود. بر عکس، کاهش مقدار یون‌ها در ترکیب آب سبب کاهش قابلیت هدایت

آن می‌شود. آب مقطر به دلیل مقدار قابلیت هدایت پایین آن به عنوان عایق عمل می‌کند، در مقابل آب دریا قابلیت هدایت بسیار بالایی دارد. مشابه یون‌ها، آب گرم‌تر رسانایی بیشتری دارد. به همین ترتیب، قابلیت هدایت در درجه حرارت ۲۵ درجه سانتی‌گراد گزارش می‌شود. مقدار EC آب خالص $55 \mu\text{S/cm}$ ، آب آشامیدنی $500 \mu\text{S/cm}$ -۱۰۰، آب دریا $5000 \mu\text{S/cm}$ ، و برای مثال میانگین EC در آب‌های شور میدان نفتی زوبایر (جنوب عراق) $351024 \mu\text{S/cm}$ (Awadh, 2018)، آب‌های شور میادین نفتی کویت $186000 \mu\text{S/cm}$ (AlAnezi et al., 2018) و آب‌های سازندی با درجه شوری بالا در حوضه‌های آتلانتیک جنوبی $211618 \mu\text{S/cm}$ است (Rebello et al., 2020). داده‌های موجود نشان می‌دهد که مقدار EC در شورابه‌های نفتی و آب‌های سازندی به مراتب بالاتر از آب دریا می‌شد (جدول ۴-۵، شکل ۴-۲). مقدار میانگین قابلیت هدایت الکتریک (EC)، TDS، pH، کلر و سولفات در شورابه‌های برخی از میادین نفتی دنیا، آب دریا معمولی و میدان‌های نفتی مورد مطالعه در فروافتادگی دزفول در جدول ۴-۴ آورده شده است.

جدول ۴-۵- میانگین EC، TDS، pH، Cl، و SO_4 در شورابه‌های برخی از میادین نفتی دنیا، آب دریا معمولی، آب خلیج فارس و میدان‌های نفتی مورد مطالعه.

میدان نفتی	TDS (mg/l)	EC ($\mu\text{S/cm}$)	pH	Cl^- (mg/l)	SO_4^{2-} (mg/l)	رفرنس
زوبایر (جنوب عراق)	۱۸۱۷۵۰	۳۵۱۰۲۴	۶/۰۵	۱۲۴۷۸۳	۴۴۹	Awadh, 2018
میادین نفتی کویت	۱۹۹۸۴۹	۱۸۶۰۰۰	۶/۱۵	۱۲۱۳۱۹	۴۰۸	AlAnezi et al., 2018
میادین نفتی قطر	۲۱۰۵۰۰	۲۸۰۶۶۷	۶/۰۲	۱۴۷۸۹۲	-	Ahan, 2014
مخزن میشریف (عراق)	۲۴۳۳۴۳	۳۲۴۴۵۷	۶/۰۰	۱۴۵۸۵۷	۵۹۵	Awadh et al., 2018
مخزن لوننان (شمال غرب چین)	۲۱۰۰۰۰	۲۸۰۰۰۰	۶/۴۴	۱۲۹۶۵۰	۳۵۰	Chen et al., 2013
واتنبرگ (آمریکا)	۱۸۲۸۵	۲۴۳۸۰	۵/۹۰	۱۰۷۹۹	۴	Li, 2013
آب دریا معمولی	۳۴۵۰۰	۵۰۰۰۰	۸/۱۷	۱۹۰۰۰	۲۷۰۰	Holmes, 2008
آب خلیج فارس	۴۱۸۹۹	۵۸۳۵۰	۸/۱۸	۲۲۱۸۵	۲۷۴۶	تنگستانی و همکاران، ۱۳۹۶
میانگین میدان نفتی اهواز	۱۹۳۹۳۳	۲۹۸۳۵۹	۶/۴۲	۱۳۱۵۳۱	۴۶۷	مطالعه حاضر
میانگین میدان نفتی آغاچاری	۹۹۶۵۰	۱۵۳۳۰۸	۷/۱۵	۶۳۹۶۰	۶۹۴	مطالعه حاضر

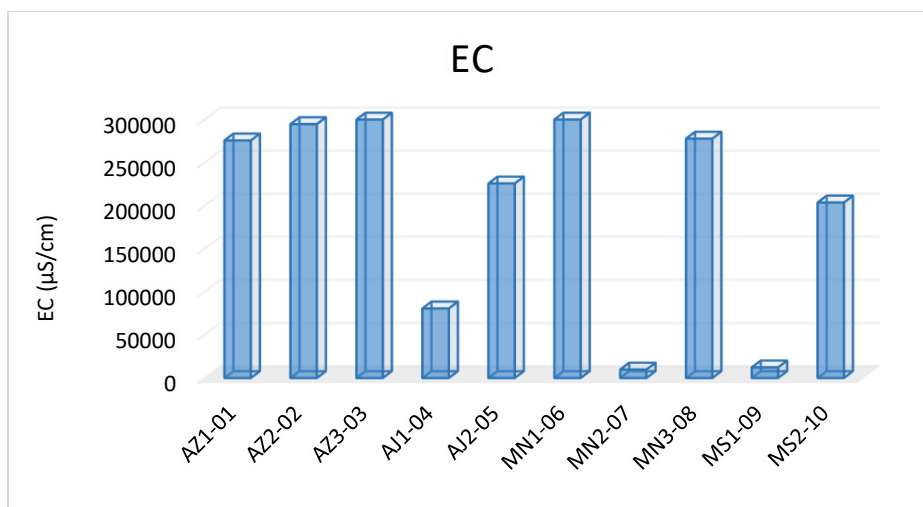
میانگین میدان نفتی مارون	۱۹۱۳۳۰	۲۹۴۳۵۴	۶/۴۹	۱۲۷۶۰۹	۴۹۴	مطالعه حاضر
میانگین میدان نفتی مسجدسلیمان	۱۳۲۴۲۰	۲۰۳۷۲۳	۶/۷۷	۸۹۰۵۶	۴۸۵	مطالعه حاضر
میدانین نفتی مورد مطالعه	۱۳۱۰۵۴	۲۰۱۶۲۱	۶/۶۶	۸۷۹۱۹	۵۲۴	مطالعه حاضر

در نمونه‌های شورابه‌ای از میدانین نفتی مورد مطالعه، مقدار EC از کمینه $9785 \mu\text{S}/\text{cm}$ در میدان نفتی مارون (MN2-07) تا بیشینه $324554 \mu\text{S}/\text{cm}$ در میدان نفتی اهواز (AZ3-03) تغییر می‌کند که متوسط آن $\mu\text{S}/\text{cm}$ ۲۰۱۶۲۱ است (شکل ۴-۱). دامنه EC در شورابه‌های میدان‌های نفتی مورد مطالعه قابل مقایسه با مقادیر EC از آب‌های شور میدان‌های نفتی از عراق، کویت، و حوضه آتلانتیک جنوبی است (AlAnezi et al., 2018; Awadh, 2018; Rebello et al., 2020). نمونه‌های مورد مطالعه بر اساس مقدار EC به سه گروه تقسیم می‌شوند:

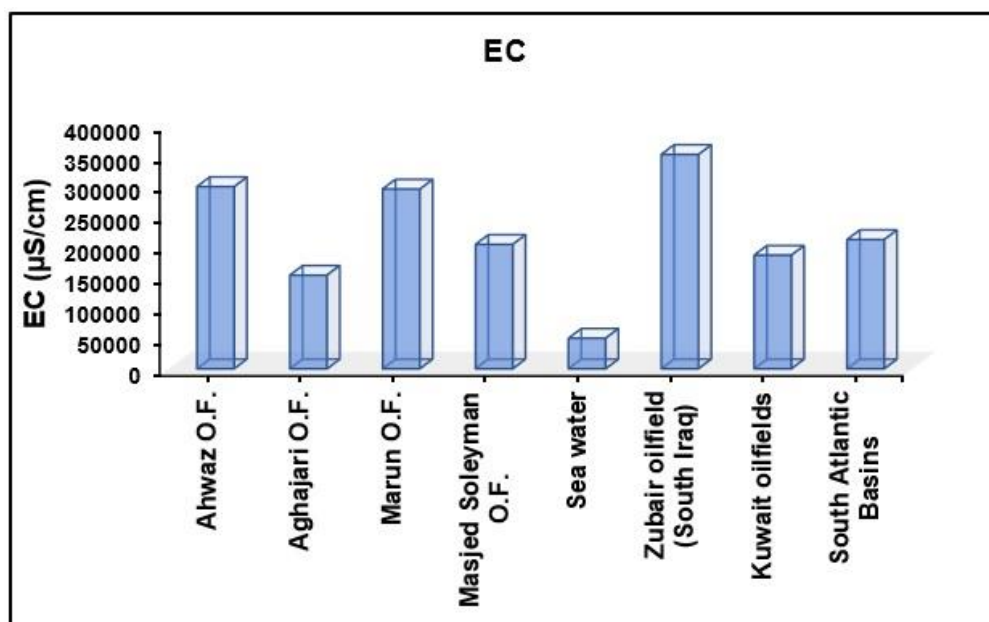
- گروه اول با مقدار EC کمتر از $10000 \mu\text{S}/\text{cm}$ ، که نمونه MN2-07 از میدان نفتی مارون با قابلیت هدایت ۹۷۸۵ در این گروه قرار دارد.

- گروه دوم با مقدار EC میان 10000 تا $100000 \mu\text{S}/\text{cm}$ ، که شامل نمونه‌های مربوط به میدان آغاچاری (AJ1-04) و میدانین لالی / زیلابی (MS1-09) است.

- گروه سوم با مقدار EC بیش از $100000 \mu\text{S}/\text{cm}$ ، که تعداد ۷ نمونه از میدان‌های نفتی اهواز (AZ1-01، AZ2-02 و AZ3-03)، آغاچاری (AJ2-05)، مارون (MN1-06 و MN3-08) و مسجدسلیمان (MS2-10) را شامل می‌شود.

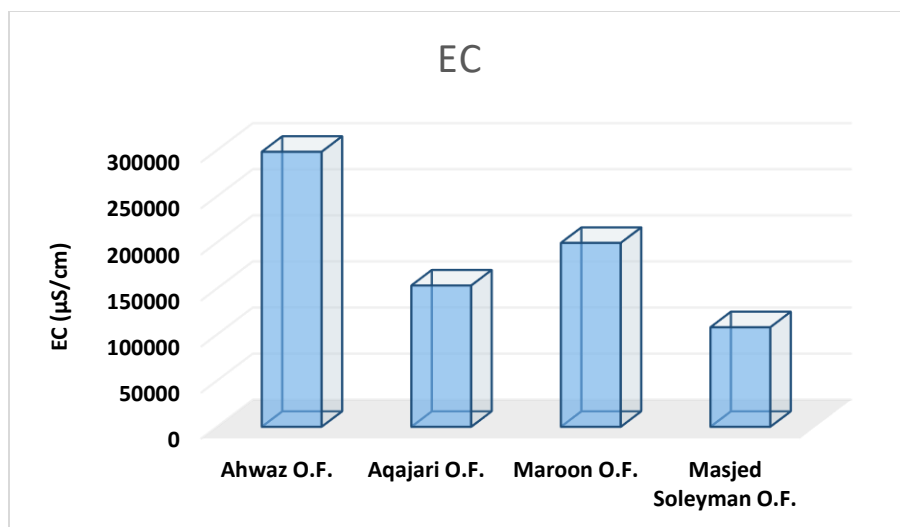


شکل ۴-۱- مقدار EC در نمونه‌های آب شور میادین نفتی مورد مطالعه (مقادیر بر حسب $\mu\text{S/cm}$).



شکل ۴-۲- مقایسه مقدار میانگین EC در نمونه‌های آب شور میادین نفتی مورد مطالعه در فروافتادگی دزفول با آب‌هایی از شورابه‌های نفتی عراق، کویت و حوضه‌های آتلانتیک جنوبی (مقادیر EC بر حسب $\mu\text{S/cm}$).

همچنین میانگین EC برای آب‌های شور هر میدان به صورت جداگانه در شکل (۴-۳) نمایش داده شده است، که در میدان نفتی اهواز بیشترین مقدار EC (۲۹۸۳۵۹)، و در میدان‌های نفتی مسجدسلیمان (لالی/ زیلائی و مسجدسلیمان) کمترین میزان EC (۱۰۸۰۱۵) مشاهده می‌شود.



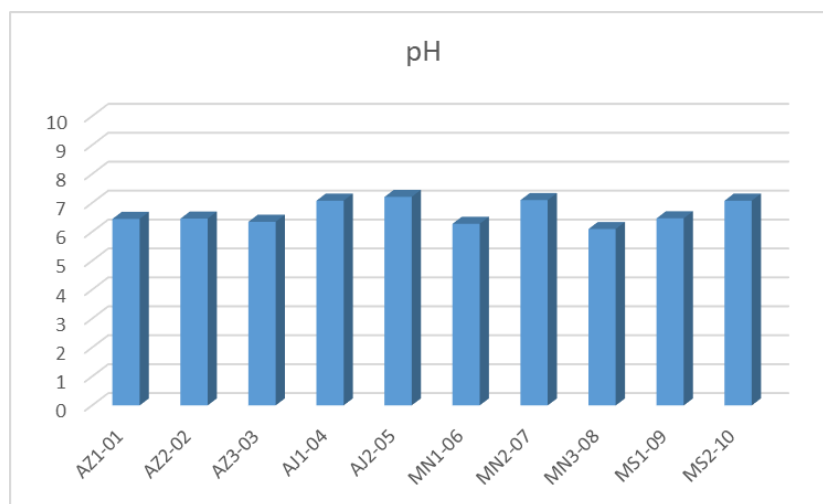
شکل ۴-۳- میانگین EC آب شور در میادین نفتی مورد مطالعه (مقادیر برحسب $\mu\text{S/cm}$).

۴-۳-۲- مقدار pH

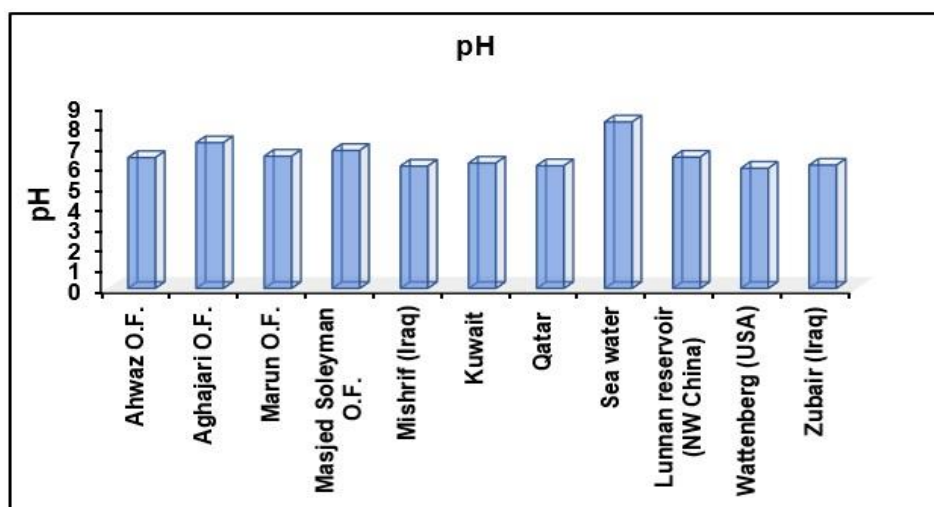
pH خاصیت اسیدی آب یا قلیایی بودن آن را نشان می‌دهد. در حالت کلی مقدار pH آب در بازه صفر تا ۱۴ متغیر بوده و هر چه این فاکتور از ۷ کمتر باشد، خاصیت اسیدی آب را افزایش داده و بیشتر بودن این مقدار از ۷ نشان دهنده قلیایی بودن آب خواهد بود. در طبیعت دامنه تغییرات pH اغلب بین ۴ تا ۹ است. آب‌هایی که در تماس با رسوبات غنی از مواد آلی و یا نهشته‌های سولفوری هستند دارای کمترین مقدار pH (کمتر از ۴)، و آب دریاچه‌های کویری و آب‌هایی که در تماس با سنگ‌های کربناتی هستند دارای بیشترین مقدار pH (بیشتر از ۷) می‌باشند. مقدار pH آب رودخانه‌های مناطق مرطوب بین ۵ تا ۶/۵، و مناطق خشک بین ۷ تا ۸ است. مقدار pH آب دریاها در بخش‌های سطحی آن بین ۸/۱ تا ۸/۳، و آب دریاچه‌های کویری به بیش از ۹ می‌رسد.

در نمونه‌های شورابه‌ای میدان‌های نفتی مورد مطالعه میزان pH از کمینه ۶/۱۰ در میدان مارون (MN3-08) تا بیشینه ۷/۲۱ در میدان نفتی آغاچاری (AJ2-05) تغییر می‌کند، که میانگین آن برای کل میادین مورد مطالعه ۶/۶۶ است. همان‌طور که از داده‌های موجود مشخص است تغییرات چندانی میان مقدار pH شورابه‌ها در میادین نفتی فروافتادگی دزفول وجود ندارد (جدول ۴-۱، شکل ۴-۴). بررسی مقدار pH در برخی از شورابه‌های میادین

نفتی دنیا نشان می‌دهد که میانگین pH در شورابه‌های میادین نفتی قطر ۶/۰۲ (Ahan, 2014)، میادین نفتی کویت ۶/۱۵ (AlAnezi et al., 2018)، مخزن میشریف در میدان‌های نفتی بصره (عراق) ۶ (Awadh et al., 2018)، میدان نفتی زوبایر (عراق) ۶/۰۵ (Awadh, 2018)، مخزن لوننان در حوضه تاریم (شمال غرب چین) ۶/۴۴ (Chen et al., 2013)، میدان نفتی واتنبرگ (آمریکا) ۵/۹ (Li, 2013)، و آب دریا ۸/۱۷ است. میانگین مقدار pH در شورابه‌های نفتی مورد مطالعه (۶/۶۶) مشابه شورابه‌های نفتی دنیا است و از میانگین pH آب دریاها (۸/۱۷) کمتر است (جدول ۴-۵، شکل ۴-۵).



شکل ۴-۴- مقدار pH در نمونه‌های شورابه‌ای از میدان‌های نفتی مورد مطالعه در ناحیه فروافتادگی دزفول.



شکل ۴-۵- مقایسه‌ی مقدار میانگین pH شورابه‌های میدان‌های نفتی مورد مطالعه با آب‌هایی از برخی میادین نفتی دنیا و آب دریا.

۴-۳-۳- مقدار کل مواد جامد محلول (TDS)

منظور از TDS کل مواد جامد محلول در آب یا غلظت املاح آب است که برابر مجموع غلظت همه یون‌های موجود در آب می‌باشد. مقادیر غلظت TDS بر حسب واحد میلی‌گرم بر لیتر (ppm) و یا میلی‌گرم بر لیتر (mg/l) گزارش می‌شود. در طبیعت آب‌ها بر پایه مقدار TDS آن‌ها طبقه‌بندی می‌شوند:

- آب آشامیدنی (Drinking water)، که دارای مقدار TDS کمتر از ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر (ppm) است.

- آب شیرین (Fresh water)، که دارای مقدار TDS کمتر از ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر (ppm) است.

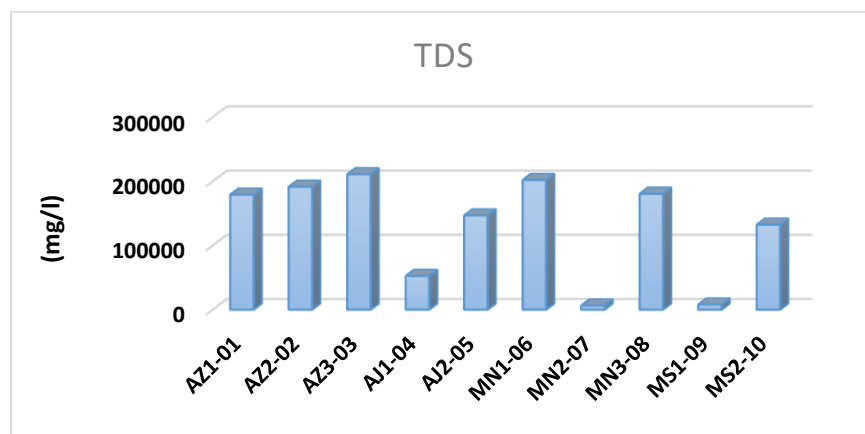
- آب‌های لب شور (Brackish water)، بین ۱۰۰۰ تا ۱۰۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر (ppm) است.

- آب‌های شور (Saline water)، که دارای غلظت بالای TDS بین ۱۰۰۰۰ تا ۱۰۰۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر (ppm) است.

- آب‌های خیلی شور (Hypersaline or brine water)، که مقدار غلظت TDS آن‌ها بیش از ۱۰۰۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر (ppm) است.

- آب دریا معمولی (Typical sea water)، که دارای مقدار TDS برابر با ۳۴۵۰۰ میلی گرم بر لیتر (ppm) است.

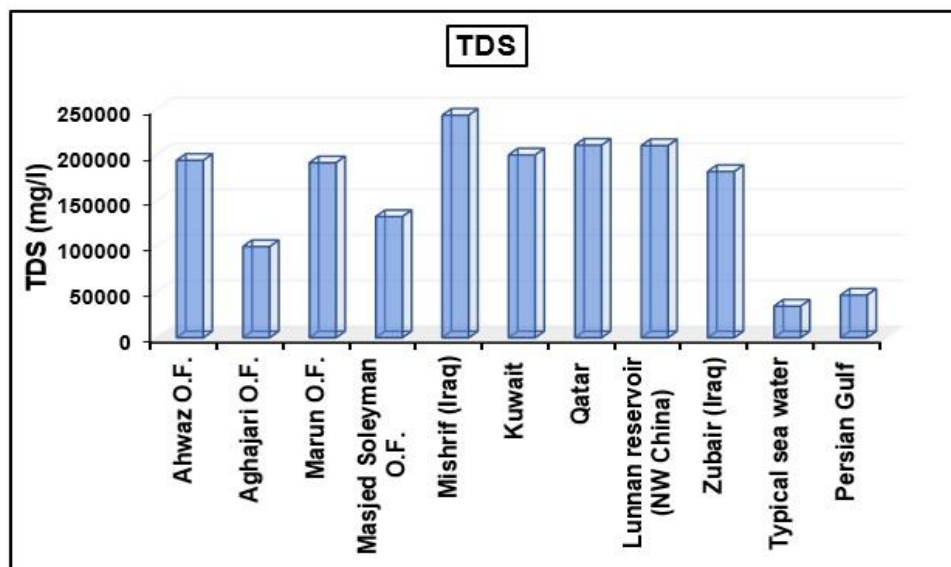
مقادیر غلظت TDS در شورابه‌های میدان‌های نفتی مورد مطالعه در فروافتادگی دزفول از کمینه ۶۳۶۰ میلی گرم بر لیتر در میدان مارون (MN2-07) تا بیشینه ۲۱۰۹۶۰ میلی گرم بر لیتر در میدان اهواز (AZ3-03) تغییر می‌کند و میانگین آن‌ها برای میدان‌های مورد مطالعه ۱۳۱۰۵۴ میلی گرم بر لیتر و همچنین میانگین برای میدان اهواز ۱۹۳۹۳۳، میدان آغاجاری ۹۹۶۵۰، میدان مارون ۱۹۱۳۳۰ و میدان نفتی مسجدسلیمان ۱۳۲۴۲۰ میلی گرم بر لیتر است. در شکل (۴-۶) مقادیر غلظت TDS در نمونه‌های میداین نفتی مورد مطالعه نشان داده شده است.



شکل ۴-۶- کل مواد جامد محلول (TDS) در نمونه‌های شورابه‌ای میدان‌های نفتی مورد مطالعه (واحد غلظت بر حسب میلی گرم بر لیتر).

