

تفکیک هاله‌های آلودگی نفتی آب زیرزمینی در محدوده صنعتی جنوب تهران

کمال خدایی، هادی تابانی، علی‌اکبر شهنساری، سید حسن قریشی، زهرا بوسلیک، بنیامین رضازاده و مجید مختاری

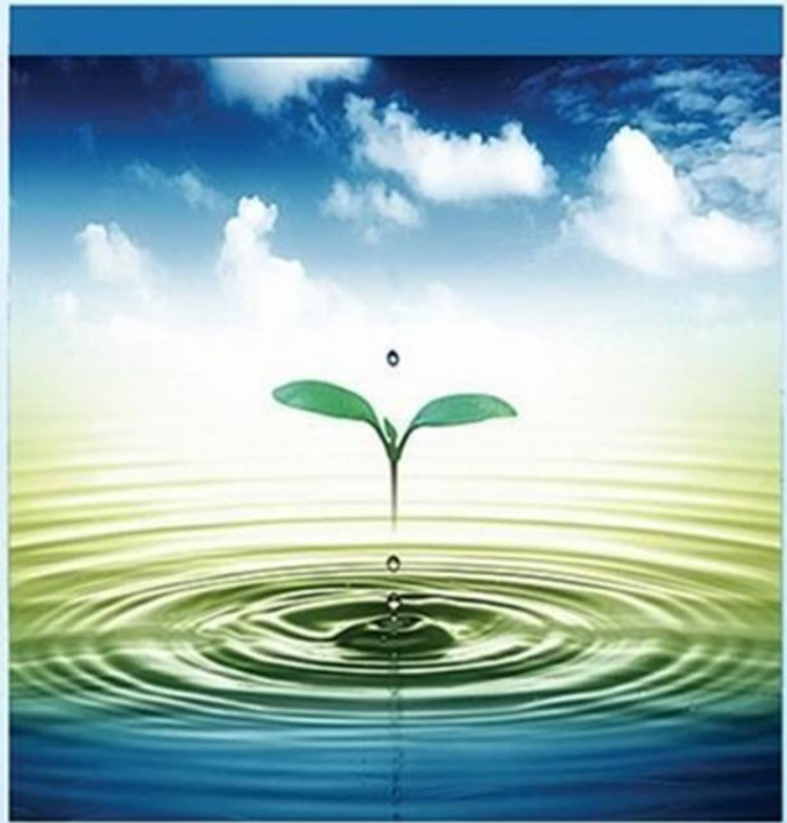
دوره ۷، شماره ۳، پاییز ۱۴۰۰، صفحات ۴۹۳-۴۷۷

Vol. 7(3), Autumn 2021, 477-493

DOI: 10.22034/JEWE.2021.259994.1475

**Separation of Oil Pollution Plumes of
Groundwater in the Industrial Area of South
Tehran**

Khodaei, K., Tabani, H., Shahsavari, A., Qureshi, H.,
Boosalik, Z., Rezazadeh, B. and Mokhtari, M.



www.jewe.ir

OPEN ACCESS

ارجاع به این مقاله:

خدایی، ک.، تابانی، ه.، شهنساری، ع.، قریشی، ح.، بوسلیک، ز.، رضازاده، ب. و مختاری، م. (۱۴۰۰). تفکیک هاله‌های آلودگی نفتی آب زیرزمینی در محدوده صنعتی جنوب تهران. محیط‌زیست و مهندسی آب، دوره ۷، شماره ۳، صفحات: ۴۹۳-۴۰۷.