بررسی مقدار TDS در برخی از شورابه‌های میداین نفتی دنیا نشان می‌دهد که میانگین TDS در شورابه‌های میداین نفتی قطر ۲۱۰۵۰۰ میلی گرم بر لیتر (Ahan, 2014)، میداین نفتی کویت ۱۹۹۸۴۹ میلی گرم بر لیتر (AlAnezi et al., 2018)، مخزن میشریف در میدان‌های نفتی بصره (عراق) ۲۴۳۳۴۳ میلی گرم بر لیتر (Awadh et al., 2018)، میدان نفتی زوبایر (عراق) ۱۸۱۷۵۰ میلی گرم بر لیتر (Awadh, 2018)، مخزن لوننان در حوضه تاریم (شمال غرب چین) ۲۱۰۰۰۰ میلی گرم بر لیتر (Chen et al., 2013)، آب خلیج فارس ۴۶۵۸۰ میلی گرم بر لیتر و آب دریا معمولی ۳۴۵۰۰ میلی گرم بر لیتر است (جدول ۴-۵). میانگین مقدار TDS در شورابه‌های نفتی

مورد مطالعه (۱۳۱۰۵۴) تا حدود زیادی مشابه برخی از شورابه‌های نفتی دنیا است و از میانگین TDS آب دریا معمولی (۳۴۵۰۰) و آب خلیج فارس (۴۶۵۸۰) بیشتر است (شکل ۴-۷).

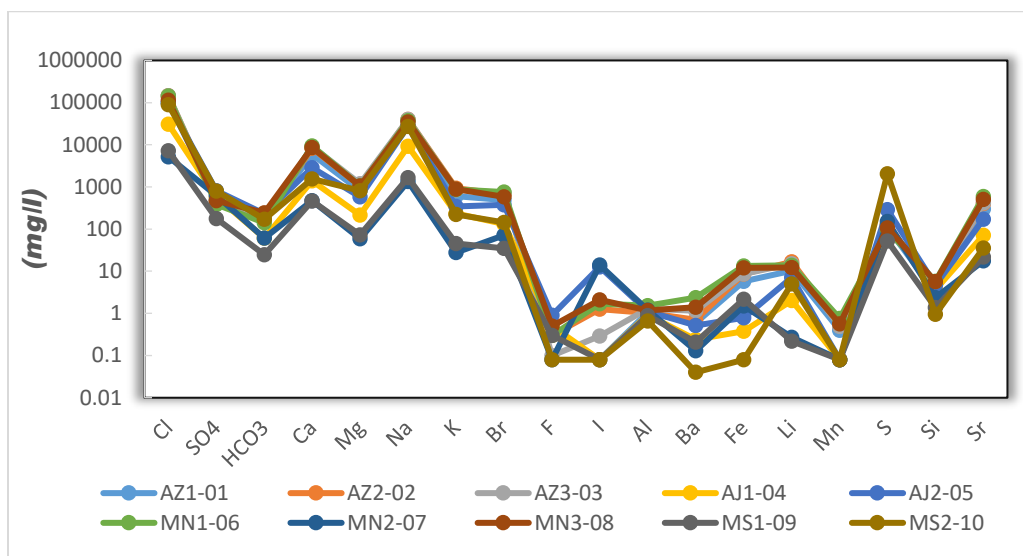


شکل ۴-۷- مقایسه میانگین TDS میادین نفتی مورد مطالعه با میدان‌های مختلف سایر کشورها و آب دریا معمولی و آب خلیج فارس (واحد غلظت بر حسب میلی گرم بر لیتر).

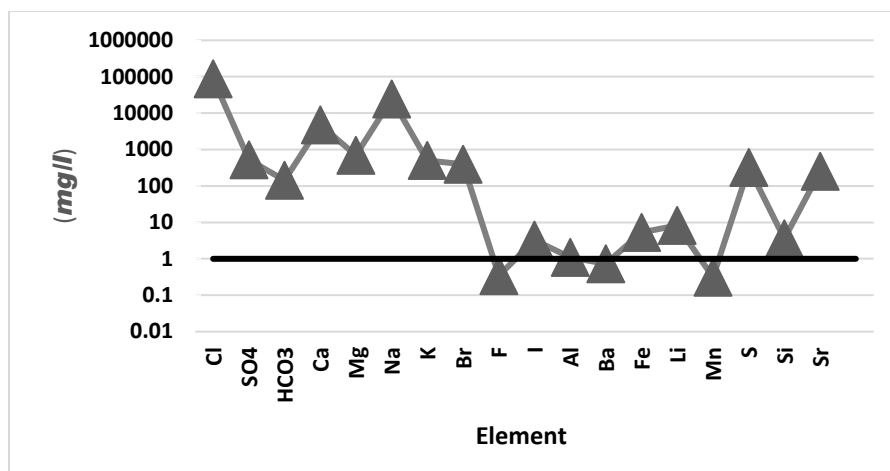
۴-۳-۴- مقدار کاتیون‌ها و آنیون‌های عناصر در شورابه‌های نفتی

در این قسمت، ابتدا غلظت عناصر مختلف در شورابه‌های نفتی بررسی می‌شود، سپس غلظت این عناصر با غلظت عناصر موجود در آب دریا مقایسه می‌شود. شورابه‌ها اغلب دارای موادی نظیر نمک‌های گوناگون کالر، سدیم و کلسیم، نفت محلول و غیر محلول، عناصر سنگین و سمی نظیر نیکل، کادمیم، وانادیم، سرب، لیتیم و استرانسیم و عناصر رادیواکتیو مانند اورانیوم و رادیم هستند (غضبان، ۱۳۹۲). غلظت عناصر موجود در نمونه‌های مورد مطالعه در شکل (۴-۸) و میانگین غلظت آن‌ها در شکل (۴-۹) نشان داده شده است. با توجه به شکل (۴-۸) عنصر Cl^- در همه‌ی نمونه‌ها از غلظت بالایی برخوردار است که دامنه تغییرات آن از ۵۲۰۰ تا ۱۴۶۶۳۸ میلی گرم بر لیتر است و میانگین آن ۸۷۹۱۹ میلی گرم بر لیتر است. نسبت متوسط غلظت Cl^- در شورابه‌های میادین مورد مطالعه به Cl^- آب دریا تقریباً ۴/۶۲ است. بعد از کالر عنصر Na^+ از غلظت بالایی برخوردار است که دامنه تغییرات آن از

۱۳۵۷ تا ۴۰۱۹۴ میلی گرم بر لیتر است و دارای میانگین ۲۴۶۳۸ میلی گرم بر لیتر می باشد. نسبت متوسط غلظت سدیم در نمونه ها به سدیم موجود در آب دریا حدود ۲/۳۴ است. کلسیم نیز در شورابه های نفتی غلظت بالایی دارد و از کمینه ۴۶۱ تا بیشینه ۹۳۲۰ تغییر می کند و میانگین آن ۴۷۸۹ میلی گرم بر لیتر است. نسبت متوسط غلظت آن در شورابه های میادین مورد مطالعه به کلسیم موجود در آب دریا برابر با ۱۱/۶۲ است. مقدار منیزیم موجود در شورابه های نفتی نیز حائز اهمیت می باشد که تغییرات دامنه آن از ۵۹ تا ۱۱۹۵ و میانگین ۶۹۰ میلی گرم بر لیتر است. نسبت متوسط غلظت Mg^{2+} در نمونه ها به Mg^{2+} آب دریا تقریباً ۰/۵۳ می باشد (شکل های ۴-۸ و ۹-۴).



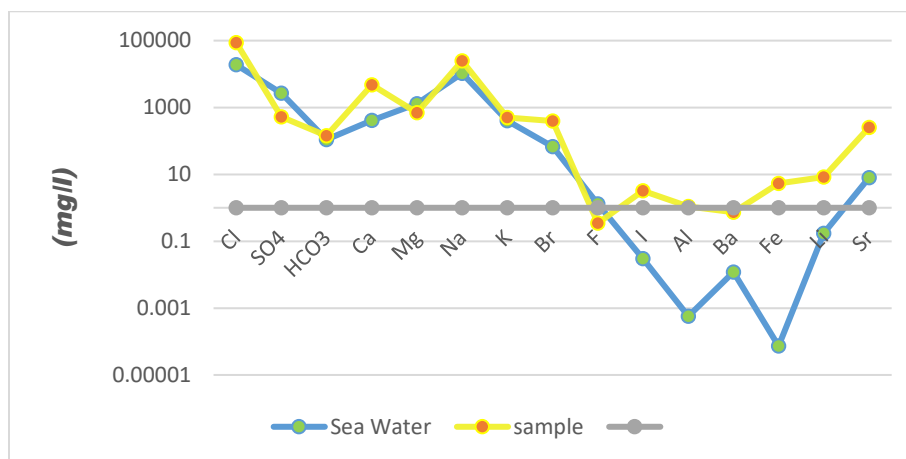
شکل ۴-۸- مقادیر غلظت عناصر مختلف در نمونه های شورابه ای میدان های نفتی مورد مطالعه.



شکل ۴-۹- میانگین غلظت عناصر مختلف در نمونه‌های شورابه‌ای میدان های نفتی مورد مطالعه.

دامنه‌ی تغییرات غلظت برای عنصر Br^- از ۳۵ تا ۷۵۳ میلی گرم بر لیتر است که میانگین آن ۳۹۶ میلی گرم بر لیتر می باشد. نسبت متوسط غلظت برم موجود در نمونه‌ها به برم آب دریا برابر با ۵/۹۱ است. پتاسیم نیز دارای دامنه‌ی تغییرات غلظت از ۲۸ تا ۹۳۰ میلی گرم بر لیتر است که میانگین غلظت آن ۵۰۲ میلی گرم بر لیتر در شورابه‌های نفتی مورد مطالعه می باشد. نسبت میانگین غلظت K^+ شورابه‌های میادین نفتی مورد مطالعه به K^+ آب دریا حدود ۱/۲۵ است. مقادیر غلظت ید (I^-) در شورابه‌های نفتی از کمینه ۰/۰۸ تا بیشینه ۱۴ میلی گرم بر لیتر تغییر می کند و میانگین آن ۳/۲۳ میلی گرم بر لیتر است. نسبت متوسط غلظت آن در شورابه‌های میادین مورد مطالعه به متوسط ید آب دریا برابر با ۱۰۸ است. عناصر لیتیم و استرانسیم که از اهمیت خیلی بالایی برای استحصال از شورابه‌های نفتی برخوردار می باشند، در نمونه‌های مورد مطالعه به ترتیب دارای میانگین ۸/۳۱ میلی گرم بر لیتر برای لیتیم و ۲۵۴ میلی گرم بر لیتر برای استرانسیم هستند. دامنه‌ی تغییرات غلظت لیتیم از ۰/۲۲ تا ۱۷ میلی گرم بر لیتر، و دامنه‌ی تغییرات استرانسیم از ۱۷ تا ۵۹۴ میلی گرم بر لیتر می باشد. نسبت متوسط غلظت Li^+ موجود در شورابه‌های نفتی مورد مطالعه به لیتیم آب دریا تقریباً ۴۸/۸۸ و این نسبت برای استرانسیم برابر با ۳۲/۱۴ است. مقادیر غلظت آهن در شورابه‌های نفتی از کمینه ۰/۰۸ تا بیشینه ۱۳/۲۹ میلی گرم بر لیتر تغییر می کند و میانگین آن ۵/۳۳ میلی گرم بر لیتر است (شکل‌های ۴-۸ و ۴-۹). نسبت متوسط غلظت آن در

شورابه‌های میادین مورد مطالعه به متوسط آهن آب دریا برابر با ۳۸۰۷۱ است. میانگین غلظت عناصر موجود در نمونه‌های شورابه‌ای میادین‌های نفتی مورد مطالعه با متوسط غلظت عناصر در آب دریا (Holmes-Fairley, 2005) در شکل (۴-۱۰) مقایسه شده است. در جدول (۴-۶) نسبت میانگین غلظت عناصر موجود در شورابه‌های میادین نفتی مورد مطالعه به مقدار متوسط عناصر آب دریا آورده شده است.



شکل ۴-۱۰- مقایسه میانگین عناصر در شورابه‌های میادین نفتی مورد مطالعه و متوسط عناصر در آب دریا.

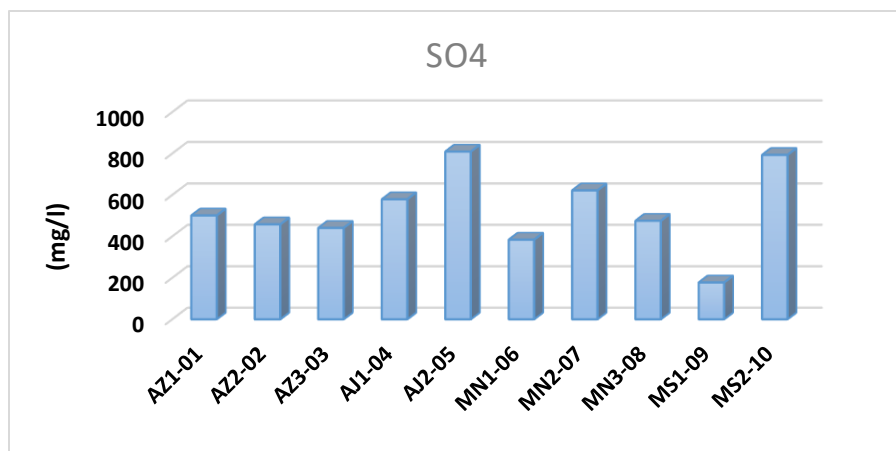
جدول ۴-۶- نسبت متوسط غلظت عناصر در شورابه‌های میادین نفتی مورد مطالعه به متوسط غلظت عناصر در آب دریا.

عنصر	نسبت	عنصر	نسبت	عنصر	نسبت
Cl	4.63	Na	2.34	Al	1904
SO4	0.19	K	1.26	Ba	61.33
HCO3	1.30	Br	5.91	Fe	73014
Ca	11.62	F	0.26	Li	48.88
Mg	0.54	I	107.73	Sr	32.15

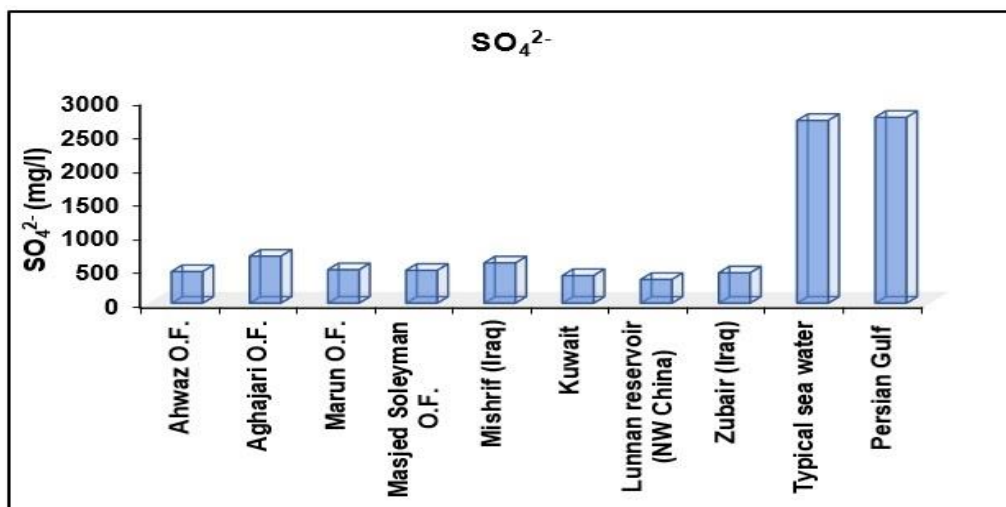
در ادامه، تغییرات مقادیر غلظت کلرید و سولفات در نمونه‌های شورابه‌ای میادین نفتی مورد مطالعه توصیف می‌شود و برای عناصر دیگر با نمایش تغییرات و میانگین غلظت به صورت‌های نمودارهای ستونی اکتفا شده است.

۴-۳-۱- مقدار سولفات (SO_4^{2-})

آب‌های مرتبط با نفت حاوی غلظت قابل توجهی از سولفید هیدروژن می‌باشند. آگاهی از میزان سولفید محلول موجود، برای مطالعات مربوط به خوردگی و سازگاری آب لازم است (Watkins, 1954). در شکل (۴-۱۱) میزان سولفات در نمونه‌های میداین نفتی مورد مطالعه نشان داده شده است. بر پایه داده‌های جدول (۴-۱) دامنه تغییرات برای SO_4^{2-} بین ۱۷۷ تا ۸۰۹ میلی گرم بر لیتر است که کمترین مقدار مربوط به میدان نفتی لالی/زیلایی (MS1-09) و بیشترین مقدار مربوط به میدان نفتی آغاچاری (AJ2-05) است. میانگین سولفات در نمونه‌های مورد مطالعه ۵۲۴ میلی گرم بر لیتر می‌باشد. مقایسه مقادیر غلظت آنیون سولفات در نمونه‌های مورد مطالعه با میانگین مقدار سولفات آب دریا معمولی، آب خلیج فارس و شورابه‌های برخی از میدان‌های نفتی دنیا نشان می‌دهد که میانگین سولفات نمونه‌ها (۵۲۴) کمتر از سولفات آب دریا (۲۷۰۰)، و کمتر از سولفات آب خلیج فارس (۲۷۴۶)، و مشابه شورابه‌های میداین نفتی دنیا است (جدول ۴-۵، شکل ۴-۱۲).



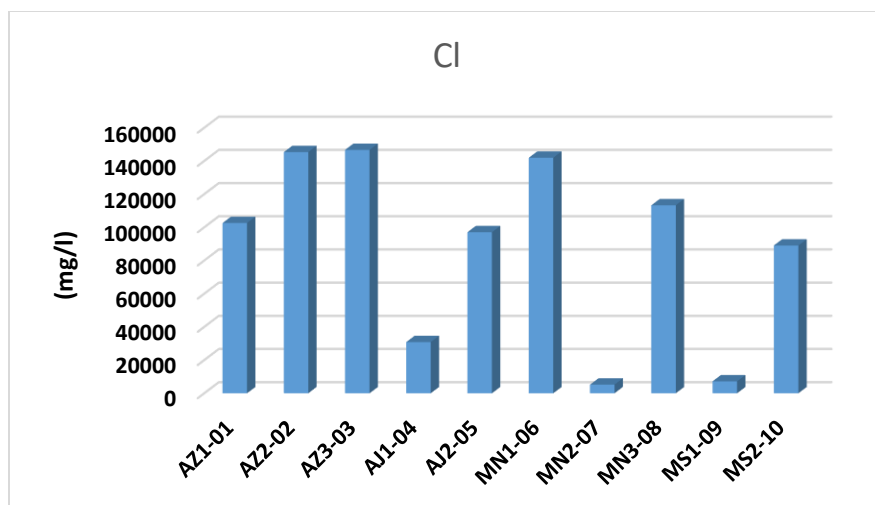
شکل ۴-۱۱- مقایسه غلظت آنیون سولفات در نمونه‌های شورابه‌ای میدان‌های نفتی مورد مطالعه (واحد غلظت بر حسب میلی گرم بر لیتر).



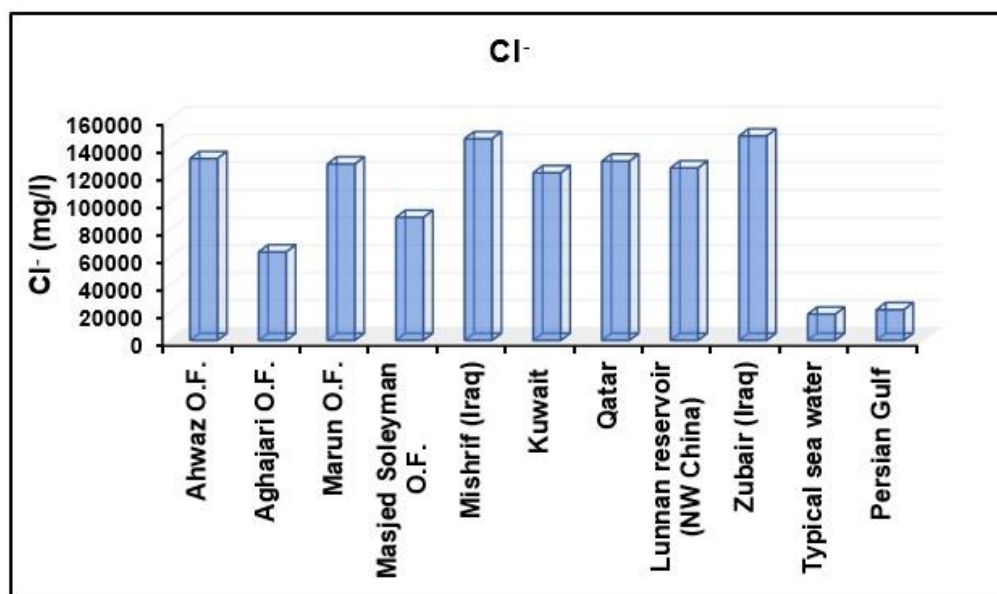
شکل ۴-۱۲- مقایسه میانگین سولفات در نمونه‌های شورابه‌ای میادین نفتی مورد مطالعه با میانگین سولفات آب دریا معمولی، آب خلیج فارس و با شورابه‌های برخی از میادین نفتی دنیا (واحد غلظت میلی گرم بر لیتر).

۴-۳-۲- مقدار کلراید (Cl⁻)

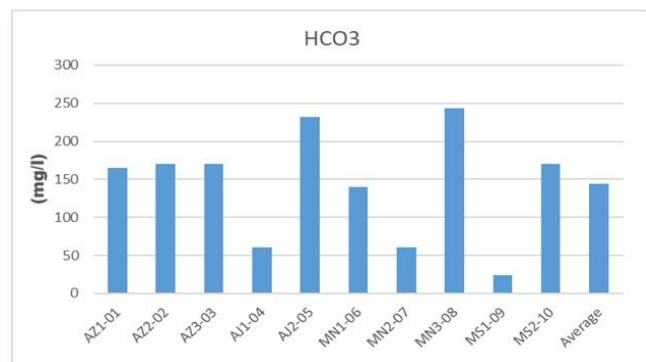
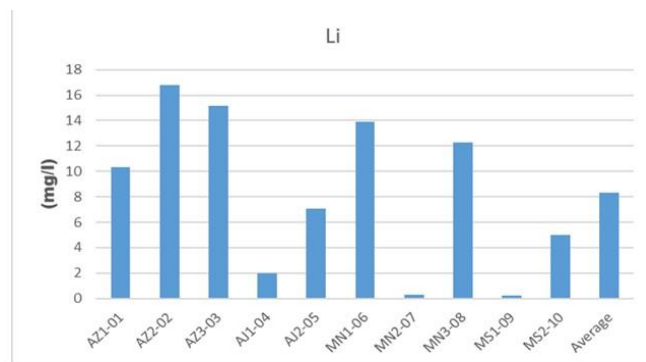
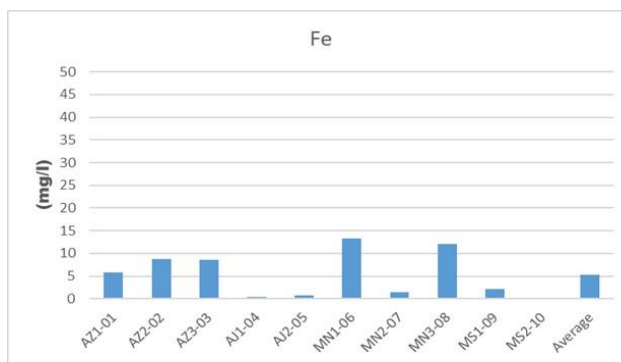
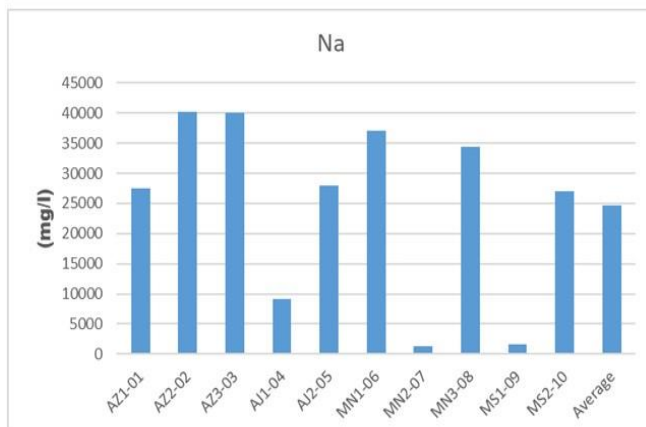
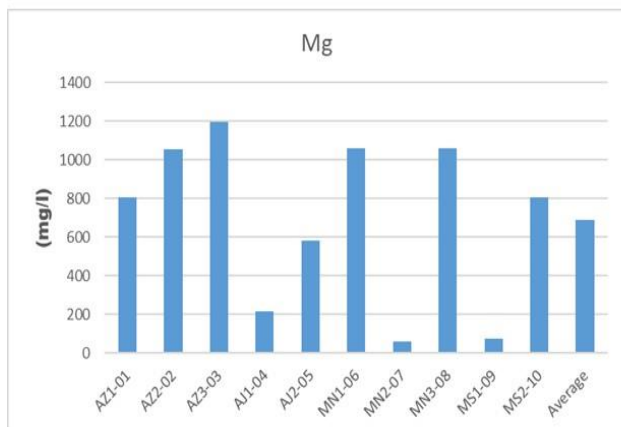
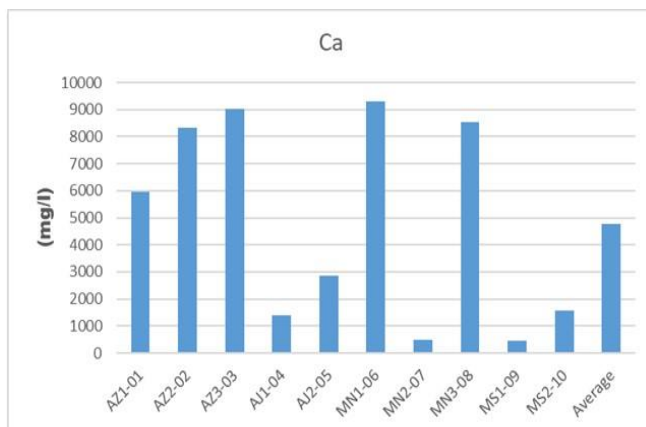
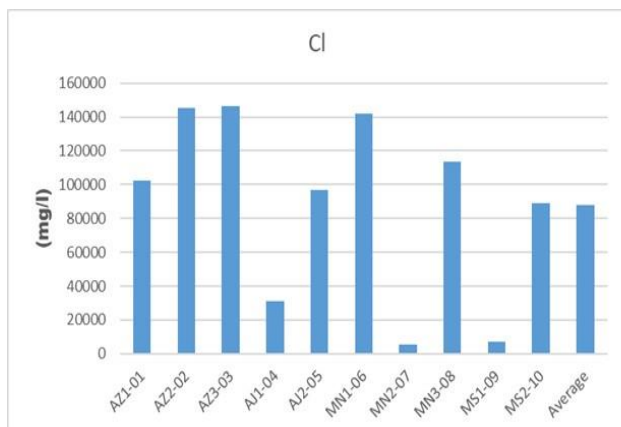
مقدار غلظت کلر در شورابه‌های میادین نفتی مورد مطالعه از ۵۲۰۰ تا ۱۴۶۶۳۸ میلی گرم بر لیتر تغییر می‌کند، و میانگین آن ۸۷۹۱۹ میلی گرم بر لیتر است. مقدار کمینه کلر به نمونه میدان نفتی مارون (MN2-07) و بیشینه آن به نمونه میدان نفتی اهواز (AZ3-03) مربوط می‌شود (جدول ۴-۱، شکل ۴-۱۳). مقایسه مقادیر غلظت آنیون کلرید در نمونه‌های مورد مطالعه با میانگین مقدار کلرید آب دریا، آب خلیج فارس و شورابه‌های برخی از میدان‌های نفتی دنیا نشان می‌دهد که میانگین کلرید نمونه‌ها (۸۷۹۱۹) خیلی بیشتر از کلرید آب دریا معمولی (۱۹۰۰۰) و آب خلیج فارس (۲۲۱۸۵)، و با کمی اختلاف مشابه شورابه‌های میادین نفتی دنیا است (جدول ۴-۵، شکل ۴-۱۴).

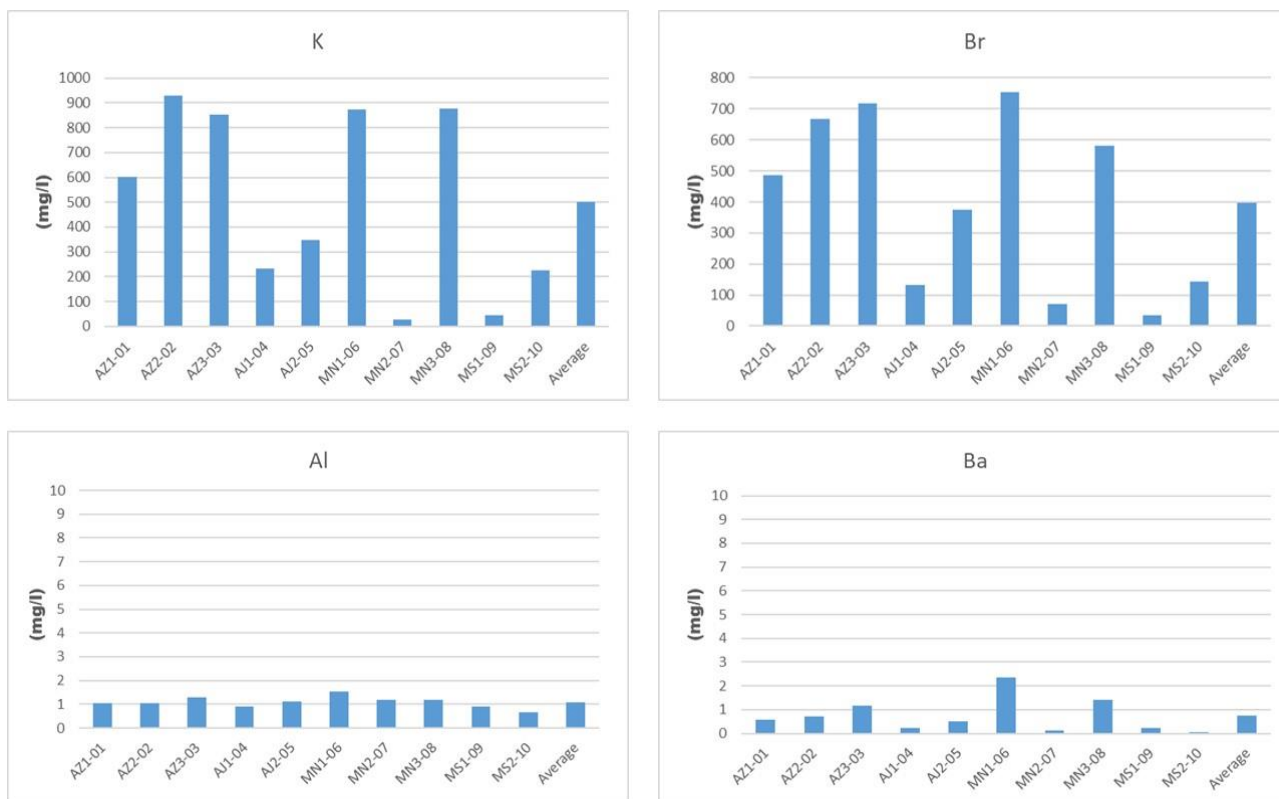


شکل ۴-۱۳- مقایسه مقادیر کلرید در نمونه‌های آب شور میادین نفتی مورد مطالعه (غلظت بر حسب میلی گرم بر لیتر).



شکل ۴-۱۴- مقایسه میانگین کلرید در نمونه‌های شورابه‌ای میادین نفتی مورد مطالعه با میانگین کلرید آب دریا، آب خلیج فارس و با شورابه‌های برخی از میادین نفتی دنیا (واحد غلظت میلی گرم بر لیتر).





شکل‌های ۴-۱۵- تغییرات و میانگین غلظت عناصر مختلف در نمونه‌های شورابه‌ای میداین نفتی مورد مطالعه.

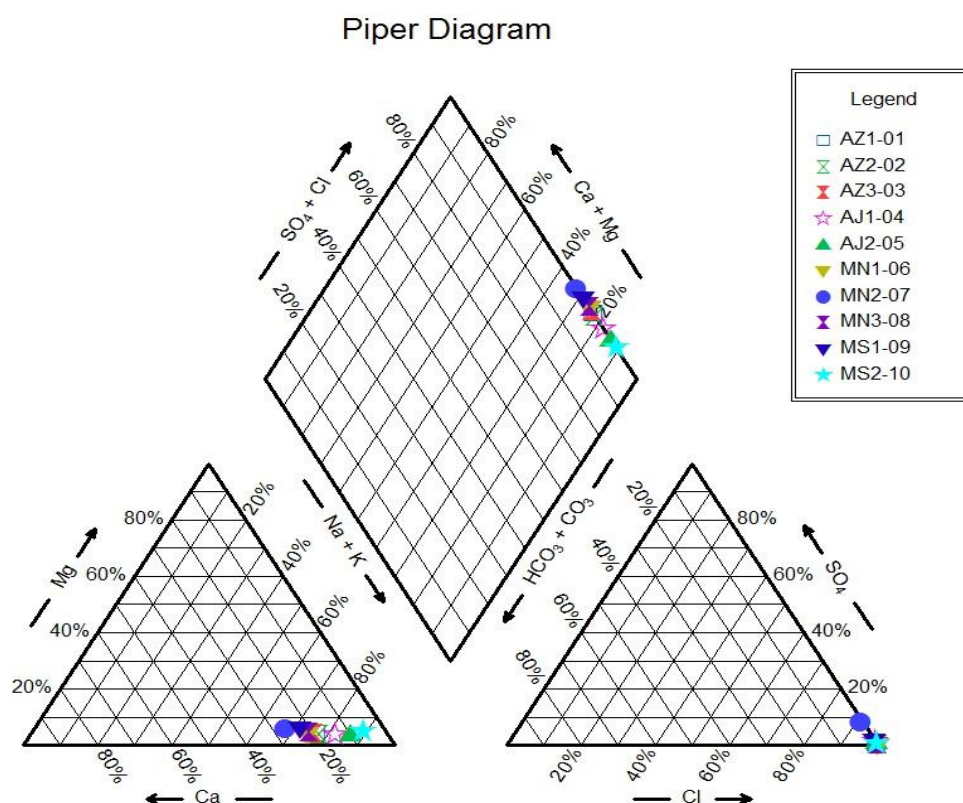
۴-۴- بررسی تیپ آب شورابه‌های مورد مطالعه :

۴-۴-۱- نمودار پایپر (Piper) :

یکی از روش‌های متداول در تعیین تیپ (رخساره هیدروشیمی) آب، استفاده از نمودار پایپر می‌باشد. نمودارهای پایپر بیشتر جهت تعیین نوع آب‌ها، رخساره‌های هیدروشیمیایی و مسیرهای تکامل ژئوشیمیایی در آبخوان‌ها تهیه می‌شوند. همچنین این نمودارها برای تعیین فرآیندهای انحلال یا رسوب‌گذاری، اختلاط بین دو نمونه آب و یا تبادل یونی نیز قابلیت تحلیل دارد (Freeze and Cherry, 1997).

در نمودار پایپر، آنیون‌ها و کاتیون‌های اصلی در دو مثلث مجاور هم ترسیم می‌شوند و ترکیب شیمیایی هر نوع آب براساس درصد کاتیون‌ها و آنیون‌ها بر روی آن، در لوزی وسط به صورت یک نقطه رسم می‌شود. در این

طبقه‌بندی، آب‌ها براساس کاتیون‌ها به سه رخساره منیزیک، کلسیک و سدیک و نیز بر پایه آنیون‌ها به سه تیپ بی‌کربناته، سولفات و کلروره تقسیم بندی می‌شوند. با توجه به شکل (۴-۱۶) نمونه‌ها نزدیک به هم و نزدیک رأس کلراید و سدیم قرار گرفته‌اند. در مثلث کاتیونی، نمونه‌ها کمی به سمت راس کلسیم نیز انحراف یافته‌اند. در لوزی پایپر، نمونه‌ها در سمت راست و قسمت شورابه‌ها قرار گرفته‌اند. نمونه‌های مربوط به میادین نفتی مورد مطالعه جزء آب‌های شور (شورابه‌ها) قرار می‌گیرد و تیپ این شورابه‌های نفتی از نوع کلروره-سدیک (Cl-Na) تا کلروره-سدیک-کلسیک می‌باشد.



شکل ۴-۱۶ نمودار پایپر برای تعیین تیپ آب میادین نفتی، که تیپ شورابه‌های نفتی مورد مطالعه از نوع کلروره-سدیک (Cl-Na) تا کلروره-سدیک-کلسیک است.

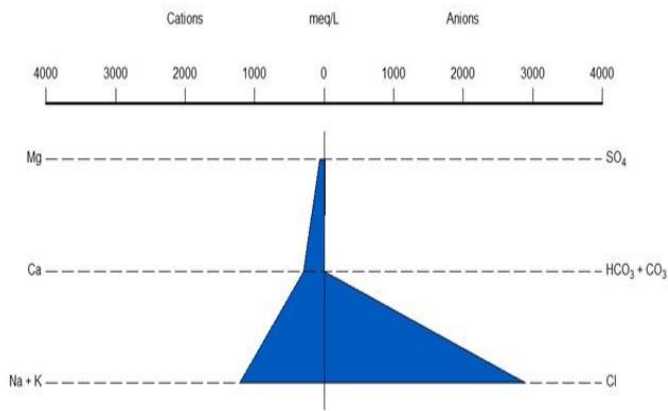
۴-۴-۲- نمودار استیف :

از این نمودار جهت ارزیابی تغییرات کیفی آب در یک مکان و در یک دوره و بررسی و مقایسه منشاء آن‌ها استفاده می‌شود (Arvidson 2006). این نمودار همچنین جهت تشخیص سنگ منشاءهای مختلف، بیان تفاوت‌های موجود در رخساره‌های هیدروشیمیایی و غلظت کل جامدات محلول در آب نیز مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این نمودار، هر نمونه آب به صورت جداگانه بررسی می‌شود. تغییرات موجود در دیاگرام‌های استیف برای بررسی تغییرات احتمالی در ترکیب شورابه‌ها استفاده می‌شوند. آب‌های با منشاء یکسان دارای روند یکسان در این دیاگرام هستند.

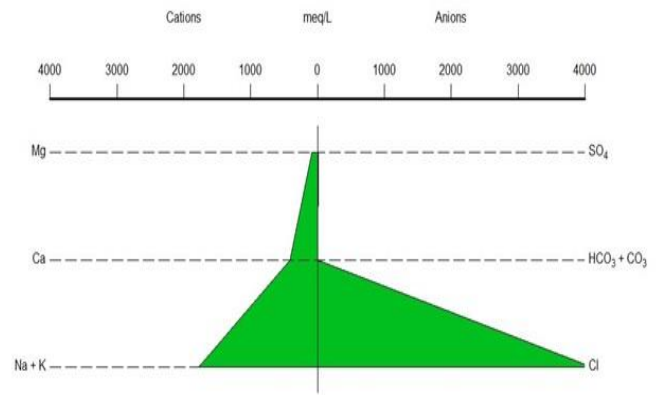
نمودار استیف از ۴ محور افقی موازی تشکیل شده که یک محور عمودی با ارزش صفر آن‌ها را قطع می‌کند. مقادیر هر کدام از آنیون‌ها و کاتیون‌های اصلی بر حسب میلی اکوی والان بر لیتر بر روی یکی از محورهای افقی نمایش داده می‌شود و سطح این نمودارها نیز نماینده مقدار کل مواد جامد محلول TDS می‌باشد (Hounslow, 1995). بدین طریق این نمودار امکان مقایسه کل آنیون‌ها و کاتیون‌ها را نیز فراهم می‌کند. هر چه مساحت شکل به دست آمده بیشتر باشد، غلظت املاح موجود در آب نیز بیشتر خواهد بود (Hounslow, 1995).

با توجه به نمودارهای استیف و پایپر تیپ نمونه‌های آب میادین نفتی مورد مطالعه از نوع کلروره-سدیک تا حدودی کلروره-سدیک-کلسیک است. در نمودارهای استیف، نمودارهایی که شکل آن‌ها شبیه هم هستند، منشاء مشابه دارند. میزان کلر و سدیم در نمونه‌ها بالا است و کلسیم از درصد کمتری نسبت به سدیم برخوردار است. در نمونه‌ها سولفات و بی‌کربنات وجود دارد ولی مقدار آن بسیار کم می‌باشد که در نمودارهای استیف این مقدار نزدیک به صفر مشاهده می‌شود. در نمونه‌های MS1-09، AJ1-04 و MN2-07 میزان کلرید خیلی پایین تر از سایر نمونه‌ها است (شکل‌های ۴-۱۷).

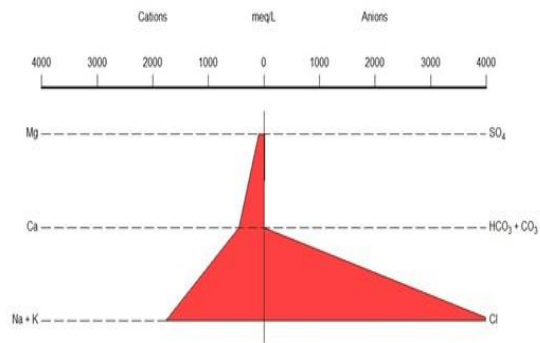
AZ1-01



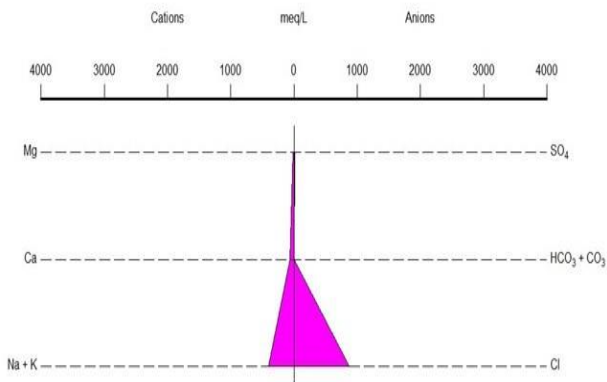
AZ2-02



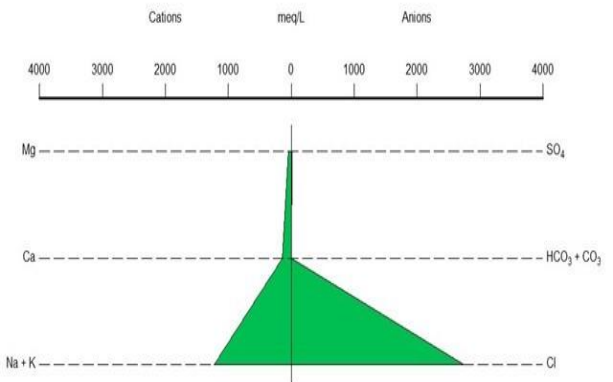
AZ3-03



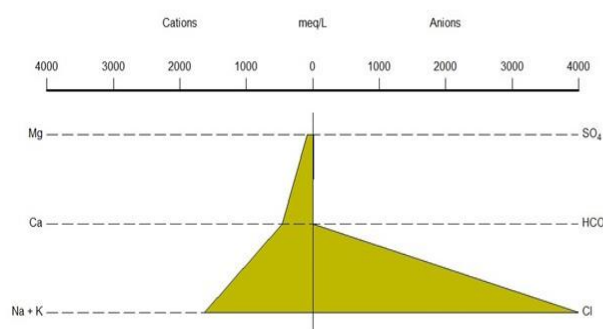
AJ1-04



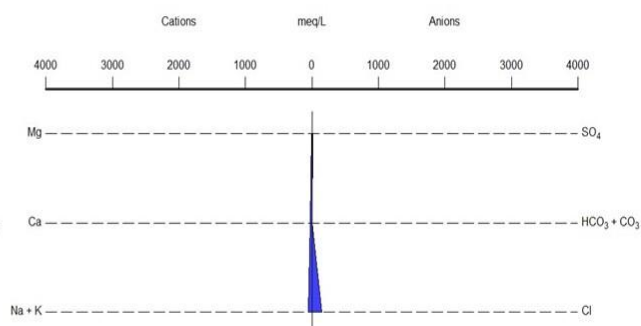
AJ2-05



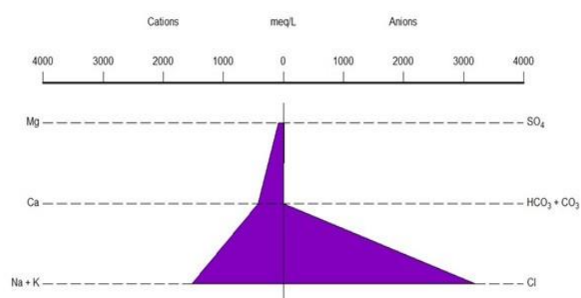
MN1-06



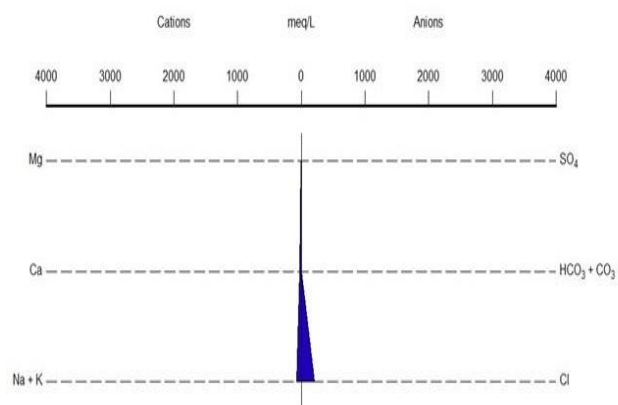
MN2-07



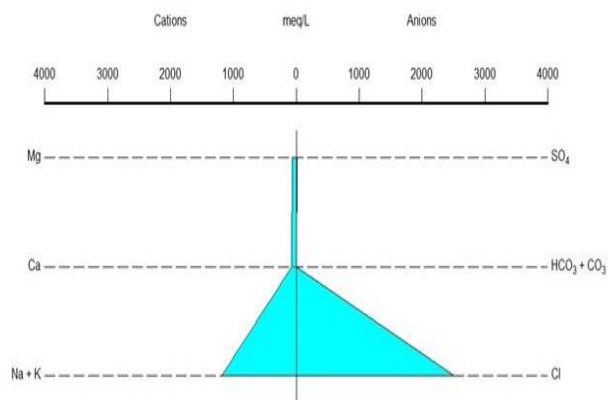
MN3-08



MS1-09



MS2-10



شکل ۴-۱۷ نمودارهای استیف برای تعیین تیپ آب میادین نفتی، نشان می‌دهد که تیپ شورابه‌های نفتی مورد مطالعه از نوع کلروره- سدیک تا حدودی کلروره- سدیک- کلسیک است

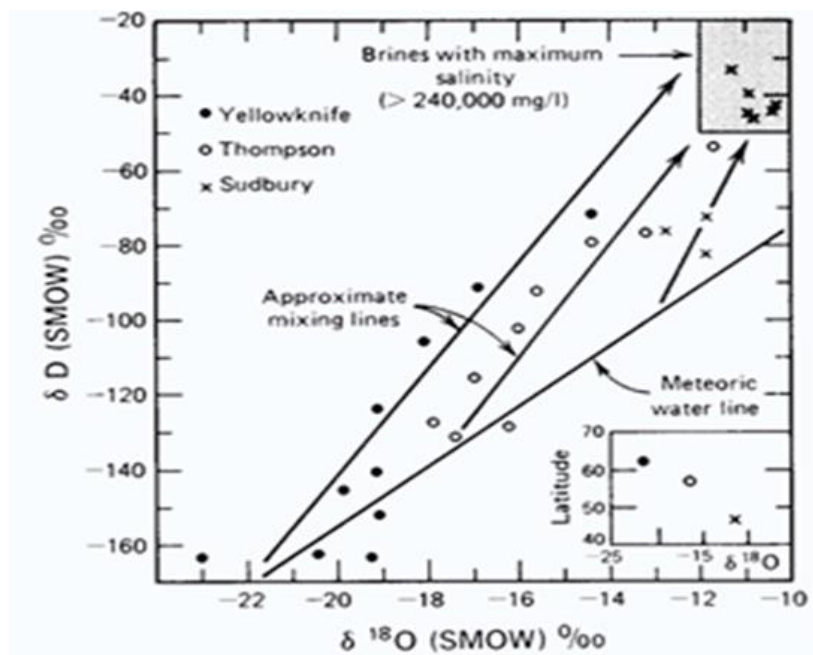
۴-۵- کاربرد داده‌های ژئوشیمیایی و ایزوتوپی در تعیین منشأ شورابه‌ها

محققین مختلفی از ژئوشیمی عناصر موجود در شورابه‌ها برای تعیین منشأ استفاده نموده‌اند (e.g., Carpenter, 1978; McCaffrey et al., 1987; Logan and Nicholson, 1998; Snyder et al., 2003). منشأ آب‌های شور درون سازندی عموماً به عنوان آب دریای به دام افتاده در حفرات و خلل و فرج رسوبات در نظر گرفته می‌شوند، زیرا بیشتر رسوبات در محیط دریایی نهشته می‌شوند (Demir and Syler, 1999).