Citing this paper: Khodaei, K., Tabani, H., Shahsavari, A., Qureshi, H., Boosalik, Z., Rezazadeh, B. and Mokhtari, M. (2021). Separation of oil pollution plumes of groundwater in the industrial area of south Tehran. Environ. Water Eng., 7(3), 477-493. DOI: 10.22034/JEWE.2021.259994.1475

مقاله پژوهشی

تفکیک هاله‌های آلودگی نفتی آب زیرزمینی در محدوده صنعتی جنوب تهران

کمال خدایی^{۱*}، هادی تابانی^۱، علی‌اکبر شهسواری^۱، سید حسین قریشی^۲، زهرا بوسلیک^۱، بنیامین رضازاده^۳
و مجید مختاری^۴

^۱استادیار، گروه زمین‌شناسی محیطی، پژوهشکده علوم پایه کاربردی جهاد دانشگاهی، تهران، ایران
^۲کارشناس ارشد مهندسی محیط زیست، شرکت پالایش نفت تهران
^۳کارشناس ارشد، گروه زمین‌شناسی محیطی، پژوهشکده علوم پایه کاربردی جهاد دانشگاهی، تهران، ایران
^۴کارشناس برق الکترونیک، شرکت پالایش نفت تهران، تهران، ایران

*نویسنده مسئول: khodaei@acecr.ac.ir

تاریخ پذیرش: [۱۴۰۰/۰۳/۱۸]

تاریخ بازنگری: [۱۴۰۰/۰۲/۰۴]

تاریخ دریافت: [۱۳۹۹/۰۹/۱۱]

چکیده

با توجه به حجم بالای فعالیت‌های نفتی، احتمال بروز آلودگی‌های نفتی آب زیرزمینی وجود دارد که نیازمند منشأیابی، پاک‌سازی، مدیریت و پایش گسترده می‌باشند. در محدوده صنعتی ری با وجود آلودگی نفتی گسترده، تا پیش از پژوهش حاضر منشأیابی آلودگی نفتی آب زیرزمینی صورت نگرفته است و مطالعات قبلی تنها به مطالعات اکتشافی و استحصال مواد نفتی محدود شده بود. هدف از پژوهش حاضر، تعیین و تفکیک منشأهای نشت مواد نفتی به آب زیرزمینی در محدوده صنعتی ری بود. برای این منظور زمین‌شناسی زیرسطحی و هیدروژئولوژی منطقه با حفر چاه‌های اکتشافی و تحلیل اطلاعات بررسی شده، و مدل مفهومی منطقه تهیه شد. سپس از تمامی منابع بالقوه آلاینده و چاه‌های پایش موجود در منطقه نمونه‌برداری شده و آنالیزهای تقطیر و کروماتوگرافی گازی- طیف‌نگاری جرمی و تحلیل‌های هیدروژئولوژیکی انجام شد. بر اساس نتایج حاصل از این پژوهش، ۵ هاله اصلی آلودگی در منطقه مشخص گردید. یافته‌های پژوهش نشان می‌دهد در صورتی که آلودگی از یک نوع فرآورده باشد، روش تقطیر سریع‌ترین و کم‌هزینه‌ترین روش شناسایی و تفکیک هاله‌های آلودگی می‌باشد. زمانی که آلودگی، تلفیقی از انواع ترکیبات باشد و یا تعداد منشأهای آلودگی زیاد باشد، استفاده از تحلیل نتایج کروماتوگرافی گازی-جرمی و نسبت‌های مختلف ترکیبات به‌همراه تحلیل‌های هیدروژئولوژیکی مورد نیاز می‌باشد. عمده نشتی‌های منطقه مورد مطالعه از خطوط انتقال فرآورده‌های نفتی مدفون در زیرزمین بود که معمولاً فرآورده‌های نفتی را با فشار بالا منتقل می‌کنند.

واژه‌های کلیدی: آب زیرزمینی؛ آلودگی نفتی؛ آنالیزهای تقطیر؛ تفکیک هاله‌های آلودگی؛ GC-MS