ایزوتوپ‌های پایدار $\delta^{18}\text{O}$ و $\delta^2\text{H}$ به عنوان ردیاب‌های طبیعی واقع در مولکول‌های آب بوده که تغییرات چرخه‌ی آب را با دقت بالایی از ابتدا تا انتهای چرخه در خود ثبت می‌نمایند. زمانی که آب دست‌خوش تغییر فاز و اختلاط در چرخه می‌شود، نسبت ایزوتوپی نیز تغییر می‌کند. ایزوتوپ‌های $\delta^{18}\text{O}$ و δD یکی از روش‌های بسیار خوب و مفید برای مطالعات منشأ و آب‌های زیرزمینی و آب‌های سازندی می‌باشند. در مطالعات حوضه‌های رسوبی با به‌کارگیری ژئوشیمی ایزوتوپی در تعیین منشأ آب و محلول، میزان تبادل آب و سنگ، مسیر جریان، دما و آب و هوای قدیمی و زمان ماندگاری سیال عمیق را می‌توان مورد بررسی قرار داد (Kharaka and Thordsen, 1992). مقدار $\delta^{18}\text{O}$ در طبیعت تا حدود ۱۰‰ تغییر می‌کند که حدود نیمه‌ی از این گستره در آب‌های جوی است. بیشتر گرانیته‌ها، سنگ‌های دگرگونی، و رسوبات نسبت به مقادیر گوشته‌ای از $\delta^{18}\text{O}$ غنی شده‌اند، در حالی که آب دریا و آب‌های جوی تهی شده‌اند. ترکیبات ایزوتوپی اکسیژن و هیدروژن بر حسب تفاوت نسبت‌های $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ و D/H نسبت به استاندارد (استاندارد میانگین آب اقیانوس) بر حسب $\delta^{18}\text{O}$ و δD و واحد پرمیل (‰) گزارش می‌شوند. این استاندارد توسط کریگ (Craig, 1961) در ایالات متحده آمریکا تعریف شده است. این استاندارد به نام SMOW نامیده می‌شود و در سطح جهانی به عنوان استاندارد مرجع جهت آنالیزهای ایزوتوپی O و H استفاده می‌شود. میان ایزوتوپ‌های δD و $\delta^{18}\text{O}$ رابطه خطی برقرار بوده و تغییرات این دو ایزوتوپ در آب‌های جوی را می‌توان بر روی یک خط نشان داد. خط مزبور اصطلاحاً خط بارش ایزوتوپی (MWL) نامیده می‌شود. مقادیر ایزوتوپی بارش‌های سطح دنیا

اندازه‌گیری شده و تشکیل خط بارش ایزوتوپی جهانی (GMWL) را داده است. ترکیب ایزوتوپی آب‌های طبیعی با منشاء جوی تقریباً در نزدیکی این خط و یا خط بارش ایزوتوپی محلی (LMWL) قرار می‌گیرند. انحراف از این خط می‌تواند به دلیل رخداد فرآیندهای ثانویه مختلفی در طول مسیر جریان همچون تبخیر و یا واکنش آب-سنگ باشد. میزان تغییرات ایزوتوپ اکسیژن در شورابه‌ها بیشتر است و با دما و میزان غلظت مواد محلول افزایش می‌یابد و اساساً در اثر تبادل ایزوتوپی بین آب و سنگ‌آهک مقدار آن‌ها نیز افزایش می‌یابد. آب‌های جوی که به آب‌های زیرزمینی تبدیل می‌شوند ایزوتوپ‌های اکسیژن خود را با کانی‌های کربناته و سیلیکاته مجاورشان مبادله می‌کنند. ایزوتوپ‌های هیدروژن کمترین مقدار تبادل را انجام می‌دهند زیرا در سنگ‌هایی که آب از آن‌ها عبور می‌کند، هیدروژن ناچیزی وجود دارد. اگرچه ترکیب ایزوتوپی اکسیژن در یک ناحیه خاص ممکن است از طریق تبادل با سنگ‌های محلی تغییر کند، اما مقدار δD ثابت مانده و منشاء جوی هیدروژن را مورد تایید قرار می‌دهد.

تعداد قابل توجهی از آب‌های زیرزمینی سپر پرکامبرین کانادا توسط فریتز و فریپ (Fritz and Frape, 1982) مورد مطالعه قرار گرفته است (شکل ۴-۱۸). این پژوهشگران گزارش کردند که شورابه‌ها حاوی بیش از ۱۰۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر مواد جامد محلول هستند و از اعماق پائین (حدود ۶۵۰ متری) منشاء می‌گیرند و دارای مقادیری از $\delta^{18}O$ و δD هستند که آن‌ها را در بالای خط آب‌های جوی قرار می‌دهد. آب‌های زیرزمینی مشتق از اعماق کمتر حاوی تمرکزهای کمتری از مواد جامد محلول هستند و دارای ترکیبات ایزوتوپی قابل مقایسه با نزولات جوی می‌باشند. نمونه‌های آب به دست آمده از معادن عمیق در یلونایف شمال غرب تریتوریز، تامپسون، مانیتوبا و سادبوری، انتاریو در اطراف مسیرهای خطی پراکنده هستند که به نظر می‌رسد به سمت مقادیر $\delta^{18}O$ بین ۱۰- تا ۱۲- در هزار و مقادیر δD بین ۲۰- تا ۵۰- در هزار همگرایی می‌یابند که ویژگی شاخص اغلب شورابه‌های نمکی معادن سادبوری و انتاریو هستند. فریپ و همکاران (Frape et al., 1984) این مسیرها را به‌عنوان خطوط اختلاط شورابه‌های حاوی بیش از ۲۴۰۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر مواد جامد محلول با آب‌های جوی تفسیر کردند.



شکل ۴-۱۸ ترکیب ایزوتوپی اکسیژن و هیدروژن در شورابه‌ها، آب‌های شور و آب‌های زیرزمینی لب شور به‌دست آمده از معادن عمیق در یلونایف، تامسپون و سادبوری در سپر پرکامبرین کانادا.

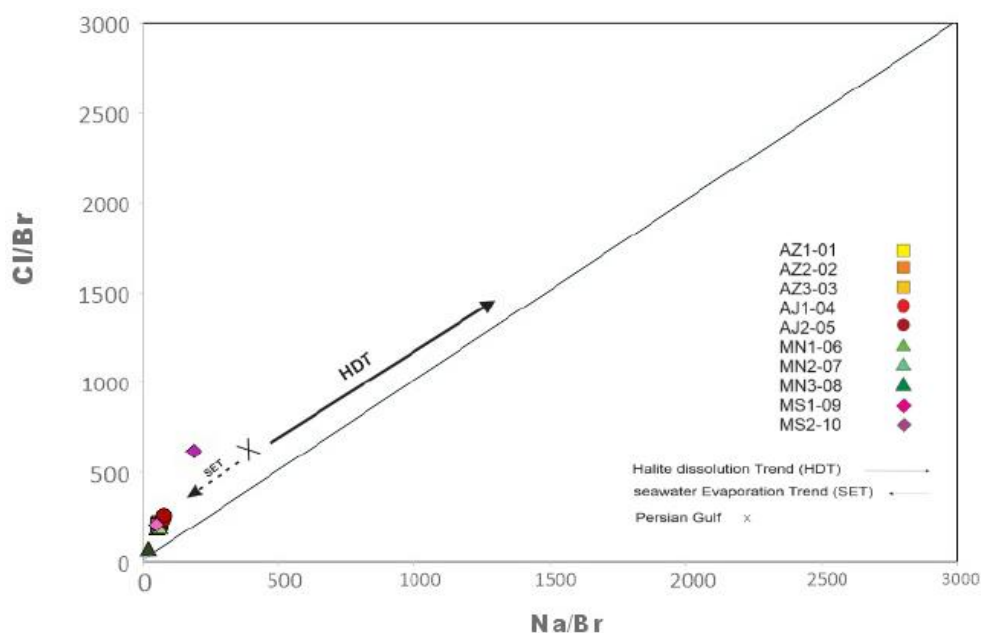
از دی‌گرام‌های غلظت عناصر Br و Na برحسب Cl علاوه بر نشان دادن تغییرات غلظت این عناصر، نیز در تعیین منشأ شورابه‌ها استفاده فراوانی شده است (Carpenter, 1978; McCaffrey et al., 1987; Demir and Syler, 1999; Freeman, 2007). یون‌های Cl و Br به‌عنوان ردیاب توانایی تشخیص و کاربرد در آب‌های طبیعی را دارند (Freeman, 2007). با توجه به داده‌های ارائه شده در جدول‌های (۴-۱) تا (۴-۴) به بررسی منشأ شورابه‌های میدان‌های نفتی مورد مطالعه پرداخته شده است، که در این میان از داده‌های ایزوتوپی و نسبت‌های عناصر برای تعیین منشأ استفاده شده است.

۴-۵-۱- استفاده از نسبت Cl/Br در مقابل Na/Br

مطالعه برم (Br) در مواد طبیعی بیش از 150 سال قدمت دارد. برم اگر در آب وجود داشته باشد به آب برمید گفته می‌شود که بهترین ردیاب منشاءهای شوری است. این یون با انحلال پذیری بالا، پایستار بوده و از محلول به راحتی حذف نمی‌شود و به دلیل داشتن شعاع یونی بزرگ، وارد واکنش‌های شیمیایی نمی‌شود (Stash, 2008). برم بیشتر در آب‌های شور عمیق (مناطق نفتی و گازی) وجود دارد و دارای غلظت بین 1 تا بیشتر از 600 میلی گرم در لیتر می‌باشد. مقدار TDS آب دریا 35 گرم در لیتر و مقدار برم آب حدود 65 میلی گرم است (McCaffrey et al., 1998; Davis et al., 1998). در طول تبخیر آب دریا غلظت برم و کلر تا زمان اشباع شدن آب نسبت به هالیت و رسوب اولین بلور نمک، اضافه می‌شود. زمانی که غلظت کلر برابر با 162000 میلی گرم در لیتر و برم برابر با 500 میلی گرم در لیتر شد، محلول نسبت به هالیت اشباع شده و کلر و سدیم به صورت بلور نمک رسوب می‌کند. در این شرایط با افزایش تبخیر، کلر افزایش نیافته و برم تغلیظ می‌شود. بنابراین با افزایش تبخیر آب دریا، غلظت برم در آب باقی مانده زیاد می‌شود. زیرا برم انحلال پذیری بیشتر و شعاع یونی بزرگتری نسبت به یون کلر دارد (Davis et al., 1998).

با استفاده از نسبت برم به کلر و یا برعکس، می‌توان منشاءهای شوری همچون انحلال نمک، آب دریای تبخیر شده، اختلاط بین آب شیرین و شورابه، اختلاط بین شورابه با انحلال نمک و اختلاط بین آب دریا با دیگر آب‌ها را تشخیص داد. کلر نیز همانند برم یک یون پایستار است. غلظت کلر در طبیعت از برم بیشتر است. رابطه Br-Cl در حوضه‌های رسوبی می‌تواند اطلاعات خوبی در مورد منشاء آب شور ارائه دهد (Carpenter, 1987; Kharaka, 1996; Bagheri et al., 2013). آب دریا دارای نسبت Cl/Br بین 288 تا 292 می‌باشد، اما در مقایسه بزرگترین دریاچه شیرین دارای نسبت Cl/Br حدود 120 است. محلول‌های دارای Cl/Br بیشتر از 4000، احتمالاً تحت تأثیر انحلال نمک قرار گرفته‌اند (Davis et al., 1998). نسبت Cl/Br در شورابه‌های نفتی بین 200 تا 400 است. در اثر انحلال نمک نسبت Cl/Br با پیشرفت انحلال بیشتر می‌شود (Davis et al., 1998).

شورابه‌هایی که از انحلال نمک نشأت می‌گیرد، دارای نسبت Cl/Br و Na/Br بیشتری نسبت به آب دریا می‌باشند و در بالای خط استاندارد تبخیر آب دریا قرار می‌گیرند (شکل ۴-۱۹). این در حالی است که شورابه نشأت گرفته از آب دریای تبخیر شده، دارای Na/Br و Cl/Br کمتر از آب دریا است (Walter *et al.*, 1990; Chi and Savard, 1997). با توجه به شکل (۴-۱۹)، تمامی نمونه‌ها در مسیر تبخیر آب دریا قرار گرفته و نشانگر این است که منشأ احتمالی این شورابه‌ها، آب دریای تبخیر شده قدیمی و در زمان رسوبگذاری بوده است.

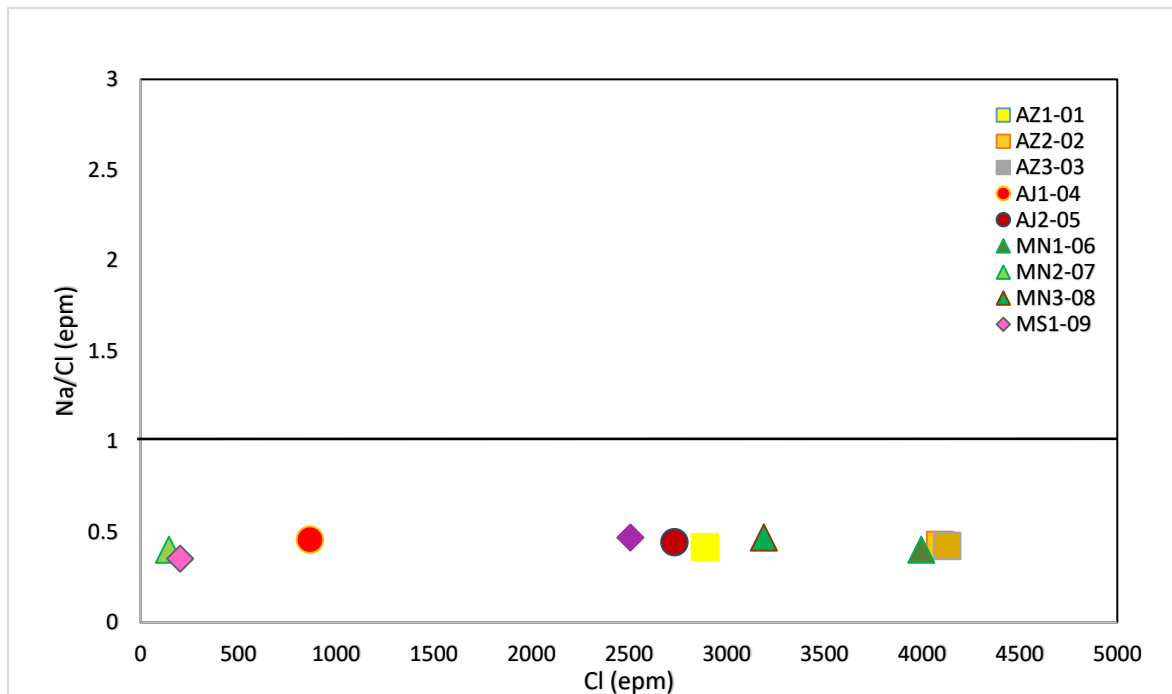


شکل ۴-۱۹. نمودار Cl/Br در مقابل Na/Br در نمونه‌های میدان‌های نفتی مورد مطالعه و مسیرهای تبخیر آب دریا و انحلال نمک.

۴-۵-۲- نسبت Na/Cl

لئونارد و وارد (Leonard and Ward, 1962) اولین کسانی بودند که از نسبت Na/Cl جهت تمایز بین منشأهای شوری انحلال نمک و شورابه نفتی در منطقه اکلاهاما استفاده کردند. این نسبت در انحلال نمک از نظر وزنی برابر ۰/۶۴۸ می‌باشد. نمونه‌های دارای نسبت Na/Cl حدود ۰/۶۳ تا ۰/۶۵ از نظر وزنی، نشان دهنده‌ی انحلال نمک به‌عنوان منشأ شوری می‌باشند. این در حالی است که نمونه‌هایی که از چاه‌های نفت برداشت شده‌اند دارای نسبت Na/Cl کمتر از ۰/۶ از نظر وزنی هستند که این نسبت با افزایش شوری و کلر کمتر می‌شود. اگر هالیت و

ژئوپس منشاء اصلی مواد محلول باشند، نسبت مولی Na/Cl ، در محلول نزدیک به یک می شود. این نسبت در شورابه‌ها خیلی بیشتر از یک است و در آب دریا حدود $2/3$ می باشد (Richter and Kreitler, 1993). نمونه‌های میادین نفتی مورد مطالعه در دامنه‌ی شورابه‌های نفتی قرار گرفته و نشانگر این است که آب دریای تبخیر شده در محیط‌های لاگونی می‌تواند منشاء احتمالی آب شور در این نمونه‌ها باشد (شکل ۴-۲۰).



شکل ۴-۲۰. نمودار نسبت Na/Cl در مقابل Cl ، که نمونه‌های مورد مطالعه در دامنه‌ی شورابه‌های نفتی دنیا قرار گرفته، و آب دریای تبخیر شده در محیط لاگونی منشاء احتمالی آب شور در این میادین بوده است.

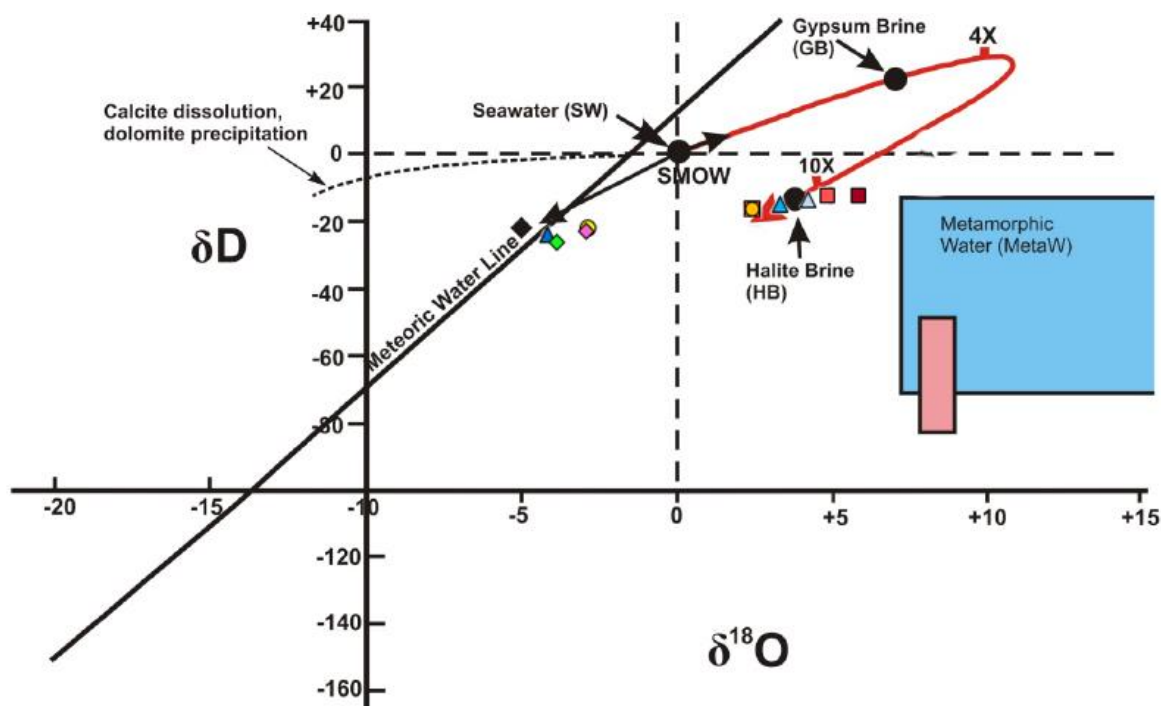
۴-۵-۳- تعیین منشاء شورابه‌های نفتی با استفاده از ایزوتوپ‌های پایدار ^{18}O و D

با مطالعه ایزوتوپی حوضه‌های رسوبی عمیق می‌توان مواردی همچون منشاء آب و محلول، میزان تبادل آب و سنگ، مسیر جریان، دمای هوای قدیمی و سن و زمان ماندگاری سیال قدیمی را بررسی کرد. ترکیب ایزوتوپی آب تولیدی به خصوص ^{18}O توسط عوامل متعددی تغییر می‌کند. یکی از عوامل مهم در تغییر مقادیر ایزوتوپی، فرآیند تبخیر می‌باشد. تغییرات ایزوتوپی در طول تبخیر آب دریا به صورت خط ممتد (SET) در شکل نشان داده شده است (شکل ۴-۲۱). در فرآیند تبخیر از آب دریا مقدار ایزوتوپی ^{18}O و ^2H تا زمان تبخیر ۲۰ تا ۵۰ درصد

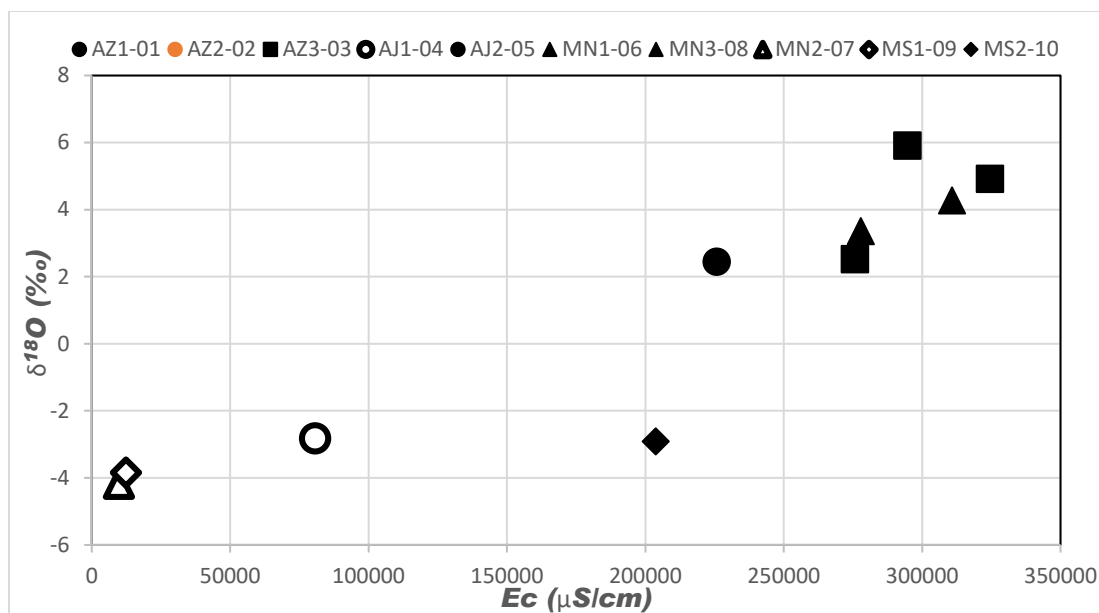
آب دریا، اضافه می‌شود. با افزایش تبخیر (افزایش شوری) روند افزایش و تکامل ایزوتوپی در یک مرحله از تبخیر، برعکس شده و مقادیر ایزوتوپی در شورابه‌های باقی‌مانده، کاهش می‌یابد. داده‌های ایزوتوپی نمونه‌های آب تولیدی مخازن مورد مطالعه به همراه خط بارش جهانی (GMWL) و خط تبخیر آب دریا (SET) در شکل (۴-۲۱) ترسیم شده است. آبی که ترکیب ایزوتوپی آن روی خط جوی قرار می‌گیرد دارای منشأ آب باران می‌باشد و فرآیندهای ایزوتوپی دیگر روی آن تاثیر نداشته است. انحراف از خط آب جوی، ناشی از فرآیندهای ایزوتوپی مختلفی، مانند تبخیر برای یک مدت طولانی، تبادل ^{18}O با کانی کربناته در دمای بالا، تبادل $\delta^2\text{H}$ با هیدروکربن H_2S و کانی‌های هیدراته شده، آب زدایی رس‌ها در حین فشرده شدن، هیدراته شدن انیدریت و اختلاط با آب‌های جوی (باران) می‌باشد. این فرآیندها در بیشتر موارد روی رابطه بین $\delta^2\text{H}$ و $\delta^{18}\text{O}$ اثر می‌گذارند؛ پس موقعیت نقاط به شناخت نوع فرآیند کمک می‌کند. همه نقاط مربوط به شورابه تولیدی منطقه مورد مطالعه در سمت راست خط بارش جهانی و تقریباً در مسیر خط (SET) قرار گرفته‌اند. اگر منشأ شوری انحلال گنبد نمکی باشد داده روی خط بارش قرار می‌گیرند (Clark and Fritz, 1977). شورابه‌هایی که منشأ آب دریا تبخیر شده قدیمی دارند، از نظر ایزوتوپی خیلی فقیرتر و یا غنی‌تر نسبت به آب جوی عهد حاضر می‌باشند (White, 1957). با توجه به شکل (۴-۲۱)، نمونه‌های آب تولیدی شور مخازن در مسیر خط تبخیر آب دریا رسم شده‌اند که نشانگر این است که مهم‌ترین منشأ آن‌ها، آب دریای قدیمی تبخیر شده بعد از مرحله رسوب نمک بوده که نتایج روش هیدروشیمیایی را تایید می‌کند. برخی از نمونه‌ها در سمت راست خط تبخیر آب دریا قرار گرفته‌اند که می‌تواند به دلیل تبادل ایزوتوپی بین سنگ و آب باشد که در طول زمان‌های طولانی زمین‌شناسی و در درجه حرارت بالا صورت گرفته است.

شکل (۴-۲۲)، رابطه بین هدایت الکتریکی با مقدار ایزوتوپی را نشان می‌دهد. نمونه‌های شیرین دارای کمترین مقدار ایزوتوپی می‌باشند و در نزدیکی خط بارش ایزوتوپی نیز قرار گرفته‌اند و با افزایش شوری، مقدار ایزوتوپی نیز بیشتر شده است. بالا بودن مقدار ایزوتوپی نمونه‌های شورابه می‌تواند به دلیل منشأ تبخیری آن‌ها از آب دریای قدیمی باشد. کمتر بودن مقدار ایزوتوپی آب‌های شیرین را نیز احتمالاً می‌توان چنین بیان کرد که آب‌های جوی

زمان قدیمی به احتمال دارای مقدار ایزوتوپی برابر با آب‌های شیرین منطقه مورد مطالعه داشته است. بنابراین آب‌های شیرین که در نزدیکی خط آب جوی قرار گرفته است، احتمالاً دارای منشأ آب جوی قدیمی می‌باشد.



شکل ۴-۲۱. نمودار ایزوتوپ‌های پایدار ^{18}O در مقابل D برای تعیین منشأ شورابه‌ها، به‌طوری‌که شورابه‌های تولیدی میادین نفتی مورد مطالعه در مسیر خط تبخیر آب دریا قرار گرفته، و منشأ آن‌ها آب دریای قدیمی تبخیر شده بعد از مرحله رسوب نمک بوده است.



شکل ۴-۲۲. نمودار مقدار EC در مقابل ایزوتوپ پایدار ^{18}O در نمونه‌های میادین مورد مطالعه

۴-۶- امکان‌سنجی عناصر باارزش در شورابه‌های نفتی

در سال‌های اخیر به علت کاهش منابع تأمین مواد و عناصر مفید و تلاش برای یافتن منابع جدیدتر یکی از اهداف مهم در تمام کشورهای دنیا می‌باشد، زمین‌شناسان و متخصصان مواد به سوی منابعی هم‌چون شورابه‌ها که تا پیش از این صرفاً مواد زاید و مزاحم تلقی می‌شد، توجه می‌کردند. استخراج برخی مواد از شورابه‌ها چندین دهه قدمت دارد ولی تاکنون پتانسیل اقتصادی آن‌ها ناشناخته مانده و تحقیقات درباره این شورابه‌ها و استفاده از آن‌ها در سال‌های اخیر سیر صعودی داشته است. کشور ایران دارای منابع عظیم شورابه‌های نفتی می‌باشد و با پیشرفت تکنولوژی، پتانسیل بالایی برای بهره‌برداری اقتصادی از آن‌ها دارد.

بیش از $\frac{1}{23}$ میلیارد متر مکعب آب شور سالانه به همراه نفت تولید می‌شود و برای تولیدکنندگان نفت هزینه محسوب می‌شود. برخی از این آب‌ها حاوی عناصر ارزشمندی هستند که ممکن است به‌طور اقتصادی بازیافت شوند (Angino, 1967). عناصری که در غلظت‌های اقتصادی در شورابه‌های نفتی یافت می‌شوند شامل

منیزیم، کلسیم، پتاسیم، لیتیم، بور، برم و ید هستند. بسیاری از آن‌ها توسط شرکت‌های شیمیایی از آب دریا، دریاچه‌های نمکی و آب‌های شور زیر سطحی بازیابی می‌شوند (Collins, 1975).

امروزه اغلب زمین‌شناسان عقیده دارند که شورابه‌های نفتی به عنوان منشاء و یا محیط انتقال دهنده‌ای برای اکثر نهشته‌های اقتصادی (فلزی) همانند نهشته‌های سرب و روی تیپ دره‌ی می‌سی‌سی‌پی عمل می‌کنند. از ده‌ها سال پیش معلوم شده است که شورابه‌های میادین نفتی به صورت محلی حاوی مقادیر درخور ملاحظه‌ای روی، سرب، باریم، و کلر هستند (Guilbert and Park, 1986).

کلسیم، پتاسیم، بی‌کربنات، سولفات، کلر و منیزیم از عناصر اصلی موجود در شورابه‌های نفتی می‌باشند؛ یون‌های دیگر از غلظت‌های کمتری برخوردارند که غلظت عنصر استرانسیم حدود ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و عناصری مانند Al, B, Fe, Li, Ba بین ۱ تا ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و فلزاتی مانند مس، کروم، نیکل، منگنز، تیتانیم، زیرکونیوم، کبالت، وانادیم، بریلیم، سرب و روی در حد چند ppb موجود است (Rittenhouse et al., 1989). محدوده‌ی شوری، غلظت یون‌ها و شیمی اجزاء یون‌ها در شورابه‌های نفتی نسبت به دیگر منابع شورابه‌ای به شدت تغییر می‌کند. شورابه‌های نفتی نسبت به آب دریا دارای فراوانی دو برابر عناصر مانند کروم، لیتیم، منگنز، سیلیسیم و استرانسیم بوده در حالی که عناصر مس، پتاسیم و نیکل دارای فراوانی حدود نصف آب دریا هستند. در شورابه‌های مربوط به حوضه‌های عمیق، در مواردی یون کلسیم دارای غلظت خیلی بالاتری می‌باشد و مقدار TDS به چند صد هزار میلی‌گرم بر لیتر می‌رسد. بیشتر شورابه‌ها همراه با رسوب کانی‌ها، دارای عناصر مس، نیکل، کبالت، سرب و یا نقره با غلظت بالا می‌باشند؛ البته این موضوع در مورد همه شورابه‌ها به طور طبیعی صدق نمی‌کند (Richter and Kreidler, 1993). منیزیم در شورابه‌ها غلظت کمتری نسبت به آب دریا دارد و با افزایش دما، غلظت آن کمتر می‌شود. غلظت کاتیون‌های استرانسیم، باریم و آهن معمولاً بیشتر از آب دریا بوده و با افزایش غلظت کلسیم و کلر نیز افزایش می‌یابند. همچنین نسبت لیتیم، پتاسیم، روبیدیم، سزیم به سدیم معمولاً با افزایش دما افزایش می‌یابد (Kharaka and Thordsen, 1992; Honor, 2000).

بیشتر شورابه‌های مربوط به قبل از ترشیاری، دارای کلسیم، سدیم و کلر بیشتر از میانگین آب دریاها می‌باشند (White, 1957). آب‌های خیلی شور دارای غلظت بالای فلزات سنگین هستند (Birkle, 2002). با افزایش شوری در شورابه، غلظت سولفات و عناصری مانند منیزیم و پتاسیم کم می‌شود (Kharaka and Thordsen, 2004). غلظت فلزات در شورابه نفتی و آب شور سازندی به جز منگنز و آهن معمولاً کم می‌باشد. آب‌های شور سازندی دارای غلظت H_2S زیاد (بیشتر از 58 میلی‌گرم بر لیتر)، دارای غلظت کم فلزات می‌باشد و آب‌های دارای غلظت کم H_2S (کمتر از ۰/۰۲ میلی‌گرم بر لیتر)، دارای غلظت بالای فلزات می‌باشد. این خاصیت در همه شورابه‌های نفتی صادق می‌باشد (Kharaka et al., 2004). غلظت بور، برم، ید و استرانسیم در سیالات خیلی شور نسبت به دیگر فلزات سنگین در مقایسه با آب دریا و آب زیرزمینی خیلی بیشتر می‌باشد (Birkle et al., 2009). جدول (۴-۷)، موقعیت جغرافیایی، سن زمین‌شناسی سازندهای محتوی آب شور، و مقدار غلظت برخی از عناصر را در شورابه‌ها نشان می‌دهد (Collins, 1975).

جدول ۴-۷ موقعیت جغرافیایی، سن زمین‌شناسی سازندهای محتوی آب شور، و مقدار غلظت برخی از عناصر در شورابه‌ها (Collins, 1975).

Location*	Age of subsurface strata	Concentration (ppm)										
		lithium	sodium	potassium	magnesium	calcium	strontium	boron	sulfur	chloride	bromide	iodide
1	Mississippian	10	28,000	40	10,000	60,000	3,000	40	400	179,000	3,200	40
2	Permian	30	100	1,000	25,000	100	5	ND	20,000	9,000	ND	ND
3	Permian	40	55,000	2,500	9,000	30,000	ND	90	400	166,000	1,200	25
4	Devonian	100	66,000	10,000	5,000	40,000	2,000	ND	100	198,000	700	20
5	Cambro-Ordovician	ND	8,000	ND	11,000	20,000	ND	ND	350	79,000	ND	ND
6	Pennsylvanian	5	51,000	100	600	10,000	1,000	10	30	98,000	600	1,000
7	Jurassic	100	68,000	4,000	5,000	30,000	ND	ND	60	175,000	5,000	10
8	Miocene	15	73,000	600	6,000	30,000	ND	60	60	184,000	200	20
9	Devonian	25	74,000	700	5,000	30,000	900	ND	600	182,000	2,000	40
10	Devonian	60	14,000	8,000	15,000	70,000	1,500	300	400	200,000	2,500	40
11	Mississippian	*	16,000	9,000	11,000	14,000	800	ND	20	90,000	1,500	40
12	Devonian	10	58,000	3,000	5,000	20,000	1,000	ND	60	143,000	1,300	30
13	Devonian	90	72,000	2,000	4,000	35,000	ND	ND	4	186,000	1,800	20

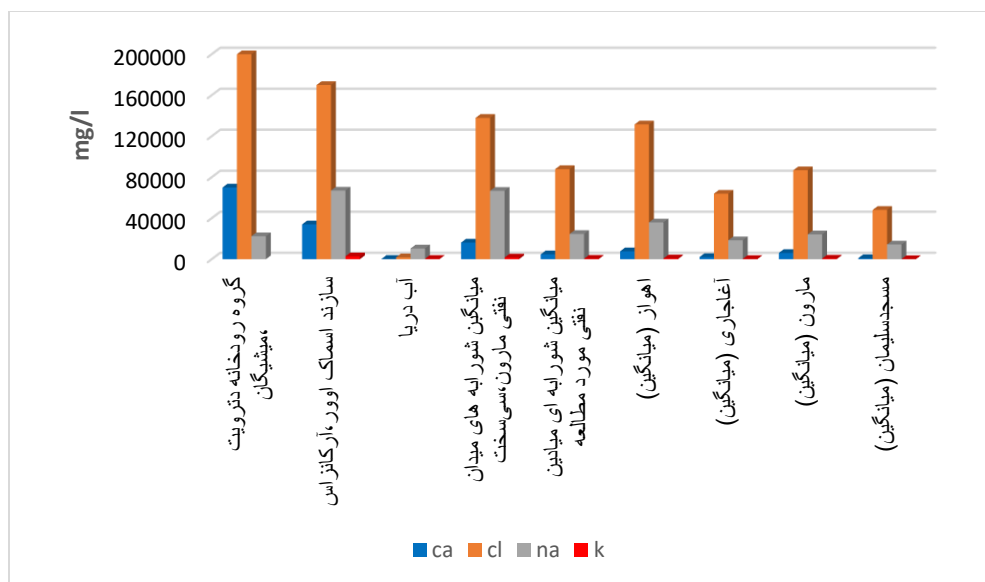
* See arrows in Fig. 13.4. ND = not determined.

غلظت عناصر شورابه‌ها منعکس کننده خصوصیات هیدروشیمیایی، منشاء اولیه و واکنش های دیاژنتیک صورت گرفته از گذشته تا به حال می باشند. به‌طور کلی شیمی آب تولیدی مخازن نفت و گاز در طول زمان می تواند به وسیله فرایندهای تبخیر و واکنش های دیاژنتیک ثانویه مانند واکنش بین سنگ و آب (دولومیتی شدن،

آلبیتی شدن پلاژیوکلاز، ایلیتی شدن اسمکتیت، رسوب یا انحلال کانی های سولفاته، رسوب کربنات های حاوی منیزیم زیاد) و یا واکنش بین آب و گاز دچار تغییر شود (Sanders, 1991). مقایسه مقدار برخی از عناصر موجود در شورابه های نفتی میدان های مورد مطالعه با دیگر شورابه های نفتی سایر کشورها نشان می دهد که مقادیر غلظت عناصر در شورابه های نفتی در پژوهش حاضر در مقایسه با عناصر مشابه آن در شورابه های جهان بالا نیست. با توجه به عدم نیاز به حفرچاه به دلیل استفاده ازچاه های تولید نفت، دبی مناسب شورابه های نفتی (به خاطر فشار بالای مخزن و خروج آب شور به همراه نفت)، دسترسی بسیار آسان به منابع انرژی مورد نیاز و نزدیکی به صنایع مصرف کننده مانند کارخانجات بزرگ پتروشیمی موجود در منطقه از جمله مزایایی به شمار می آیند که بهره برداری و استحصال عناصر از شورابه های نفتی میادین مورد مطالعه را طی سالیان آینده امیدبخش می سازد. مقایسه عناصر موجود در شورابه های مورد مطالعه با دیگر شورابه های مورد بهره برداری در برخی نقاط جهان در جدول (۴-۸) و شکل (۴-۲۳) نشان داده شده است.

جدول ۴-۸ مقایسه غلظت عناصر (mg/l) موجود در شورابه های میادین نفتی مورد مطالعه با دیگر شورابه های مورد بهره برداری در برخی نقاط جهان (Rostron et al., 2002).

شورابه های سازندهای عمیق	Ca	Cl	Na	K
گروه رودخانه دترویت، میشیگان	70000	210000	22500	-
سازند اسماک اوور، آرکانزاس	34000	170000	67000	2800
آب دریا	400	1900	10500	380
میانگین شورابه های میدان نفتی مارون، سی سخت	16300	137925	66725	1600
میانگین شورابه های میادین نفتی مورد مطالعه	4789	87919	24638	502
میانگین شورابه های میدان نفتی اهواز	7764	131531	35933	796
میانگین شورابه های میدان نفتی آغاچاری	2117	63960	18523	290
میانگین شورابه های میدان نفتی مارون	6115	86806	24273	593
میانگین شورابه های میدان نفتی مسجدسلیمان	1010	48128	14356	135



شکل ۴-۲۳ مقایسه غلظت بعضی عناصر در شورابه های میادین نفتی مورد مطالعه با شورابه های درون سازندی عمیق اقتصادی از برخی کشورها (e.g., Birkle et al., 2009, Bagheri et al., 2013, Worden et al., 2006)

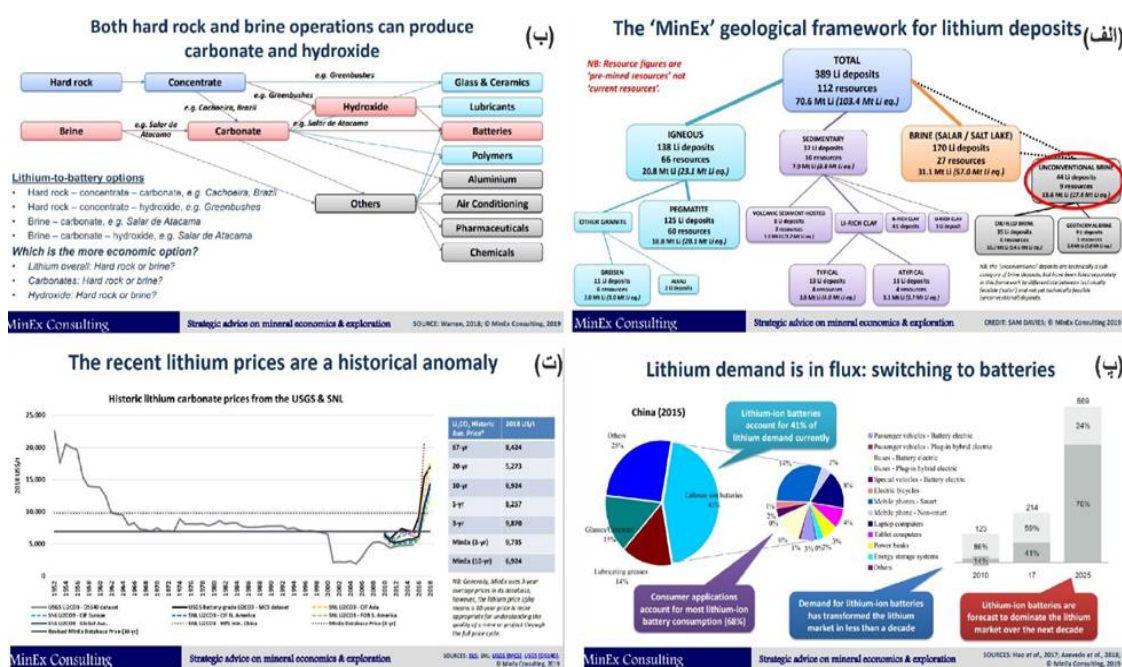
برم تنها عنصر غیر فلزی است که در شرایط سطحی مایع است و به صورت برمید در آب دریا و شورابه های طبیعی وجود دارد. برم در شورابه های آب دریا و رسوب های دریایی یافت می شود. اولین تولید تجاری برم در ایالات متحده در اواسط دهه ۱۸۰۰ انجام گرفت که از شورابه چاه Freeport در پنسیلوانیا استحصال شد. بازیابی بعدی برم از شورابه های چاه های نفتی در بخش مرکزی میسیسیگان انجام شد. برم (Br) در حال حاضر توسط شرکت های Albemarle و Lanxess از سازند اسمکوور در آرکانزاس استخراج می شود (Schnebele, 2018) و شروع استحصال برم از این سازند از سال ۱۹۵۷ بوده است (Jayroe, 2018)، در حالی که برم از شورابه های دیگر در ایالات متحده از دهه ۱۸۹۰ استخراج می شده است (Brandt et al., 1997). مقدار بیشینه برم در شورابه های نفتی میدان کیتاسویل (Catesville) در ایالت آرکانزاس ۶۰۰۰ میلی گرم بر لیتر گزارش شده است (Collins, 1975). برم همچنین از شورابه های زیرزمینی در چین، ترکمنستان و اوکراین، از شورابه های سطحی در اسرائیل و اردن، و از آب دریا در هندوستان، ژاپن و ترکمنستان استحصال می شود (Schnebele, 2018). برم عنصری است که دارای فرایند نزدیکی برای بازیابی از شورابه ها دارد. برم در محلول بر اثر عمل کلرینه شدن از حالت یون به حالت عنصری تبدیل می شود، و سپس توسط هوا از محلول جدا می شود. بخش بیشتری از تولید برم در ایالات

متحدہ از شورابہ‌های چاه‌های حفار است. کمی بیش از ۵۰ درصد تولید داخلی برم این کشور از چاه‌های حفاری است، ۳۵ درصد از آب دریا و مابقی از شورابہ‌های چاه‌های نفتی و دریاچه‌های نمکی تامین می‌شود (Collins, 1975). مقدار غلظت برم در شورابہ‌های میادین نفتی مورد مطالعه از ۳۴/۷ گرم بر لیتر در میدان نفتی مسجد سلیمان تا ۷۵۳ میلی گرم بر لیتر در میدان مارون تغییر می‌کند که متوسط غلظت آن در کل منطقه پژوهش ۳۶۰ میلی گرم بر لیتر است، که با توجه به غلظت به نسبت بالای آن در مقایسه با سایر عناصر فرعی و کمیاب موجود در این شورابہ‌ها، و مقایسه متوسط برم با متوسط آن در شورابہ‌های نفتی جهان (۱۲۰۰ میلی گرم بر لیتر؛ جدول ۴-۱۰) غلظت مناسبی به حساب می‌آید، و بایستی از دیدگاه اقتصادی مورد توجه قرار گیرد.

در حال حاضر، منابع معدنی مهم استخراج و استحصال لیتیم در جهان، منابع شورابہ‌ای (شورابہ‌های قارہ‌ای و خشکی، حوضہ‌های رسوبی بسته با شدت تبخیر بالا، و کفہ‌های نمکی)، کانسنگ‌های آذرین از قبیل پگماتیت‌ها و گرانیٹ‌های لیتیم‌دار، و کانسارهای لیتیم رسوبی شامل کانسارهای لیتیم با سنگ میزبان آتشفشانی- رسوبی، رس‌های غنی از لیتیم، رس‌های غنی از بور (B)، و رس‌های غنی از اورانیوم هستند (شکل ۴-۲۴ الف؛ Sykes, 2019). شورابہ‌های میادین نفتی (Oilfield brine) و شورابہ‌های زمین گرمایی (Geothermal brine) از کانسارها و منابع معدنی غیر معمول لیتیم محسوب می‌شوند (شکل ۴-۲۴ الف؛ Sykes, 2019).

عنصر لیتیم که از فراوری کانسنگ‌های آذرین لیتیم‌دار (Hard rock) و منابع شورابہ‌ای (Brine) استحصال می‌شود، به صورت هیدروکسید لیتیم (56.5% LiOH)، کربنات لیتیم (99.5% Li₂CO₃)، و فلز لیتیم با درجه خلوص بالا (99.9% Li) تغلیظ می‌شود. ترکیبات هیدروکسید لیتیم در صنایع شیشه‌سازی، سرامیک، و باتری‌سازی، و کربنات لیتیم در صنایع باتری‌سازی، پلیمرها، آلومینیم، روان کننده‌ها، دارویی، تهویه مطبوع، و شیمیایی مورد استفاده قرار می‌گیرد (شکل ۴-۲۴ ب؛ Sykes, 2019). میزان درصد استفاده ترکیبات لیتیم در صنایع مختلف در شکل (۴-۲۴ پ) آورده شده است، به طوریکه مشخص است بخش عمده ترکیبات لیتیم تولیدی جهان در صنایع باتری‌سازی (۴۱ درصد)، شیشه‌سازی و سرامیک (۱۵ درصد)، گریس‌های روان کننده (۱۴

درصد)، و سایر صنایع (۲۵ درصد) بوده است (Sykes, 2019). شکل (۴-۲۴) تغییرات قیمت کربنات لیتیم را از سال ۱۹۵۲ تا ۲۰۱۸ در جهان نشان می‌دهد، و نوسانات زیادی در قیمت کربنات لیتیم وجود داشته است. قیمت هر تن کربنات لیتیم از حدود ۲۳۰۰۰ دلار ایالات متحده آمریکا در سال ۱۹۵۲ تا متوسط ۱۵۰۰۰ دلار ایالات متحده آمریکا در سال ۲۰۱۸ گزارش شده است (Sykes, 2019). قیمت ترکیبات هیدروکسید لیتیم نیز تفاوت زیادی با کربنات لیتیم ندارد و در دامنه قیمت ترکیبات کربنات این عنصر است (Sykes, 2019). در سال ۲۰۲۱ قیمت هر تن کربنات لیتیم در حدود ۲۱۰۰۰ دلار ایالات متحده آمریکا می‌باشد (https://www.fastmarkets.com/commodities/industrial-minerals/lithium-price-spotlight). قیمت فلز لیتیم با درجه خلوص ۹۹/۹ درصد از ۱۲۰۰۰۰ دلار در سال ۲۰۱۸ تا ۱۶۵۰۰۰ دلار ایالات متحده آمریکا در نوسان بوده است (U.S. Geological Survey, 2020; https://tradingeconomics.com/commodity/lithium).



شکل ۴-۲۴. الف) منابع معدنی مختلف لیتیم در جهان، که شورابه‌های قاره‌ای و کانسنگ‌های آذرین از منابع عمده تولید لیتیم هستند، ب) لیتیم استخراجی از کانسنگ‌ها و شورابه‌ها به صورت کربنات و هیدروکسید لیتیم تغلیظ شده و در صنایع گوناگون بکار گرفته می‌شود، پ) میزان درصد استفاده لیتیم در صنایع مختلف، و ت) قیمت لیتیم در بازارهای جهانی (شکل‌ها از Sykes, 2019).