۱- مقدمه

آلاینده‌های خاک و آب‌های زیرزمینی با مواد نفتی به‌ویژه در اطراف تأسیسات و صنایع مرتبط با پالایش و انتقال نفت حساسیت ویژه‌ای دارد، چرا که معمولاً از شروع آلودگی تا تشخیص آن مدت‌زمان طولانی می‌گذرد و در صورت بروز، درمان آن به زمان و هزینه‌های اقتصادی چشم‌گیری نیاز دارد (Ebrahimi 2011). آگاهی از منشأ مواد نفتی نشت شده در فعالیت‌ها و صنایع مرتبط با نفت و زمان وقوع و توزیع این نشت از مهم‌ترین مسائلی است که در مطالعه‌های محیط‌زیستی به‌منظور مقابله با آلودگی‌های محیط‌های آبی و خاکی مورد توجه قرار می‌گیرد. پژوهش‌گران مختلف روش‌های متعددی را در مسائل مرتبط با آلودگی نفتی مورد استفاده قرار می‌دهند که به برخی از متداول‌ترین این روش‌ها اشاره شده است: استفاده از فن‌های ایزوتوپی (Ahad et al. 2012; Ya et al. 2020)، کروماتوگرافی گازی و طیف‌سنجی جرمی (Xiong et al. 2014; Chua et al. 2020)، ترکیبی (Chen et al. 2012; Fernández-Varela et al. 2020)، رنگ‌سنجی (Woodland et al. 2019)، ردیاب‌ها و فن‌های ژئوشیمیایی (Gibson et al. 2016; Ismail et al. 2011)، سنجش‌ازدور و استفاده از تصاویر ماهواره‌ای (Brekke and Solberg 2005; Adamo et al. 2009)، استفاده از فن‌های فلورسانس (Arques-Orobon et al. 2020)، تاکنون مطالعات بسیار زیادی در زمینه آلودگی ناشی از فعالیت‌های نفتی در سراسر دنیا صورت گرفته است. Mohler et al. (2020) در یک مطالعه، از هر دو روش GC-MS-TOFMS و Orbitrap ESI-MS برای تشخیص و توصیف^۱ OCOCها یا ترکیبات آلی حاوی اکسیژن موجود در آب زیرزمینی در سابتی در آمریکا که یکی از خطوط لوله انتقال نفت خام آن در چند دهه قبل شکسته شده بود، استفاده کردند. بر اساس مقایسه نتایج هر دو روش، این پژوهشگران نتیجه گرفتند که OCOCهایی (ترکیبات آلی حاوی اکسیژن) که بیش از ۱۰۰ m از محل منبع رهاسازی مواد نفتی دور هستند از OCOCهایی که هنوز در ارتباط با هیدروکربن‌های نفتی می‌باشند، متفاوت هستند. اندازه و

پیچیدگی ساختار شیمیایی ترکیبات دور از منبع نسبت به مواد موجود در چاه‌های نزدیک منبع افزایش می‌یابد و احتمالاً این مواد ناشی از بیوسنتز یا دیگر فرآیندهایی است که در آب‌های طبیعی رخ می‌دهد و بعید است که ناشی از تجزیه مواد نفتی در مسیر جریان باشند. (Suppajariyawat et al. 2019) از ترکیبات شیمیایی و مواد افزودنی برای طبقه‌بندی و تفکیک انواع بنزین و گازوئیل با استفاده از کروماتوگرافی گازی - طیف‌سنجی جرمی و تجزیه و تحلیل شیمیایی استفاده کردند. آن‌ها این مطالعه را روی بنزین و گازوئیل‌های فروخته‌شده در شهر لینکلن (انگلستان) طی چهار فصل انجام دادند. نمونه‌های مورد مطالعه نشان‌دهنده هشت مارک مختلف دیزل بودند که توسط کروماتوگرافی گازی-طیف‌سنجی جرمی (GC-MS) از هم تفکیک شدند. Riley et al. (2018) نیز از روش تجزیه و تحلیل کروماتوگرافی گازی - طیف‌سنجی جرمی (Py-GC-MS) برای تجزیه و تحلیل، مقایسه و تفکیک نفت‌هایی با خاستگاه‌های جغرافیایی مختلف استفاده کردند. آن‌ها با استفاده از n-پنتان، آسفالتن‌هایی را از ده نوع نفت با موقعیت جغرافیایی مختلف رسوب دادند و توسط Py-GC-MS آنالیز کردند. محققان نامبرده به این نتیجه رسیدند که Py-GC-S نمی‌تواند یک نمونه نفت فرسوده و یک نمونه نفت تازه از یک منبع مشترک را تشخیص دهد.