تولید و ذخایر معدنی جهانی عمده لیتیم مربوط به کشورهای آرژانتین، استرالیا، برزیل، شیلی، ایالات متحده آمریکا و شیلی است (جدول ۴-۹؛ U.S. Geological Survey, 2020). به دلیل اکتشاف مداوم، منابع معدنی لیتیم شناسایی شده در سراسر جهان به میزان قابل توجهی افزایش یافته است و در مجموع به حدود ۸۰ میلیون تن رسیده است. منابع لیتیم در ایالات متحده آمریکا از شورابه‌های قاره‌ای، شورابه‌های زمین‌گرمایی، شورابه‌های نفتی و پگماتیت‌ها است و در حدود ۶/۸ میلیون تن تخمین زده شده است. منابع معدنی لیتیم در کشورهای دیگر تا ۷۳ میلیون تن برآورد شده است. منابع معدنی لیتیم کشورها، به ترتیب نزولی عبارتند از: بولیوی، ۲۱ میلیون تن؛ آرژانتین، ۱۷ میلیون تن؛ شیلی، ۹ میلیون تن؛ استرالیا، ۶/۳؛ چین، ۴/۵ میلیون تن؛ کنگو (کینشاسا)، ۳ میلیون تن؛ آلمان، ۲/۵؛ کانادا و مکزیک، هر کدام، ۱/۷ میلیون تن؛ جمهوری چک، ۱/۳ میلیون تن؛ روسیه و صربستان، هر کدام ۱ میلیون تن؛ زیمبابوه، ۵۴۰/۰۰۰ تن؛ برزیل، ۴۰۰۰۰۰ تن؛ اسپانیا، ۳۰۰۰۰۰ تن؛ پرتغال، ۲۵۰/۰۰۰؛ پرو، ۱۳۰/۰۰۰؛ اتریش، فنلاند و قزاقستان، هر کدام ۵۰/۰۰۰ تن، و نامیبیا، ۹۰۰۰ تن است (U.S. Geological Survey, 2020). در طول سال‌های ۲۰۱۵ تا ۲۰۱۸، آرژانتین، شیلی، چین، و کشورهای دیگر به ترتیب ۵۳ درصد، ۴۰ درصد، ۳ درصد و ۴ درصد واردات معدنی لیتیم جهان را داشته‌اند (U.S. Geological Survey, 2020).

جدول ۴-۹ میزان تولید و ذخایر معدنی جهانی لیتیم توسط کشورهای مهم تولید کننده در سال‌های ۲۰۱۸ و ۲۰۱۹ (U.S. Geological Survey, 2020).

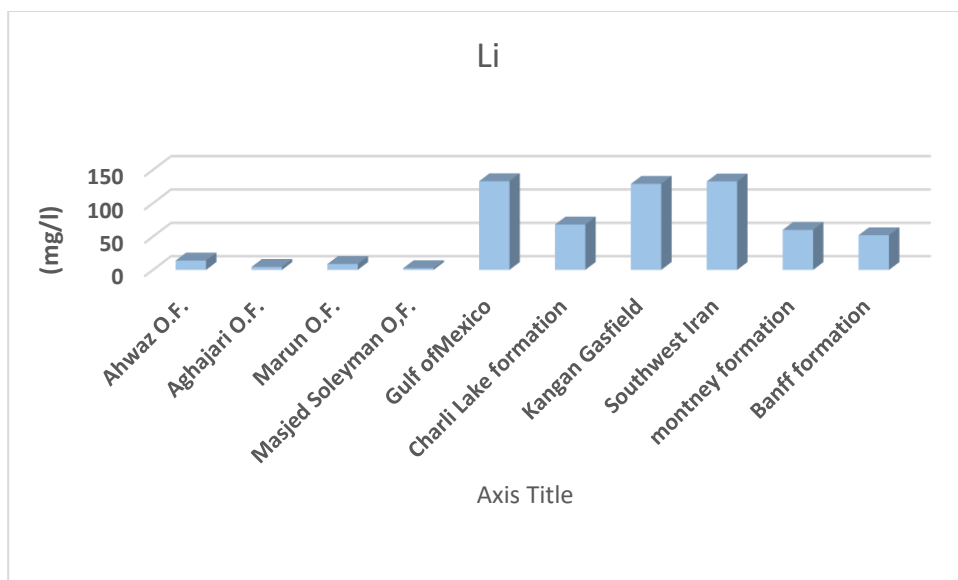
	Mine production		Reserves ⁵
	2018	2019 ^e	
United States	W	W	630,000
Argentina	6,400	6,400	1,700,000
Australia	58,800	42,000	⁶ 2,800,000
Brazil	300	300	95,000
Canada	2,400	200	370,000
Chile	17,000	18,000	8,600,000
China	7,100	7,500	1,000,000
Namibia	500	—	NA
Portugal	800	1,200	60,000
Zimbabwe	1,600	1,600	230,000
Other ⁷	—	—	1,100,000
World total (rounded)	⁸ 95,000	⁸ 77,000	17,000,000

اولین تولید لیتیوم از شورابه‌های حوضه‌های بسته تبخیری در سال ۱۹۳۸ به عنوان یک محصول جانبی به همراه تولید کربنات سدیم در Searles Lake در کالیفرنیا صورت گرفت. استخراج لیتیوم از شورابه‌های نفتی حداقل از دهه ۱۹۷۰ آغاز شد (Collins, 1975). تمایل به استخراج لیتیوم از شورابه‌های نفتی بیشتر در واکنش به بحران‌های نفتی در آن زمان بوده است. برآوردها نشان می‌دهد که میدان نفتی اسمکوور (Smackover) در جنوب شرق ایالات متحده‌ی آمریکا محتوی ۷/۵ میلیون تن لیتیوم بوده است (Collins, 1975). میزان ذخیره‌ی احتمالی لیتیوم موجود در شورابه‌های میادین نفتی در سطح جهانی در حدود صدها میلیون تن تخمین زده شده است (Sykes, 2019). عنصر لیتیوم از شورابه‌های میدان‌های نفتی در کشورهای ایالات متحده آمریکا (میدان نفتی اسمکوور در ایالت آرکانزاس)، و کانادا (آلبرتای غربی، مرکزی و شمالی) استحصال می‌شود (Collins, 1975; Garratt, 2004; Eccles et al., 2012; Eccles et al., 2016; Munk et al., 2016; Bradley et al., 2017; McEchern, 2017; Daitch, 2018; Flexer et al., 2018; Daitch, 2018).

تولید لیتیوم از منابع شورابه‌ای اغلب ارزان‌تر از استخراج از سنگ معدن‌های لیتیوم‌دار است (مریدیان، 2008). یکی از مهم‌ترین دلایل انتخاب لیتیوم به عنوان فلز استراتژیک برای تعیین غلظت و یافتن منابع احتمالی این فلز در شورابه‌های نفتی ایران، نیاز داخلی به این فلز است. بیشتر ترکیب لیتیوم در شورابه‌های طبیعی به شکل کلریدی است و برخی دیگر از عناصر نظیر پتاسیم، سدیم و منیزم نیز در آن یافت می‌شوند. باید به این نکته‌ی بسیار مهم توجه شود که اقتصادی بودن استحصال لیتیوم علاوه بر غلظت این عنصر در شورابه‌ها به غلظت یون‌های همراه مانند کلسیم و منیزیم نیز وابسته است. اغلب شورابه‌های ایران دارای غلظت لیتیوم کم و منیزیم بالا است. در اصل وجود میزان بالای منیزیم است که مانع از رسوب لیتیوم می‌شود. از مهم‌ترین فاکتورها در استحصال لیتیوم، موقعیت جغرافیایی و مهیا بودن امکان تبخیر است. هرچند غلظت لیتیوم در منابع شورابه‌ای بسیار پایین است، ولی، حجم بالای این منابع استحصال این عنصر را اقتصادی خواهد کرد. روش‌هایی مانند استخراج حلال، رسوب‌دهی و استخراج از طریق تبادل یون از جمله روش‌های رایج استحصال لیتیوم است (مؤذنی آفرانی، 1392).

در ایالت متحده‌ی آمریکا، وجود لیتیم در شورابه‌های نفتی در تگزاس، آرکانزاس، داکوتای شمالی، وایومینگ و اکلاهما شناسایی شده‌است. مقدار لیتیم در شورابه‌های نفتی آمریکا از ۰/۱ تا ۷۰۰ میلی‌گرم بر لیتر تغییر می‌کند که مقدار آن در شورابه‌های غنی از لیتیم بیش از ۵۰ تا ۷۰۰ میلی‌گرم بر لیتر است و مقدار بیشینه غلظت آن گاهاً به ۶۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر نیز می‌رسد (Collins, 1975). برای مثال غلظت لیتیم در میدان نفتی اسمکوور (Smackover) آرکانزاس در حدود ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر گزارش شده است (Garratt, 2004). آب دریا کمتر از ۲ گرم در تن لیتیم دارد درحالی که برخی از شورابه‌ها حاوی مقادیر کمی لیتیم هستند. به طور متداول منابع شورابه‌ای که حاوی لیتیم هستند عبارتند از: شورابه سیلوپیریک در نوادا ۴۰۰ گرم در تن، دریاچه Searles در کالیفرنیا ۵۰ گرم در تن و دریاچه بزرگ نمک ۴۰ گرم در تن که هنوز به عنوان منبع تامین لیتیم از آن‌ها استفاده می‌شود.

مقادیر کمینه و بیشینه عنصر لیتیم در شورابه‌های میداین نفتی مورد مطالعه به ترتیب ۰/۲۲ میلی‌گرم بر لیتر (نمونه MS1-09 در میدان مسجد سلیمان) و ۱۶/۸۱ میلی‌گرم بر لیتر (نمونه AZ2-02 از میدان نفتی اهواز) است. مقدار لیتیوم در نمونه‌های انتخابی از میدان‌های نفتی اهواز و مارون (با مقادیر ۱۰ تا ۱۶/۸۱ میلی‌گرم بر لیتر) بیش از مقادیر آن در میدان‌های مسجد سلیمان، آغاچاری، لالی، و زیلائی (کمتر از ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر) است (جدول ۳-۴). متوسط لیتیم در میدان‌های نفتی مورد مطالعه ۸/۳۱ میلی‌گرم بر لیتر است و همچنین میانگین لیتیم برای میدان نفتی اهواز ۱۴/۱۱، میدان نفتی آغاچاری ۴/۵۵، میدان نفتی مارون ۸/۸۲ و میدان نفتی مسجد سلیمان ۲/۶۰ میلی‌گرم بر لیتر است، که در مقایسه با مقادیر آن در شورابه‌های میداین نفتی جهان (۵۰ تا ۷۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، متوسط ۳۵۰ میلی‌گرم بر لیتر؛ جدول ۴-۱۰) غلظت پایینی محسوب می‌شود و ارزش اقتصادی ندارد (شکل ۴-۲۵).

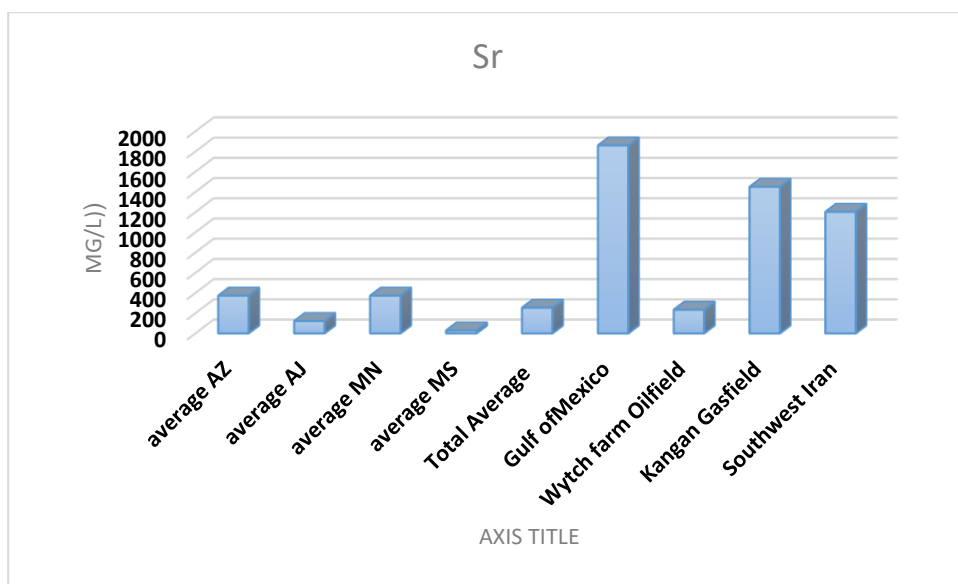


شکل ۴-۲۵ مقایسه میانگین غلظت عنصر لیتیم (در شورابه‌های میادین نفتی مورد مطالعه با آنهایی از سایر کشورها (e.g., Birkle et al., 2009, Bagheri et al., 2013, Worden et al., 2006)

یکی دیگر از عناصری که در دسته‌ی فلزات استراتژیک قرار می‌گیرد، عنصر استرانسیوم است. تا چندی پیش، استرانسیوم عنصر غیر مهم تلقی می‌شد، اما این وضعیت با افزایش تقاضا برای استرانسیوم در صنایع هوا فضا، هسته‌ای و شیشه‌سازی تغییر کرد (Munoz et al., 2007). در حال حاضر بیشتر استرانسیوم جهان از فرآوری سنگ معدن‌های استرانسیم (معادن سلسیت) تولید می‌شود. شورابه‌های نفتی و سایر محیط‌های آبی می‌توانند یک منبع اقتصادی‌تر برای استرانسیوم باشد (Dung, 2009).

در ایران با توجه به منابع شورابه‌ای فراوان، پتانسیل وسیعی برای استحصال فلز استرانسیوم وجود دارد. اما، به دلیل نبود مطالعات کافی در زمینه‌ی ارزیابی این فلز در منابع مختلف تا به حال فعالیت گسترده‌ای بر روی منابع شورابه‌ای رخ نداده است. با این حال مطالعاتی بر روی شورابه‌های نفتی میدان مارون صورت گرفته است و نشان از میزان قابل توجه این فلز در منابع نفت و گاز دارد (سی سخت، ۱۳۸۷). در کنار منابع استرانسیوم، توجه به منابع شورابه‌های نفتی با آن حجم بالا، می‌تواند پتانسیل‌های تولید استرانسیم را بسیار بالاتر ببرد (Dung, 2009). مقادیر کمینه و بیشینه عنصر استرانسیم در شورابه‌های نفتی مورد مطالعه به ترتیب ۱۷/۶۰ میلی‌گرم بر لیتر (نمونه

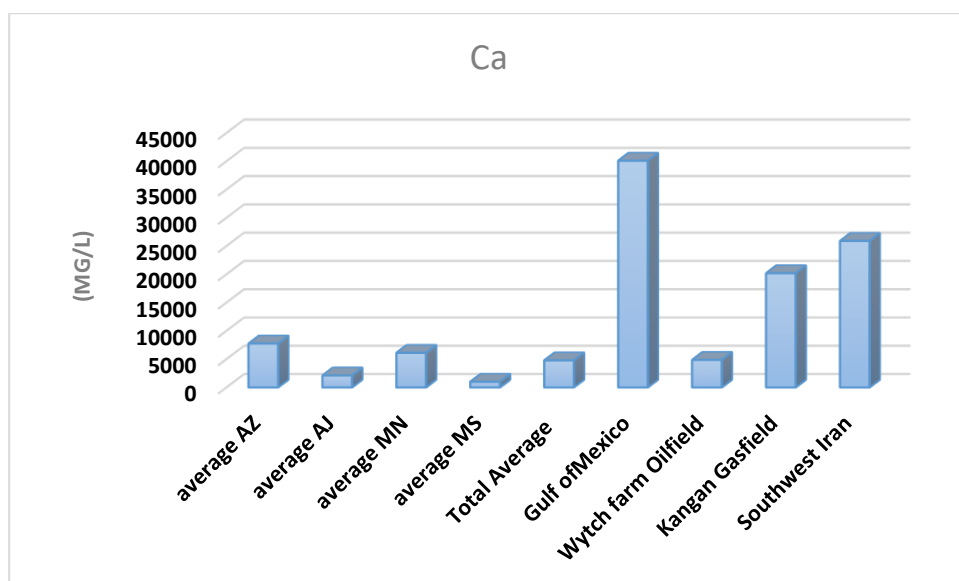
MN2-07 در میدان نفتی مارون) و ۵۹۴ میلی گرم بر لیتر (نمونه MN1-06 در میدان نفتی مارون) است. مقدار متوسط غلظت استرانسیم در نمونه‌های شورابه‌ای مطالعه شده در حدود ۲۵۴ میلی گرم بر لیتر است و همچنین میانگین این عنصر برای میدان نفتی اهواز ۳۷۳، میدان نفتی آغاچاری ۱۲۲، میدان نفتی مارون ۳۷۳ و میدان نفتی مسجدسلیمان ۲۹ میلی گرم بر لیتر است، که در مقایسه با غلظت آن در شورابه‌های میدان‌های نفتی جهان (۸۰۰ تا ۳۰۰۰ میلی گرم بر لیتر، متوسط ۱۴۰۰ میلی گرم بر لیتر؛ جدول ۴-۷) غلظت پایینی است. شکل (۴-۲۶) متوسط مقدار غلظت استرانسیم در شورابه‌های نفتی مورد مطالعه را با برخی از شورابه‌های نفتی جهان نشان می‌دهد. متوسط مقدار استرانسیم در شورابه‌های میدان نفتی مارون (۳۷۳ میلی گرم بر لیتر) بیشتر از سایر میادین مطالعه شده در این پژوهش است و برای بررسی و مطالعه دقیق‌تر میدان مذکور در این رابطه پیشنهاد می‌گردد.



شکل ۴-۲۶ مقایسه میانگین غلظت (میلی گرم در لیتر) عنصر استرانسیم در میدان‌های نفتی مورد مطالعه با سایر کشورها (e.g., Birkle et al., 2009, Bagheri et al., 2013, Worden et al., 2006)

شورابه‌ها منابع اصلی و تجاری کلرید کلسیم هستند. برخی از شورابه‌ها نظیر شورابه‌های میشگان، اوهایو، ویرجینیای غربی، یوتا و کالیفرنیا بیشتر از ۴ درصد کلسیم دارند (e.g., Birkle et al., 2009, Bagheri et al., 2013, Worden et al., 2006). مقادیر کمینه و بیشینه عنصر کلسیم در شورابه‌های نفتی مورد مطالعه

به ترتیب ۴۶۱ میلی گرم بر لیتر (نمونه MS1-09 در میدان نفتی مسجد سلیمان) و ۹۳۲۰ میلی گرم بر لیتر (نمونه MN1-06 در میدان نفتی مارون است، که مقدار متوسط آن در کل نمونه‌ها ۴۷۸۹ میلی گرم بر لیتر است و همچنین میانگین کلسیم برای میدان نفتی اهواز ۷۷۶۴، میدان نفتی آغاچاری ۲۱۱۷، میدان نفتی مارون ۶۱۱۵ و میدان نفتی مسجدسلیمان ۱۰۱۰ میلی گرم بر لیتر است. باتوجه به متوسط غلظت کلسیم در شورابه‌های نفتی جهان (۱۱۰۰۰ گرم بر لیتر؛ جدول ۴-۱۰) و نتایج مطالعات در برخی از میادین نفتی جهان و مقایسه آنها با غلظت عنصر کلسیم در شورابه‌های نفتی مورد مطالعه می‌توان نتیجه گرفت که غلظت کلسیم در شورابه‌های پژوهش حاضر پایین است و استحصال آن صرفه اقتصادی ندارد (شکل ۴-۲۷).



شکل ۴-۲۷ مقایسه میانگین غلظت (میلی گرم بر لیتر) عنصر استرانسیوم در میدان‌های نفتی مورد مطالعه با سایر کشورها (e.g., Birkle et al., 2009, Bagheri et al., 2013, Worden et al., 2006)

کلر فراوان ترین عنصر در شورابه‌های میدان‌های نفتی است و جهت برداشت همه کلریدها از شورابه‌های نفتی عملاً آنها را نمک‌زدایی می‌کنند. به هر حال، روش‌های تجاری فعلی برای استخراج کلر از شورابه‌ها نیاز به فرآیند تبخیر برای دستیابی به شورابه‌ی اشباع دارد. در ابتدا فرآیند تبخیر خورشید آب نمک اشباع شده را تولید می‌کند، سپس از فرآیندهای الکترولیتی برای تولید گاز کلر استفاده می‌شود. تولید وسیع کلر با استفاده از فرآیند تبخیر

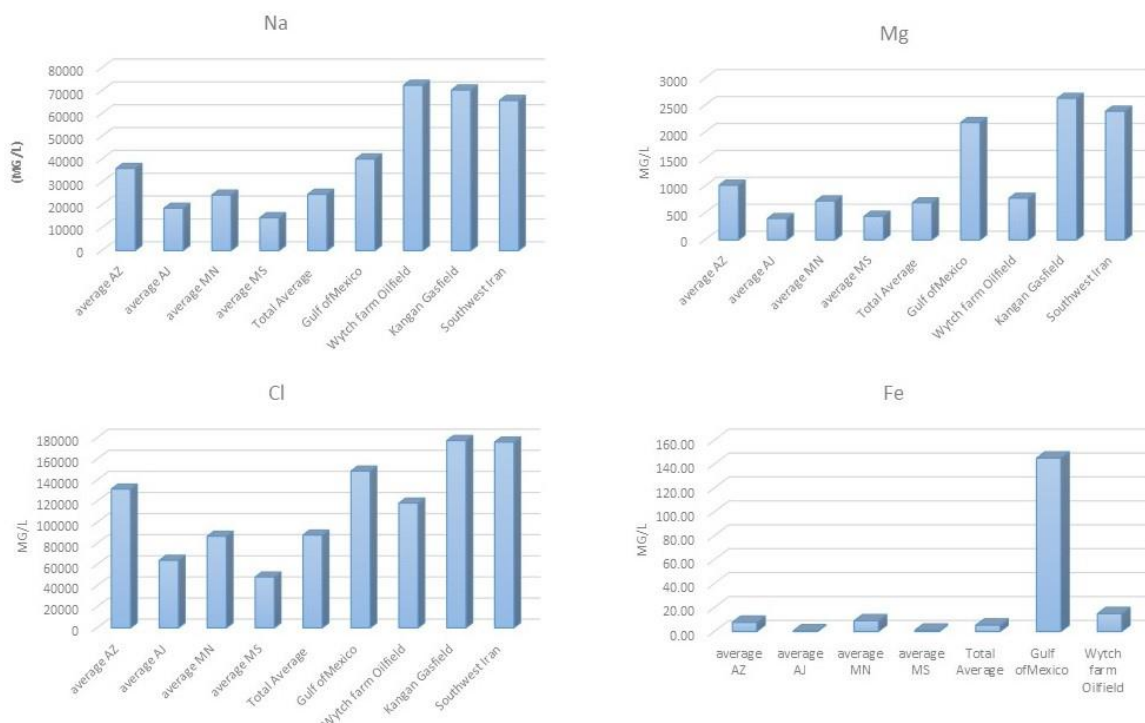
خورشیدی از آب دریاها و دریاچه‌های نمکی صورت می‌پذیرد. بسیاری از شورابه‌های میدان‌های نفتی با کلرید سدیم تحت دماهای سطحی و پایین به حد اشباع نزدیک می‌شوند و برخی از شورابه‌های زیرسطحی به عنوان مواد اولیه برای تولید کلر استفاده می‌شوند، اما مقدار کلر تولید شده از آنها در مقایسه با شورابه‌های سطحی ناچیز است. جدول (۴-۱۰) مقادیر غلظت کلر در شورابه‌های مختلف نشان می‌دهد، متوسط مقدار این عنصر در آب دریا، شورابه‌های نفتی، و آب‌های شور سازندی به ترتیب ۱۹۴۰۰، ۹۱۸۰۰ و ۱۵۷۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر گزارش شده است (Collins, 1975). مقدار غلظت کلر در شورابه‌های میادین نفتی مورد مطالعه از ۵۲۰۰ تا ۱۴۶۶۳۸ میلی‌گرم بر لیتر (متوسط ۸۷۹۱۹ میلی‌گرم بر لیتر) در نوسان است که میانگین این عنصر برای میدان نفتی اهواز ۱۳۱۵۳۱، میدان نفتی آغاچاری ۶۳۹۶۰، میدان نفتی مارون ۸۶۸۰۶ و میدان نفتی مسجدسلیمان ۴۸۱۲۸ میلی‌گرم بر لیتر است، که در مقایسه با متوسط مقدار آن در شورابه‌های نفتی جهان (۹۱۸۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) غلظت بالایی محسوب می‌شود.