اکثر مطالعاتی که در زمینه آلودگی نفتی منابع آب زیرزمینی در ایران صورت گرفته است به بررسی میزان آلودگی نفتی و چگونگی توزیع آلودگی پرداخته‌اند، با این‌وجود مطالعات محدودی نیز در ارتباط با منشأ نفت صورت گرفته است. در پژوهشی با استفاده از روش کروماتوگرافی گازی-طیف‌سنج جرمی، هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای در خاک سطحی کارخانه‌های نفت و گاز مسجدسلیمان مورد بررسی و تحلیل قرار داده شد. نتایج به‌دست‌آمده از نسبت‌های مولکولی PAHs^۲ نشان داد که منشأ PAHs کليه ایستگاه‌ها مخلوطی از منابع پایرولیتیک و پتروژنیک می‌باشد (Ahmadi and Neamati et al. 2014). Hosseini Alhashimi 2018 مطالعه‌ای به‌منظور بررسی توزیع الگوی پراکنش و تعیین منشأ PAH در رسوبات سطحی سواحل جنوب غربی دریای خزر

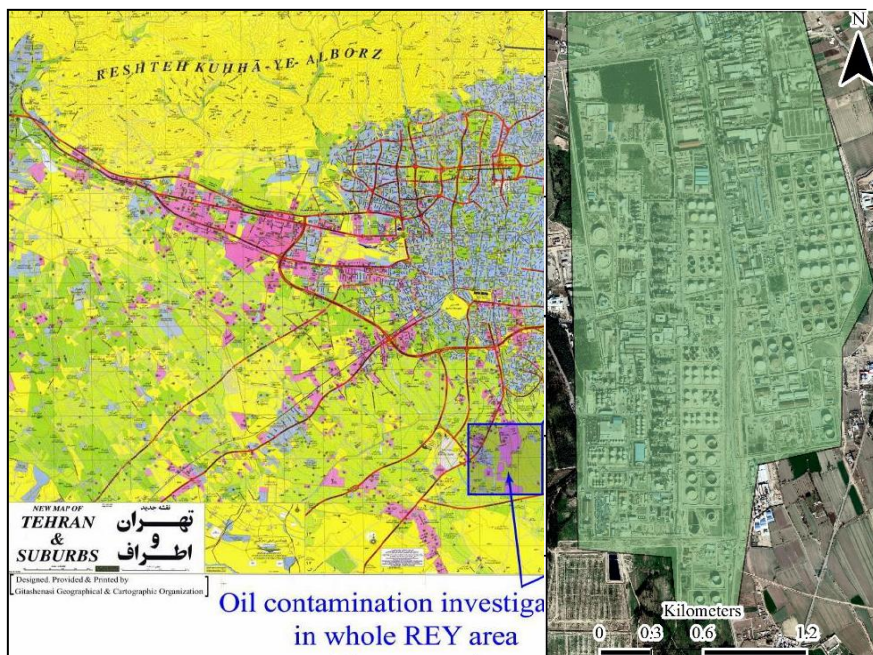
^۱Oxygen-Containing Organic Compounds^۲Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

انجام دادند. این پژوهش‌گران جهت تعیین منشأ از نسبت‌های تشخیصی همچون Ant /Ant+Phe (آنتراسن به مجموع آنتراسن و فناترن) و LMW/HMW (ترکیبات PAH با وزن مولکولی کم به PAH با وزن مولکولی زیاد) استفاده کردند. در این مطالعه منشأ غالب ترکیبات PAH پتروژنیک معرفی شد. در طرح‌های پاک‌سازی آلودگی آب زیرزمینی پس از شناخت ماهیت آلودگی و جمع‌آوری اطلاعات پایه‌ای موردنیاز، اولین مرحله در راستای پاک‌سازی آلودگی، شناخت منشأهای آلودگی و حذف این منشأها می‌باشد. زیرا که در صورت استمرار نشت آلودگی، به‌کارگیری هر نوع روش پاک‌سازی، بی‌فایده بوده و عملاً کارایی لازم را نخواهد داشت. به‌طور مثال در منطقه صنعتی ری، محدوده بسیار وسیعی به ترکیبات نفتی آلوده شده است. این محدوده بخشی از آبخوان اصلی دشت تهران (بخش جنوبی دشت تهران) و شهرستان ری می‌باشد. در این محدوده هشت شرکت صنعتی مهم فعالیت می‌کنند.