مقدار غلظت ید در شورابه‌های میدان‌های نفتی پژوهش حاضر از کمینه ۰/۰۸ میلی‌گرم بر لیتر در میدان نفتی اهواز تا بیشینه ۱۳/۹۶ میلی‌گرم بر لیتر در میدان نفتی مارون تغییر می‌کند که متوسط آن در شورابه‌های میادین نفتی مطالعه شده ۳/۲۳ میلی‌گرم بر لیتر است (جدول ۴-۲). بنابراین مقدار ید در شورابه‌های میادین نفتی مطالعه شده در مقایسه با مقادیر آن در شورابه‌های نفتی جهان (۳۵ تا ۶۰ میلی‌گرم بر لیتر، جدول ۴-۱۰) غلظت بسیار پایینی می‌باشد. مقادیر عناصری از قبیل سدیم (از ۱۳۵۷ تا ۴۰۱۹۴ میلی‌گرم بر لیتر، متوسط ۲۴۶۳۷ میلی‌گرم بر لیتر) در شورابه‌های پژوهش حاضر در مقایسه با متوسط آن در شورابه‌های نفتی جهان (۴۴۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر؛ جدول ۴-۱۰) و شورابه‌های برخی از میدان‌های نفتی جهان از غلظت مناسبی برخوردار است (شکل ۴-۲۸). مقدار متوسط عنصر آهن (متوسط ۵/۳۳ میلی‌گرم بر لیتر) از غلظت کمتری نسبت به غلظت آن در سایر شورابه‌های جهان از قبیل (e.g., Birkle et al., 2009, Bagheri et al., 2013, Worden et al., 2006) برخوردار هستند (شکل ۴-۲۸). مقدار منیزیم در شورابه‌های نفتی جهان نیز حائز اهمیت می‌باشد. تغییرات دامنه آن از ۵۹ میلی‌گرم بر لیتر در نمونه MN2-07 میدان مارون تا ۱۱۹۵ میلی‌گرم بر لیتر در نمونه AZ3-03 در

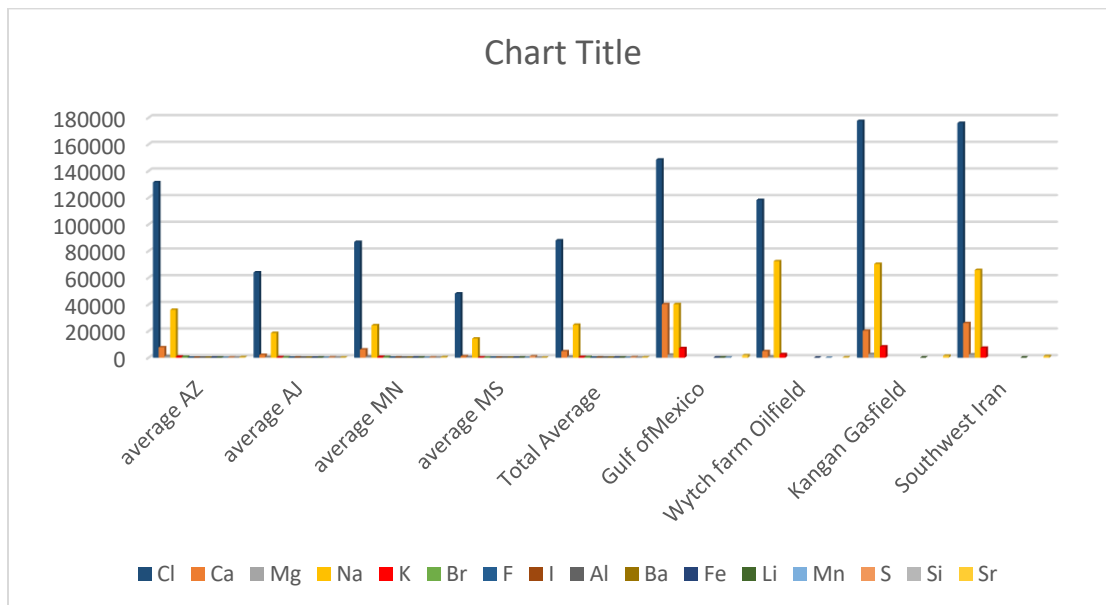
میدان اهواز تغییر می‌کند، که متوسط ۶۹۰ میلی‌گرم بر لیتر است و همچنین میانگین این عنصر برای میدان نفتی اهواز ۱۰۱۸، میدان نفتی آغاچاری ۳۹۸، میدان نفتی مارون ۷۲۵ و میدان نفتی مسجدسلیمان ۴۴۰ میلی‌گرم بر لیتر است. اگرچه، متوسط منیزیم در شورابه های نفتی پژوهش حاضر کمتر از متوسط شورابه های نفتی جهان (میلی‌گرم بر لیتر ۱۵۰۰؛ جدول ۴-۱۰) است، اما مقادیر منیزیم در شورابه های میداین اهواز و مارون بیش از متوسط آن در شورابه های نفتی جهان است و برای ادامه مطالعات پیشنهاد می‌شوند. پتاسیم نیز دارای دامنه ی تغییرات غلظت از ۲۸ تا ۹۳۰ میلی‌گرم بر لیتر است که میانگین غلظت آن ۵۰۲ میلی‌گرم بر لیتر در شورابه های نفتی مورد مطالعه است. نسبت میانگین غلظت K^+ شورابه های میداین نفتی مورد مطالعه به K^+ آب دریا حدود ۱/۲۵ است. متوسط غلظت پتاسیم در شورابه های نفتی مورد مطالعه ۵۰۲ میلی‌گرم بر لیتر است که پایین تر از متوسط غلظت آن در شورابه های نفتی جهان است (جدول ۴-۱۰). عنصر برم (از ۳۵ تا ۷۵۳ میلی‌گرم بر لیتر، متوسط ۳۹۶ میلی‌گرم بر لیتر)، لیتیم (از ۰/۲۲ تا ۱۶/۸۱ میلی‌گرم بر لیتر، متوسط ۸/۳۱ میلی‌گرم بر لیتر)، و استرانسیم (از ۱۷/۶۰ تا ۵۹۴ میلی‌گرم بر لیتر، متوسط ۲۵۴ میلی‌گرم بر لیتر) و سایر عناصر اصلی از غلظت بالایی نسبت به آب دریا برخوردارند (شکل های ۴-۲۹ و ۴-۲۳۰). شاید تا چند سال پیش پیشنهاد استحصال منابع مختلف از آب های شوری مانند شورابه های نفتی غیر عملی، غیر اقتصادی و حتی غیرممکن می‌بود، ولی با شرایط فعلی این موضوع به عنوان یک راه حل کاملاً مناسب پیشنهاد می‌شود. در صورت احداث واحدهای مختلف، علاوه بر اینکه بخشی از آب مورد نیاز واحدهای صنعتی مناطق نزدیک تامین می‌شود، می‌توان با استحصال و فروش فرآورده های معدنی حاصل از این واحدها بخش مهمی از هزینه های نگهداری و استفاده از آنها را تامین نمود.

جدول ۴-۱۰ مقدار متوسط غلظت (میلی گرم بر لیتر) برخی از عناصر مهم در آب دریا، شورابه‌های نفتی، آب‌های سازندی، شورابه‌های قاره‌ای، و شورابه‌های زمین‌گرمایی (e.g., Collins, 1975, Eccles, 2011; Munk et al., 2016).

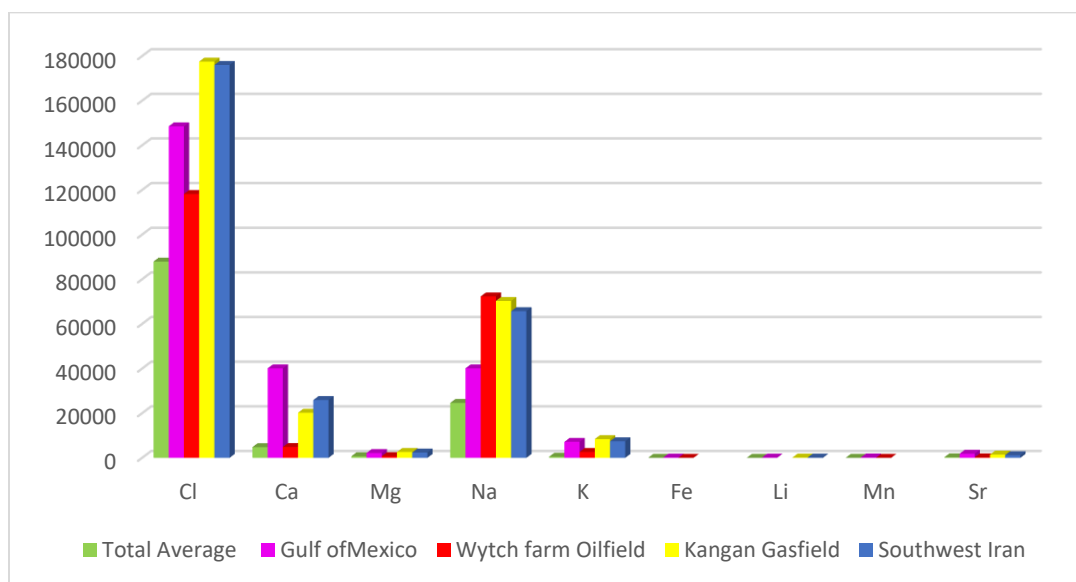
Element	K	Ca	Mg	Li	Br	I	Cl	B	Na
Sea water	398	412	1290	0.174	67	0.06	19400	4.5	10500
Oilfield waters	3100	11000	1500	50 – 700 Ave:350 Rarely: 6000	Ave.: 1200 Max: 6000	35 - 60	91800	40	44100
Saline water-bearing strata (Formation water brines)	40 – 10000 Ave: 4080	10000 – 70000 Ave: 32000	600 – 15000 Ave: 9000	5 – 100 Ave: 50	200 – 3200 Ave: 1800	10 – 1000 Ave:30	9000 – 200000 Ave: 157000	10 – 300 Ave: 100	8000 - 74000 Ave: 48000
Continental Brines	-	-	-	10 – 7000 Ave: 483	-	-	-	-	-
Geothermal brines	1000 - 24000	-	-	0.1 to 500 Ave.: 200	87	30	-	63	-



شکل ۴-۲۸ مقایسه متوسط مقدار غلظت (mg/l) برخی از عناصر موجود در شورابه‌های نفتی مورد مطالعه با سایر کشورها (e.g., Birkle et al., 2009, Bagheri et al., 2013, Worden et al., 2006)



شکل ۴-۲۹. مقایسه متوسط غلظت (mg/l) عناصر اصلی و فرعی منطقه مورد مطالعه با سایر شورابه های دنیا (e.g., Birkle et al., 2009, Bagheri et al., 2013, Worden et al., 2006)



شکل ۴-۳۰. مقایسه متوسط غلظت (mg/l) عناصر اصلی و فرعی منطقه مورد مطالعه با سایر شورابه های دنیا (e.g., Birkle et al., 2009, Bagheri et al., 2013, Worden et al., 2006)

فصل پنجم

نتیجه گیری و پیشنهادات

۵-۱ نتیجه گیری

- در این فصل مهم ترین نتایج به دست آمده از این تحقیق، به صورت خلاصه و مختصر بیان شده است:
- میدان نفتی اهواز بیشترین مقدار EC (۲۹۸۳۵۹)، و در میدان های نفتی مسجدسلیمان (لالی/زیلائی و مسجدسلیمان) کمترین میزان EC (۱۰۸۰۱۵) اندازه گیری شده است.
 - میانگین مقدار pH در شورابه های نفتی مورد مطالعه (۶/۶۶) مشابه شورابه های نفتی جهان است و از میانگین pH آب دریاها (۸/۱۷) کمتر است.
 - میانگین مقدار کل مواد جامد محلول (TDS) در شورابه های نفتی مورد مطالعه (۱۳۱۰۵۴) تا حدود زیادی مشابه برخی از شورابه های نفتی جهان است و از میانگین TDS آب دریا معمولی (۳۴۵۰۰) و آب خلیج فارس (۴۶۵۸۰) بیشتر است.
 - با توجه به نمودارهای استیف و پایپر تیپ نمونه های مربوط به میادین نفتی مورد مطالعه در طبقه ی آب های شور (شورابه ها) قرار می گیرد و تیپ این شورابه های نفتی از نوع کلروره-سدیک (Cl-Na) تا کلروره-سدیک-کلسیک است.
 - نمونه های میادین نفتی مورد مطالعه در دامنه ی شورابه های نفتی قرار گرفته و نشانگر این است که آب دریای تبخیر شده در محیط لاگونی می تواند منشاء احتمالی شوری آب در این میدان ها باشد.
 - بر پایه داده های ایزوتوپی، نمونه های آب شور تولیدی شور از مخازن نفتی مورد مطالعه در مسیر خط تبخیر آب دریا ترسیم شده اند، که بیان گر این مطلب است که مهم ترین منشاء آن ها، آب دریای قدیمی تبخیر شده بعد از مرحله رسوب نمک بوده که نتایج به دست آمده از روش هیدروشیمیایی را تایید می کند. برخی از نمونه ها در سمت راست خط تبخیر آب دریا قرار گرفته اند که می تواند به دلیل تبادل ایزوتوپی بین سنگ و آب باشد که در طول زمان های طولانی زمین شناسی و در درجه حرارت بالا صورت گرفته است.

- دامنه‌ی تغییرات مقدار کلر از ۵۲۰۰ میلی گرم بر لیتر در نمونه MN1-07 میدان مارون تا ۱۴۶۶۳۸ میلی گرم بر لیتر در نمونه AZ3-03 میدان اهواز است. متوسط مقدار کلر در شورابه‌های نفتی مطالعه شده ۸۷۹۱۹ میلی گرم بر لیتر است که خیلی نزدیک به متوسط غلظت آن در شورابه‌های نفتی جهان (۹۱۸۰۰ میلی گرم بر لیتر) می باشد.

- کلسیم از کمینه ۴۶۱ میلی گرم بر لیتر در نمونه MS1-09 میدان مسجدسلیمان تا بیشینه ۹۳۲۰ میلی گرم بر لیتر در نمونه MN1-06 میدان مارون تغییر می کند و میانگین آن ۴۷۸۹ میلی گرم بر لیتر است، که مقادیر متوسط و بیشینه این عنصر کمتر از متوسط غلظت آن در شورابه‌های نفتی جهان (۱۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر) می باشد.

- مقدار منیزیم در شورابه‌های نفتی جهان نیز حائز اهمیت می باشد. تغییرات دامنه آن از ۵۹ میلی گرم بر لیتر در نمونه MN2-07 میدان مارون تا ۱۱۹۵ میلی گرم بر لیتر در نمونه AZ3-03 در میدان اهواز تغییر می کند، که متوسط ۶۹۰ میلی گرم بر لیتر است. اگرچه، متوسط منیزیم در شورابه های نفتی پژوهش حاضر کمتر از متوسط شورابه‌های نفتی جهان (میلی گرم بر لیتر ۱۵۰۰؛ جدول ۴-۱۰) است، اما مقادیر منیزیم در شورابه‌های میادین اهواز و مارون بیش از متوسط آن در شورابه‌های نفتی جهان است و برای ادامه مطالعات پیشنهاد می شوند.

- پتاسیم نیز دارای دامنه‌ی تغییرات غلظت از ۲۸ تا ۹۳۰ میلی گرم بر لیتر است که میانگین غلظت آن ۵۰۲ میلی گرم بر لیتر در شورابه‌های نفتی مورد مطالعه کمتر از متوسط شورابه‌های نفتی جهان (۳۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، جدول ۴-۱۰) است.

- مقدار غلظت برم در شورابه‌های میادین نفتی مورد مطالعه از ۳۴/۷ گرم بر لیتر در میدان نفتی مسجدسلیمان تا ۷۵۳ میلی گرم بر لیتر در میدان مارون تغییر می کند که متوسط غلظت آن در کل منطقه پژوهش ۳۶۰ میلی گرم بر لیتر است، که با توجه به غلظت به نسبت بالای آن در مقایسه با سایر عناصر فرعی و کمیاب موجود در این شورابه‌ها، و مقایسه متوسط برم با متوسط آن در شورابه‌های نفتی جهان (۱۲۰۰ میلی گرم بر لیتر؛ جدول ۴-۱۰) غلظت مناسبی به حساب می آید، و بایستی از دیدگاه اقتصادی مورد توجه قرار گیرد.

- متوسط لیتیم در میدان‌های نفتی مورد مطالعه ۸/۳۱ میلی گرم بر لیتر است، که در مقایسه با مقادیر آن در شورابه‌های میادین نفتی جهان (۵۰ تا ۷۰۰ میلی گرم بر لیتر، متوسط ۳۵۰ میلی گرم بر لیتر؛ جدول ۴-۱۰) غلظت پایینی محسوب می‌شود.

- مقادیر غلظت ید (I^-) در شورابه‌های نفتی از کمینه ۰/۰۸ تا بیشینه ۱۴ میلی گرم بر لیتر تغییر می‌کند و میانگین آن ۵/۳۳ میلی گرم بر لیتر است که خیلی پایین‌تر از مقدار آن در شورابه‌های نفتی جهان (۳۵ تا ۶۰ میلی گرم بر لیتر) است.

- در نهایت، مقادیر غلظت عناصر برم، کلر، منیزیم، سدیم، و تا حدودی استرانسیم در شورابه‌های نفتی مورد مطالعه در مقایسه با مقادیر غلظت این عناصر در شورابه‌های نفتی جهان از غلظت‌های مناسبی برخوردار هستند. در صورت احداث واحدهای مختلف، علاوه بر این که بخشی از آب مورد نیاز واحدهای صنعتی مناطق نزدیک تامین می‌شود، می‌توان با استحصال و فروش فرآورده‌های معدنی حاصل از این واحدها بخش مهمی از هزینه‌های نگهداری و استفاده از آن‌ها را تامین نمود.

۵-۲ پیشنهادات

- مطالعه‌ی شورابه‌های تعداد معدودی از چاه‌های این میادین فوق‌عظیم برای شناخت وضعیت ژئوشیمیایی و ارزیابی پتانسیل اقتصادی کافی نبوده و مطالعات دقیق‌تر و گسترده‌تر کاملاً ضروری می‌باشد. در این راستا پیشنهاد می‌شود:

- تعداد چاه‌های بیشتری انتخاب شده و شورابه‌های آن‌ها مورد تجزیه و تحلیل شیمیایی و ایزوتوپی قرار گیرند.
- هر میدان به‌صورت جامع و دقیق مورد بررسی قرار گیرد سپس میادین با یکدیگر مقایسه شوند و مورد تجزیه و تحلیل قرار گیرند.

- همچنین با توجه به افزایش غلظت برخی عناصر با ازدیاد عمق، پیشنهاد می‌شود که سازندهای شورابه‌دار عمیق‌تر مورد توجه جدی قرار گیرند و پتانسیل اقتصادی عناصر بور، لیتیم، برم، و ید بررسی شود.

- ایران دارای ده‌ها میدان نفتی کوچک و بزرگ بوده و هرکدام از این میادین به‌صورت بالقوه دارای پتانسیل اقتصادی می‌باشند. لذا ضروری است که علاوه بر کسب اطلاع از ماهیت ژئوشیمیایی سیالات درون این منابع، پتانسیل اقتصادی آن‌ها نیز بررسی شود.

منابع

- آقاباتی.ع؛ زمین شناسی ایران. انتشارات سازمان زمین شناسی کشور. ۱۳۸۳.
- برزگر، ف (۱۳۶۰) گسله رازک. خلاصه مقالات سومین سمپوزیوم زمین شناسی ایران، انجمن نفت ایران. ص. ۳۲.
- بی باک، ف.، شمعانیان اصفهانی، غ.، خواجه، م.، و میرنژاد، ح.، (۱۳۹۳) سنگ نگاری و کانی شناسی سازندهای آپشرون و آگچاگیل در معدن ید اینچه و تاثیر آن بر ترکیب شورابه های یددار، هجدهمین همایش انجمن زمین شناسی ایران، ۸، صفحه.
- ترشیزیان، ح.، (۱۳۸۸) تکامل شورابه ها و تشکیل کانی های تبخیری در پلایای ساغند ایران مرکزی، و مقایسه آن با دریاچه بزرگ نمک و حوضه دره مرگ در ایالات متحده، نشریه بلورشناسی و کانی شناسی ایران دوره ۱۷، شماره ۱، صفحه ۴۳ تا ۵۴.
- تنگستانی، ع.، امرایی، ب.، و دلبر، غ.ر.، ۱۳۹۶. بررسی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آب تراز کشتی ها و آب دریا پیرامون پایانه پتروشیمی خارک، خلیج فارس. مجله پژوهش های علوم و فنون دریایی، سال دوازدهم، شماره سوم، صفحات ۴۴ تا ۵۳.
- خواجه، م.، رحمتی، م.، و اسماعیلی، د.، (۱۳۸۵) اکتشاف ماده معدنی ید در شورابه سازندهای آپشرون، آگچاگیل و چلکن در شمال گرگان. بیست و پنجمین گردهمایی علوم زمین کشور، سازمان زمین شناسی و اکتشافات معدنی کشور، ۸ صفحه.
- داوری، ن.، روزبه کارگر، س.، و درویشی، ج.، (۱۳۹۰) گزارش مکان یابی و مقادیر عناصر در شورابه ها و نمک های بستر دریاچه ارومیه، سازمان زمین شناسی و اکتشافات معدنی کشور.
- دیناروند.م، شریفی.م؛ (۱۳۸۷) نگرشی بر پوشش گیاهی زیستگاه های جنوب غرب کشور، استان خوزستان؛ مجله علمی پژوهش و سازندگی شماره ۸۱.
- رحیم پور بناب، ح (۱۳۸۴) سنگ شناسی کربناته: ارتباط دیاژنز و تکامل تخلخل، انتشارات دانشگاه تهران، ۴۸۷ ص.
- رئیس پور، ک. (۱۳۸۷) تحلیل آماری و همدیدی پدیده گرد و غبار در استان خوزستان، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه سیستان و بلوچستان.

- زراسوندی، ع. (۱۳۸۸) بررسی اثرات زیست محیطی پدیده گرد و غبار در استان خوزستان (فاز اول)، اداره کل حفاظت محیط زیست استان خوزستان.

- سلیمانی، ب.، ابراهیمی، س. ا.، و ظهرا ب زاده، م.، (۱۳۹۱) کاربرد داده‌های هیدروژئوشیمیایی در مطالعه هیدرودینامیک مخزن آسماری، میدان نفتی کرنج، نشریه زمین شناسی کاربردی پیشرفته، شماره ۳، جلد ۱، صفحه ۱ تا ۱۳.

- سی سخت، و.، (۱۳۸۷) ژئوشیمی، منشاء و ارزیابی پتانسیل اقتصادی شورابه‌های میدان نفتی مارون، با تاکید بر عناصر ید، برم، سزیم، وانادیم، منیزیم، پتاسیم، و عناصر نادر خاکی، پایان نامه کارشناسی ارشد زمین شناسی، پردیس علوم، دانشکده زمین‌شناسی، دانشگاه تهران.

- غضبان.ف.؛ زمین شناسی زیست محیطی. نشر دانشگاه تهران، ۱۳۹۰

- مطیعی.ه.، ۱۳۷۴ -زمین‌شناسی ایران: زمین‌شناسی نفت زاگرس؛ طرح تدوین کتاب زمین‌شناسی ایران، جلد اول، تهران: سازمان زمین‌شناسی کشور.

- مودنی آفرانی.م. ۱۳۹۲ نحوه حضور لیتیم در شورابه ها و چگونگی استحصال آن، دانشگاه صنعتی شریف.

- میرزایی، ی.، زراسوندی، ع. ر.، و اورنگ، م.، (۱۳۹۴) تاثیر زمین‌شیمیائی مخازن نفتی آسماری بر منابع آب کارستی مسجد سلیمان، نشریه زمین شناسی کاربردی پیشرفته، دوره ۵، شماره ۱۸، صفحه ۱ تا ۱۴.

- نجف زاده، ع.، (۱۳۷۹) رسوب‌شناختی و تکامل مینرالوژی شورابه آگل با نظری بر پتانسیل‌های اقتصادی، پایان نامه کارشناسی ارشد زمین شناسی، دانشکده علوم زمین، دانشگاه شهید بهشتی.