یافتن منشأ دقیق آلودگی‌های صورت گرفته می‌تواند با اجرای طرح‌های پیشگیرانه و پاک‌سازی در کاهش آلودگی آب‌وخاک نقش بسیار مهمی داشته باشد تا پس از رفع منشأ آلودگی، اقدام به پاک‌سازی محیط شود. آلودگی نفتی این منطقه از قدمت و وسعت زیادی برخوردار بوده و حاصل رخدادهای مختلف در حدود ۵۰ YI فعالیت شرکت‌های نفتی موجود در منطقه است. تنوع زیاد فرآورده‌ها، پیچیدگی‌های زمین‌شناسی، وجود شبکه‌های متعدد لوله‌های انتقال زیرزمینی، تعداد بسیار زیاد مخازن سطحی و زیرزمینی انبارش انواع ترکیبات نفتی، شناسایی و تفکیک منشأهای آلودگی را سخت می‌نماید. مطالعات پیشین، موفق به تعیین موقعیت‌ها و منابع نشت مواد نفتی نشده است. این پژوهش در راستای نقشه راه پاک‌سازی آلودگی نفتی منطقه و به‌عنوان اولین مرحله پاک‌سازی آلودگی با هدف تعیین و تفکیک هاله‌های آلودگی انجام پذیرفت.

۲- مواد و روش‌ها

این پژوهش در بازه زمانی ۱۳۹۷ تا ۱۳۹۹ توسط پژوهشکده علوم پایه کاربردی جهاد دانشگاهی برای تعیین منشأ و تفکیک هاله‌های اصلی آلودگی نفتی در منطقه صنعتی ری (شکل ۱) و طی سه مرحله اساسی شامل جمع‌آوری آمار و اطلاعات و تهیه مدل مفهومی منطقه، نمونه‌برداری، آنالیز (تقطیر و GC-MS) و تحلیل نتایج و تفکیک پالوم‌های آلودگی انجام شد.



شکل ۱- موقعیت منطقه مورد مطالعه

Fig. 1 Location of the study area

۲-۱- آمار و اطلاعات و مدل مفهومی منطقه
داده‌های استفاده شده در این پژوهش در دو بخش جداگانه مطالعات کتابخانه‌ای و برداشت‌های صحرائی توسط پژوهشکده

علوم پایه کاربردی جهاد دانشگاهی جمع‌آوری شد. در مطالعات کتابخانه‌ای، آمار و اطلاعات اولیه و نتایج پژوهش‌های انجام شده توسط پژوهش‌گران قبلی (گزارش‌ها و مقالات

۳۰۳ و ۲۵۷ نمونه می‌باشد. نمونه‌ها به‌طور دقیق و از LNAPL موجود در هر چاه در یک نوبت برداشت و برای تعیین ترکیبات نفتی به روش آنالیزهای GC-MS و تقطیر، به دانشگاه شهید بهشتی فرستاده شد و سپس اقدام به تجزیه و تحلیل نتایج گردید. موقعیت نقاط نمونه‌برداری در شکل (۲) نشان داده شده است.

۲-۳- تفکیک هاله‌های آلودگی

جهت تعیین منشأ و تفکیک هاله‌های آلودگی از نتایج آنالیزهای تقطیر، GC-MS، نسبت‌های ترکیبی و بررسی‌های هیدروژنولوژیکی به شرح زیر استفاده گردید:

الف- آنالیز تقطیر در فشار اتمسفر

شناسایی محدوده جوش مواد و محصولات نفتی با انجام تقطیر batch اتمسفری^۳ به روش استاندارد آزمایش ASTM D-86 امکان‌پذیر است. در مواردی که یک مخلوط مجهول از ترکیب چندین ماده معلوم و با درصد نامشخص در دست داریم، انجام این آزمایش، یعنی بررسی محدوده جوش آن ترکیب و تعیین بازه‌های درصدی که در بازه‌های مشخص دمایی تقطیر می‌شوند، بسیار راهگشا است و می‌تواند سرنخ‌هایی از ترکیب آلودگی به دست آمده بدهد. به منظور استفاده از روش تقطیر برای تفکیک هاله‌های آلودگی منطقه، ۵ نمونه از فرآورده‌های عمده موجود در منطقه مورد مطالعه شامل بنزین، کروسن، گازوئیل، گازوئیل یورو و پلتفورمیت مورد آزمایش قرار گرفتند، و نمودارهای تقطیر آن‌ها به عنوان شاخص مورد استفاده قرار گرفتند. در روش تقطیر نمونه بر اساس نوع ترکیب، فشار بخار، نقطه جوش اولیه یا نقطه پایانی مورد انتظار و یا هر دو، در یکی از چهار گروه تعریف شده در این استاندارد قرار می‌گیرد. متغیرهای عملیاتی دستگاه توسط گروهی که نمونه در آن قرار می‌گیرد مشخص می‌شود. ۱۰۰ ml از نمونه تحت شرایط مشخص تقطیر می‌شود.

ب- آنالیز GC-MS

به منظور استفاده از روش GC-MS در ابتدا نیاز به داشتن الگوی ترکیبات نفتی موجود در نمونه‌ها بود تا بتوان با مقایسه کروماتوگرام‌های حاصل از آنالیز نمونه‌های چاه‌های آلوده شده با مخازن که از منابع بالقوه آلودگی هستند به اطلاعات جامعی دست پیدا کنیم. بنابراین تمامی نمونه‌های چاه‌ها و مخازن با

موجود در رابطه با محدوده مورد مطالعه) از طریق سایت‌ها، سازمان‌ها و نهادهای مرتبط جمع‌آوری گردید به این ترتیب شناخت کلی از وضعیت موجود محدوده و آبخوان مورد مطالعه به دست آمد. در مطالعات صحرایی پژوهشکده علوم پایه کاربردی جهاد دانشگاهی به عنوان مشاور و ناظر برای تعیین دقیق زمین‌شناسی زیرسطحی، بررسی هیدرواستراتیگرافی و تعیین گسترش عمودی و محدوده گسترش آلودگی، از نتایج ۷۰ حلقه چاه اکتشافی که توسط شرکت‌های نفت موجود در منطقه حفر شد، استفاده کرده است. حفاری به روش دورانی همراه با مغزه‌گیری و بدون استفاده از آب یا هر نوع سیال دیگری برای جلوگیری از تخریب نمونه‌ها انجام شده است. همچنین برای برآورد پارامترهای هیدرودینامیکی سفره، در ۳۲ نقطه آزمایش لفران^۱ انجام شده است. چاه پیمایی^۲ در تمامی چاه‌ها انجام گردیده است و لاگ‌های اشعه گاما، مقاومت و خودالقایی در طول کل ستون چاه اندازه‌گیری شده است. علاوه بر این موارد در فواصل مختلف در هر لاگ چندین نمونه جهت آزمایش‌های دانه‌بندی مکانیکی، هیدرومتری و تعیین حدود اتربرگ برداشت و آنالیزهای مربوطه انجام شده است. نتایج حاصل از داده‌ها به روش‌های مختلف مورد بررسی و تجزیه و تحلیل قرار گرفته است. پس از اتمام حفاری‌های اکتشافی تمامی چاه‌ها به عنوان چاه پایش تجهیز شده و نمونه‌برداری از LNAPL و پایش تغییرات سطح آب و نفت در چاه‌ها به مدت یک سال انجام شده است. با اطلاعات به دست آمده مدل مفهومی منطقه تهیه شد. نقشه تمامی خطوط زیرزمینی و موقعیت مخازن انبارش مواد نفتی و تمام منابع بالقوه آلاینده تهیه شده و در پایگاه اطلاعاتی GIS به عنوان بخشی از مدل مفهومی وارد شد.