- Ahan, J.A., 2014. Characterization of Produced Water from Two Offshore Oil Fields in Qatar. Environmental Engineering College of Engineering, Qatar University, Doha.

- Alanezi, K., Al-Samhan, M., Belkharchouche, M., Abuhaimeed, W., Alali, S., Alenizi, K., and Alfuraij, A., (2018) Comparative analysis of produced water collected from different oil gathering centers in Kuwait. Journal of Environmental Protection, 9, 736-750.

- Alavi.M.; Regional stratigraphy of the Zagros fold-thrust belt of Iran and its proforeland evolution. American Journal of Science January 2004, 304 (1) 1-20.

- Alavi.M.; Structures of the Zagros fold-thrust belt in Iran.; American Journal of Science November 2007, 307 (9) 1064-1095.

- Alavi.M.; Tectonics of the zagros orogenic belt of iran: new data and interpretations.; Tectonophysics, Volume 229, Issues 3–4, 30 January 1994, Pages 211-238.

- Albemarle Corporation (2011) Albemarle Corporation announces discovery in lithium production. Press Release, 29 April 2011. <https://www.albemarle.com>
- Al-Mimar.H.S., Awadh.S.M., Al-Yaseri.A.A. & Yaseen.Z.M. ; Sedimentary units-layering system and depositional model of the carbonate Mishrif reservoir in Rumaila oilfield, Southern Iraq; Modeling Earth Systems and Environment volume 4, pages1449–1465 (2018).
- Angino, E.E., 1967. Dissolved salts in oilfield brines a wasted resource? In: E.E. Angino and R. Hardy (Editors), proceedings 3rd forum on geology of industrial minerals. State Geological Survey of Kansas, Special Distribution Publication, 34, 120-125.
- Arvidson, J. D.. "Relationship of Forest Thinning and Selected Water Quality Parameters in the Santa Fe Municipal Watershed, New Mexico." (2007-2006).
- Awadh, S.M., 2018. [Chemical, physical characterization and salinity distribution of the oilfield water in the Upper Sandstone Member of the Zubair reservoir at Rumaila North Oilfield, Southern Iraq.](#) Iranian Journal of Oil and Gas Science and Technology, 1 (22), 20-39.
- Awadh, S.M., Al-Mimar, H.S., Al-Yaseri, A.A., 2018. Salinity mapping model and brine chemistry of Mishrif reservoir in Basrah oilfields, Southern Iraq. Arabian Journal of Geosciences. 11.
- Bahroudi.A, Koyi.H.A.; Tectono-sedimentary framework of the Gachsaran Formation in the Zagros foreland basin.; Marine and Petroleum Geology, Volume 21, Issue 10, December 2004, Pages 1295-1310.
- Berberian.M., Master “blind” thrust faults hidden under the Zagros folds: active basement tectonics and surface morphotectonics.; Tectonophysics, Volume 241, Issues 3–4, 30 January 1995, Pages 193-195, 197, 199-224.
- Berberian.M., Mohajer-Ashjai.A.; Seismic risk map of Iran.; Geol. Surv. Iran, 1977.
- Berberian.M.; Maximum intensity, isoseismal and intensity zone maps of Iran (4th century BC to 1977). Geol. Surv. Iran, 1977.
- Beydoun.Z.R.; Arabian plate oil and gas: Why so rich and so prolific?.; Department of Geology, American University of Beirut, Lebanon, 1998.
- Birkle, P., Garcia, B.M., Milland, Padron, C.M., Eglington, B.M., 2009. Origin and evolution of formation water at the Jujo-Tecominoacan oil reservoir, Gulf of Mexico. Part 2: Isotopic and field-production evidence for fluid connectivity. Applied Geochemistry, 24, 555–73.
- Birkle, P., Garcia, B.M., Milland, Padron, C.M., Origin and evolution of formation water at the Jujo–Tecominoacán oil reservoir, Gulf of Mexico. Part 1: Chemical evolution and water–rock interaction.; Applied Geochemistry, Volume 24, Issue 4, April 2009, Pages 543-554.
- Birkle.P; Aragón.J.J.; Portugal.E.; Aguilar.J.L.F.; Evolution and Origin of Deep Reservoir Water at the Activo Luna Oil Field, Gulf of Mexico, Mexico .; AAPG Bulletin (2002) 86 (3): 457–484.

- Bordenave, M. L., (2002) The middle Cretaceous to early Miocene petroleum system in the Zagros domain of Iran, and its prospect evaluation, AAPG Annual Meeting, Houston, Texas, 1-9.
- Bordenave. M.L., JA Hegre.; The influence of tectonics on the entrapment of oil in the Dezful Embayment, Zagros Foldbelt, Iran.; Volume28, Issue4, October 2005,Pages 339-368.
- Bordenave. M.L.; The Middle Cretaceous to Early Miocene Petroleum System in the Zagros Domain of Iran and Its Prospect Evaluation,2002.
- Bradley, D.C., Stillings, L.L., Jaskula, B.W., Munk, L.A. and McCauley A.D., 2017. Lithium. Chapter K of critical mineral resources of the United States—economic and environmental geology and prospects for future supply. Professional Paper 1802–K. U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey, Reston, Virginia.
- Bradley, W., Munk, L. A., Jochens, H., Hynek S., and Labay, K., (2013) A Preliminary deposit model for lithium brines
- Brandt, E.N., Cassar, A.J., Kohl, G.S., Ziemelis, M.J. and Bohning, J.J., 1997. A National historic chemical landmark: First commercial production of Bromine in the United States, American Chemical Society, Midland, MI, 8p.
- British Geological Survey, (2016) Lithium. Definitions, mineralogy and deposits. Natural Environment Research Council, Minerals UK Centre for sustainable mineral development, 39 p.
- British Geological Survey, 2016. Lithium. Minerals UK, Centre for sustainable mineral development. British Geological Survey, Keyworth, Nottingham, NG125GG, United Kingdom. www.mineralsUK.com.
- Carpenter, A.B., (1978) Origin and chemical evolution of brines in sedimentary basins. Oklahoma Geological Circular 79, 60-77.
- Chan, L. H., Starinski, A., Katz, A., (2002) The behavior of lithium and its isotopes in oilfield brine: evidence from the Heletz-Kokhav field. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 66 (4), 615-623.
- Chaudhuri, S., 1978. Strontium isotopic composition of several oilfield brines from Kansas and Colorado. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42, 329–31.
- Chaudhuri, S., Broedel, V., Clauer, N., 1987. Strontium isotopic evolution of oilfield waters from carbonate reservoir rocks in Bindley field, central Kansas, U.S.A. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51, 45–53.
- Chen, J., Liu, D., Peng, P., Yu, C., Zhang, B., Xiao, Z., 2013. The sources and formation processes of brines from the Lunnan Ordovician paleokarst reservoir, Tarim Basin, northwest China. *Geofluids*, 13, 381–394.

- Chi.G, Savard.M.M.; Sources of basinal and Mississippi Valley-type mineralizing brines: mixing of evaporated seawater and halite-dissolution brine.; Chemical Geology, Volume 143, Issues 3–4, 8 December 1997, Pages 121-125.
- Clark.I.D., Fritz.P.; Environmental Isotopes in Hydrogeology.; Copyright Year 1997, ISBN 9781566702492, Published July 23, 1997 by CRC Press, 342 Pages.
- Clayton, R.N., Friedman, I., Graf, D.L., Mayeda, T.K., Meents, W.F., Shimp, N.F., 1966. The origin of saline formation waters 1. isotopic composition. Journal of Geophysical Research, 71, 3869–82.
- Collins, A. G., (1975) Geochemistry of oilfield waters. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam-Oxford New York. 485 p.
- Collins, A.G., 1976. Lithium abundances in oilfield waters, in lithium resources and requirements by the year 2000. U.S. Geological Survey, Reston, VA, 116-123.
- Collins. A.G., Lithium abundance in oilfield waters.; Geological Survey Professional Paper, Issue 1005, By Geological Survey (U.S.).p.116.1976.
- Craig.H.; Isotopic Variations in Meteoric Waters.; SCIENCE.; 26 May 1961, Vol 133, Issue 3465, pp. 1702-1703.
- Daitch, P.J., 2018. Lithium extraction from oilfield brine. Thesis presented to the faculty of the graduate school of the University of Texas at Austin in partial fulfillment of the requirements for the degrees of master of science in energy and earth resources and master of business administration. The University of Texas at Austin.
- Davis.R.A.;Rizk.T.; Stott.J.F.; Eden.R; McElhiney.J.E.; Hardy.J.A.; The Effect of Desulphated Seawater Injection on Microbiological Hydrogen Sulphide Generation and Implication for Corrosion Control .; C.Di Iorio.; Corrosion 98, San Diego, California, March 1998.
- Dong.Y.P., Meng.Q.F., Feng.H.T., Cui.X.M.; Separation and economic recovery of strontium from Nanyishan oil-field water, China.; NREI , Vol. 15 (2009).
- Eccles, D., and Geol, P., (2016) A geological introduction to lithium-rich oilfield brine in west-central Alberta. Report prepared for MGX Minerals Inc. Suite 303, 1080, Howe St., Vancouver, BC V6C 2T1.
- Eccles, D., Geol, P., Dufresne, M., McMillan, K., Touw, J., and Clissold, (2012) Maiden Li-K-B-Br-Ca-Mg-Na resource estimate report on lithium-enriched formation water, Fox Creek Property, Swan Hills area, west-central Alberta. Report prepared for Channel Resources Ltd. 910-475 West Georgia St, Vancouver, British Columbia, Canada V6B 4M9, TS 83K1, 2, 83F15, 16.
- Eccles, D.R. and Berhane, H., 2011. Geological introduction to lithium-rich Formation water with emphasis on the Fox Creek area of west-central Alberta (NTS 83F and 83K). ERCB/AGS Open File Report- 10.

- Eccles, R., Geol, P. and Dufresne, M., 2016. Geological introduction to the lithium-brine potential at Mgx minerals INC. Sturgeon Lake sub-property, west-central Alberta. National Topographic System Map Sheets: 83N04, 03; 83K13, 14.
- Esrafil-Dizaji.B., Rahimpour-Bonab.H.; Effects of depositional and diagenetic characteristics on carbonate reservoir quality: a case study from the South Pars gas field in the Persian Gulf.; [Petroleum Geoscience](#), [Volume 15, Issue 4](#), Nov 2009, p. 325 – 344.
- Falcon.N.L.; Major Earth-Flexuring In The Zagros Mountains Of South-West Iran.; Quarterly Journal of the Geological Society, 117, 367-376, 1 March 1961.
- Falcon.N.L.; Southern Iran: Zagros Mountains.; Geological Society, London, Special Publications, 4, 199-211, 1 January 1974.
- Freeman, J.F., (2007) The use of bromide and chloride mass ratios to differentiate salt-dissolution and formation brines in shallow ground waters of the western Canadian sedimentary basin, *Hydrogeology Journal*, 15, 1377–1385.
- Freeman.W.J.; Hilbert transform for brain waves.; January 2007Scholarpedia 2(1):1338.
- Freeze, R.A. and Cherry, J.A.: Groundwater, Prentice Hall Inc., Upper Saddle River, 1979.
- Fritz.p, Frape.S.K., McNutt.R.H; Strontium isotopic composition of some brines from the Precambrian Shield of Canada.; *Chemical Geology*, Volume 46, Issue 3, October 1984, Pages 205-215.
- Fritz.p, Frape.S.K., McNutt.R.H; Water-rock interaction and chemistry of groundwaters from the Canadian Shield.; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume 48, Issue 8, August 1984, Pages 1617-1627.
- Fritz.p, Frape.S.K.; Saline groundwaters in the Canadian Shield.; *Chemical Geology*, Volume 36, Issues 1–2, June 1982, Pages 179-190.
- Garrett, D. E., (2004) Handbook of lithium and natural calcium chloride, their deposits, processing, uses and properties. Elsevier Academic Press, 476 p.
- Guilbert, J.M. and Park, C. F. (1986) The Geology of Ore Deposits. W. H. Freeman and Company, New York.1986.
- Haidari, K, Amini,A. Aleali.M, Solgi.A.; Distribution pattern of Ahwaz sandstone and Kalhur evaporite members of Asmari Formation in Dezful Embayment and Abadan plain, a basis for stratigraphic traps studies.; Tehran, University of Tehran Press,2019-2020.
- Hanor.J.S.; Barite–Celestine Geochemistry and Environments of Formation.; *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* (2000) 40 (1): 193–275.
- Hardie, L. A., and Eugster, H. P., (1978) Saline lakes. In *Lakes Chemistry, Geology, Physics* (ed. A. Lerman), p 237–293. Springer.

- Heydari.E.; Tectonics versus eustatic control on supersequences of the Zagros Mountains of Iran.; Tectonophysics, Volume 451, Issues 1–4, 28 April 2008, Pages 56-70.
- Holmes-Fairley, R., 2005. What is sea water? Reef keeping: An Online Magazine, Issue 11, 18 pp.
- Hounslow, A.W.; Water quality data, analysis and interpretation; Lewis. New York. US. 1995. 397 p.
- Jayroe, D., 2018. Arkansas set to play major role in electric vehicle market, Arkansas money and politics, <https://amppob.com/arkansas-role-electric-vehicle-market>.
- Kavanagh, L., Keohane, J., Cabellos, g. g., Lloyd, A., and Cleary, J., (2018) Global lithium Sources-Industrial use and future in the electric Vehicle industry: A review. Resources, 7, 57, doi:10.3390/resources7030057.
- Khaled.H.; Tectonic History and Present-Day Deformation in the Zagros Fold-Thrust Belt.; Uppsala: Acta Universitatis Upsaliensis , 2002. , p. 13.
- Kharaka.Y.K and Thordsen.J.J.; Stable isotope geochemistry and origin of waters in sedimentary basins.; Isotopic Signatures and Sedimentary Records pp 411-466.1992.
- Kharaka.Y.K., Ambats.G, Presser.T.S., Davis.R.A.; Applied Geochemistry, Volume 11, Issue 6, November 1996, Pages 797-802.
- Kharaka.Y.K., ChudaevO.V., Balkema. A.A.; Water-rock interaction. Proceedings of the 8th international symposium, Vladivostok, August 1995.
- Le Dirach, J., Nisan, S., and Poletiko, C., (2005) Extraction of strategic materials from the concentrated brine rejected by integrated nuclear desalination systems, Desalination, 182 (1-3), 449-460.
- Leonard. A.R., Ward.P.E; Use Of Na/Cl Ratios To Distinguish Oil-Field From Salt-Spring Brines in Western Oklahoma.; Geological Survey Research, Oklahoma City, 1962.
- Li, H., 2013. Produced Water Quality Characterization and Prediction for Wattenberg Field. Civil and Environmental Engineering, Colorado State University, Fort Collins.
- Lis, G., Wassenaar, L. I., and Hendry, M. J. (2007) High-precision laser spectroscopy D/H and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ measurement of microliter natural water samples. American chemical society, 80 (1), pp 287–293.
- Logan.W.S & Nicholson.R.V.; Origin of Dissolved Groundwater Sulphate in Coastal Plain Sediments of the Rio de la Plata, Eastern Argentina.; Aquatic Geochemistry volume 3, pages305–328 (1997).
- Mc Eachern, P., (2017) Lithium recovery from oilfield produced water brine and wastewater treatment. Report prepared for MGX minerals.

- McCaffrey, M.A., Lazar, B., and Holland, H.D., (1987) The evaporation path of seawater and the coprecipitation of Br^- and K^+ with halite. *J. Sediment. Petrol.*, 57, 928–937.
- McEachern, P., 2017. Lithium recovery from oilfield produced water brine and Wastewater treatment. Report Prepared for MGX Minerals.
- Miliareis.G., liopoulou.P.; Clustering of Zagros Ranges from the Globe DEM representation.; *International Journal of Applied Earth Observation and Geoinformation*.Volume 5, Issue 1, February 2004, Pages 17-28.
- [Millero, F.J., Feistel, R., Wright, D.G., McDougall, T.J., 2008. The composition of Standard Seawater and the definition of the Reference-Composition Salinity Scale. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 55 \(1\), 50-72.](#)
- Moniz. A; Key.R.M.; Bingen.B.; Barton.E.; Daudi.E; Manuel.S.; Kimberlites in a Karoo graben of northern Mozambique: Tectonic setting, mineralogy and Rb-Sr geochronology.; *South African Journal of Geology* (2007) 110 (1): 111–124.
- Munk, L. A., Hynek, S. A., Bradley, D. C., Boutt, D., Labay, K., and Jochens, H., (2016) Lithium brines: A global perspective. *Society of Economic Geologists, Inc., Reviews in Economic Geology*, 18, 339–365.
- Munk, L.A., Hynek, S.A., Bradley, D.C., Boutt, D., Labay, K. and Jochens, H., 2016. Lithium brines: A global perspective. *Reviews in Economic Geology*, 18, 339–365
- O'Brien, C.A.E. (1950) Tectonic Problems of the Oil Field Belt of Southwest Iran. *Proceedings of 18th International of Geological Congress, London*, 45-58.
- Open-File Report 1006, USGS professional paper, 1-6.
- Rebello, L.R.B., Siepmann, T., Drexler, S., 2020. Correlations between TDS and electrical conductivity for high-salinity formation brines characteristic of South Atlantic pre-salt basins. *Water SA*, 46(4), 602–609.
- Richter.B.C., Kreitler.C.W., *Geochemical techniques for indentifying sources of groundwater salinization: Boca Katon*, 1993.
- Rittenhouse,G., Fulton, R.B., Grabowski, R.J. and Bernard, J.L. (1969) Minor elements in oilfield waters. *Chemical Geology*, Volume 4, Issues 1–2, March 1969, Pages 189-209.
- Rostron, B.J., Kelley, L.I., Kreis, L.K., and Holmden, C. (2002): Economic potential of formation brines: Interim results from the Saskatchewan brine sampling program; in *Summary of Investigations 2002, Volume 2, Saskatchewan Geological Survey, Sask. Industry Resources, Misc. Rep. 2002-4.2,Paper C-1*, 29p
- Sanders.L.L.; *Geochemistry of Formation Waters from the Lower Silurian Clinton Formation (Albion Sandstone), Eastern Ohio*1.; *AAPG Bulletin* (1991) 75 (10): 1593–1608.

- Schnebele, E.K., 2018. Bromine, in 2016 Minerals Yearbook. U.S. Geological Survey, Reston, VA, 8p.
- Sepehr.M., Cosgrove.J.w.; Structural framework of the Zagros Fold–Thrust Belt, Iran.; Marine and Petroleum Geology., Volume 21, Issue 7, August 2004, Pages 829-843.
- Sherkati.S., Letouzey.J.; Variation of structural style and basin evolution in the central Zagros (Izeh zone and Dezful Embayment), Iran.; Marine and Petroleum Geology., Volume 21, Issue 5, May 2004, Pages 535-554.
- Sherkati.S., Molinaro.M., De Lamotte.D.F., Letouzey.J.; Detachment folding in the Central and Eastern Zagros fold-belt (Iran): salt mobility, multiple detachments and late basement control. Journal of Structural Geology.; Volume 27, Issue 9, September 2005, Pages 1680-1696.
- Simandi, G. J., Akam, C., Yakimoski, M., Richardson, D., Teucher, A., Cui, Y., Paradis, S., McPhail, S., and Ferri, F., (2018) Potential of recovering elements from produced water at oil and gas fields, British Columbia, Canada. Geology, 9, 09-25.
- Snyder S.A. .; B.J. Vanderford, R.A. Pearson, D.J. Rexing, Analysis of Endocrine Disruptors, Pharmaceuticals, and Personal Care Products in Water Using Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry. Anal. Chem. 2003, 75, 22, 6265–6274.
- Sonnenfeld, P., (1984) Brine and Evaporites. Orlando, Academic Press, 613 p.
- Stash.S; Evaluation of Stable Chlorine and Bromine Isotopes in Sedimentary Formation Fluids.; University Avenue West Waterloo, Ontario, Canada N2L 3G1, 2008-05-21.
- Stöcklin.J.; 1968. Salt deposits of the Middle East. Geological Survey Institute, United Nations.
- Sykes, J., 2019. A global overview of the geology and economics of lithium production. Strategist MinEx Consulting, Perth, Australia, www.MinExConsulting.com.
- Tadayon.M., Rossetti.F., Zattin.M., Francois.T.; Thermochronological comparison between evolution of hinterland near field and far field of Zagros convergence margin.; .; Fri, 8 Jun 2018.
- Thordsen, J.J., Kharaka, Y.K., and Kakouros, E., 2004, Removal of contaminant salt from a depleted petroleum field by runoff--Results from OSPER "A" site, Osage County, Oklahoma, in International Petroleum Environmental Conference, Albuquerque, New Mexico, October 11-15, 2004.
- U.S. Geological Survey, 2020. Lithium, Mineral Commodity Summaries, pp. 98-99.
- Walter.L.M.; Stueber. A.M.; T.J. Huston.; Br-Cl-Na systematics in Illinois basin fluids: Constraints on fluid origin and evolution .; Geology (1990) 18 (4): 315–318.
- Watkin.J.W., 1954 Analytical methods of testing waters to be injected into subsurface oil-productive strata.
- White.D.; Magmatic, Connate, And Metamorphic Waters.; Volume 68, Number 12, December 1957.

Abstract

Gas and petroleum production in petroleum fields can be accompanied by brine production. With its huge hydrocarbon resources, Iran has a great potential of economic exploitation to produce brines. There is a hope to use the brines in near future because of advancement of technology. To survey and evaluate the potential of valuable mineral elements in brines produced from oil wells, to determine the probable origin of brines, and the salinity of water produced by oil wells in Full of oil areas of the south, Ahvaz, Aghajari, Maroon, Masjed Soleiman, Lali and Zeilai oil fields were chosen. 10 samples of produced saline water have been extracted from the mentioned oil fields. In this study, Advanced Instrumental analysis methods such as induced coupling-optical emission plasma spectroscopy (ICP-OES), ion exchange spectrometry and Leitzro's spectroscopy Arrangements for measuring major, minor, and trace elements, fluorine anions, chlorine, bromine and iodine, total soluble solids (TDS), acidity (pH), electrical conductivity (EC), sulfate anions (SO_4^{2-}) and bicarbonate (HCO_3^-), as well as determination of isotopic oxygen and deuterium ratios, were used to evaluate feasibility study of valuable mineral elements and determine the salinity source of water produced by oil reservoirs, saline water samples. The EC value varies from a minimum of $9785 \mu\text{S}/\text{cm}$ in Maroon oil field (MN2-07) to a maximum of $324554 \mu\text{S}/\text{cm}$ in Ahvaz oil field (AZ3-03) with an average of $201621 \mu\text{S}/\text{cm}$. The values of TDS concentration in the brackets of the studied oil fields in Dezful depression fall from minimum $6360 \text{ mg}/\text{l}$ in Maroon field (MN2-07) to maximum $210960 \text{ mg}/\text{l}$ in Ahvaz field (AZ3-03) and their average is $131054 \text{ mg}/\text{l}$.

The average amount of TDS in the studied oil brines is very similar to some of the oil brines in the world. The primary source of brine can be evaporated Old Sea or present-day seawater, salt dissolution, or atmospheric water. The primary origin of the brines produced from the studied reservoirs was most likely the old sea water evaporated in lagoon environments.

The water type of the studied samples is from chloride-sodium to chloride-sodium-calcium. The concentration of elemental brine produced by reservoirs can also vary over time due to evaporation and the water-rock reaction. The elements Li, Sr, Br and I, which are very important for the extraction of oil brines, these elements, especially I in the studied samples are less concentrated in the studied samples compared to the brines produced from the world's oil fields.

However, the concentration of Br, Li, Sr and other major elements in the saline waters produced by the studied oil fields are high compared to seawater, in case of construction of extraction units and extraction of important mineral elements from oil brines, in addition to part It is supplied from the water required by the industrial units of the nearby areas. It is possible to provide an important part of the maintenance and use costs by extracting and selling the mineral products obtained from these units.

Keywords: Oilfield waters, Chemical composition, Feasibility study of valuable elements, Source of brines, Stable isotopes, Dezful depression



Shahrood University of Technology

Faculty of Earth Sciences

M.Sc. Thesis in Geochemistry

Feasibility study of extraction of valuable elements in the oilfield brines of Dezful Depression

By: Fatemeh Askari Dehnashi

Supervisor:

Dr. Masuod Alipour asl

Advisor:

Dr. Rahim Bagheri

Industrial advisor:

Eng. Mosoud Shayesteh

October 2021