۲-۲- نمونه‌برداری، آنالیز و تحلیل نتایج

برای تعیین منشأ آلودگی باید هویت مواد نفتی موجود در چاه‌ها بررسی می‌شود. بنابراین در مرحله بعد علاوه بر چاه‌های پایش، تمامی چاه‌های استحصالی که امکان نمونه‌برداری از آن‌ها وجود داشت و همچنین مخازن انبارش مواد نفتی با محصولات مختلف، مورد نمونه‌برداری و آنالیز قرار گرفت. تعداد کل نمونه‌های برداشت شده از چاه‌ها و نمونه‌های استاندارد برای آنالیزهای GC-MS و تقطیر در محدوده مطالعاتی به ترتیب

³Distillation of Petroleum Products and Liquid Fuels at Atmospheric Pressure

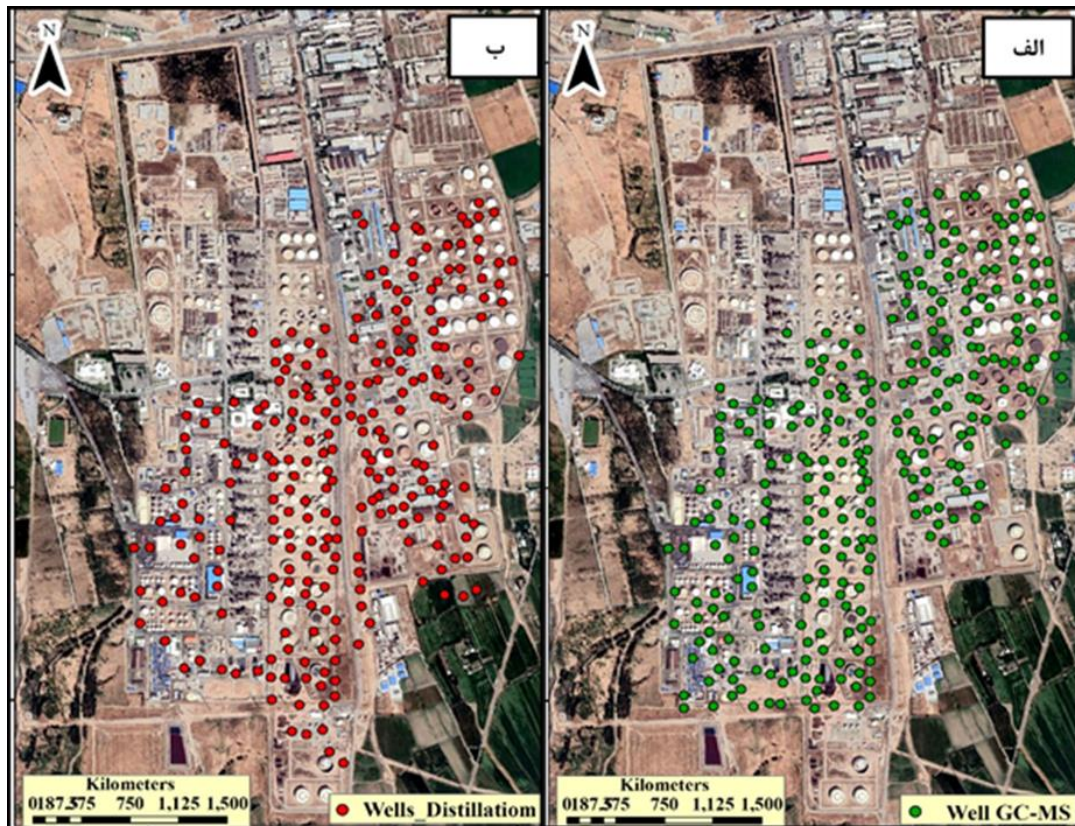
¹Lefrance Permeability Test

²Well Logging



شرایط جداسازی برای دستگاه GC-MS به دست آمد که به صورت جدول (۱) می‌باشد.

دستگاه GC-MS مورد آنالیز قرار گرفتند. برای داشتن تفکیک مناسب بین پیک‌ها، برنامه‌های مختلف دمایی و سرعت جریان‌های مختلف گاز حامل بررسی شدند و در نهایت بهترین



شکل ۲- موقعیت چاه‌های نمونه‌برداری شده برای آنالیزهای الف- کروماتوگرافی گازی و ب- تقطیر

Fig. 2 Location of sampled wells for a) gas chromatography and b) distillation analysis

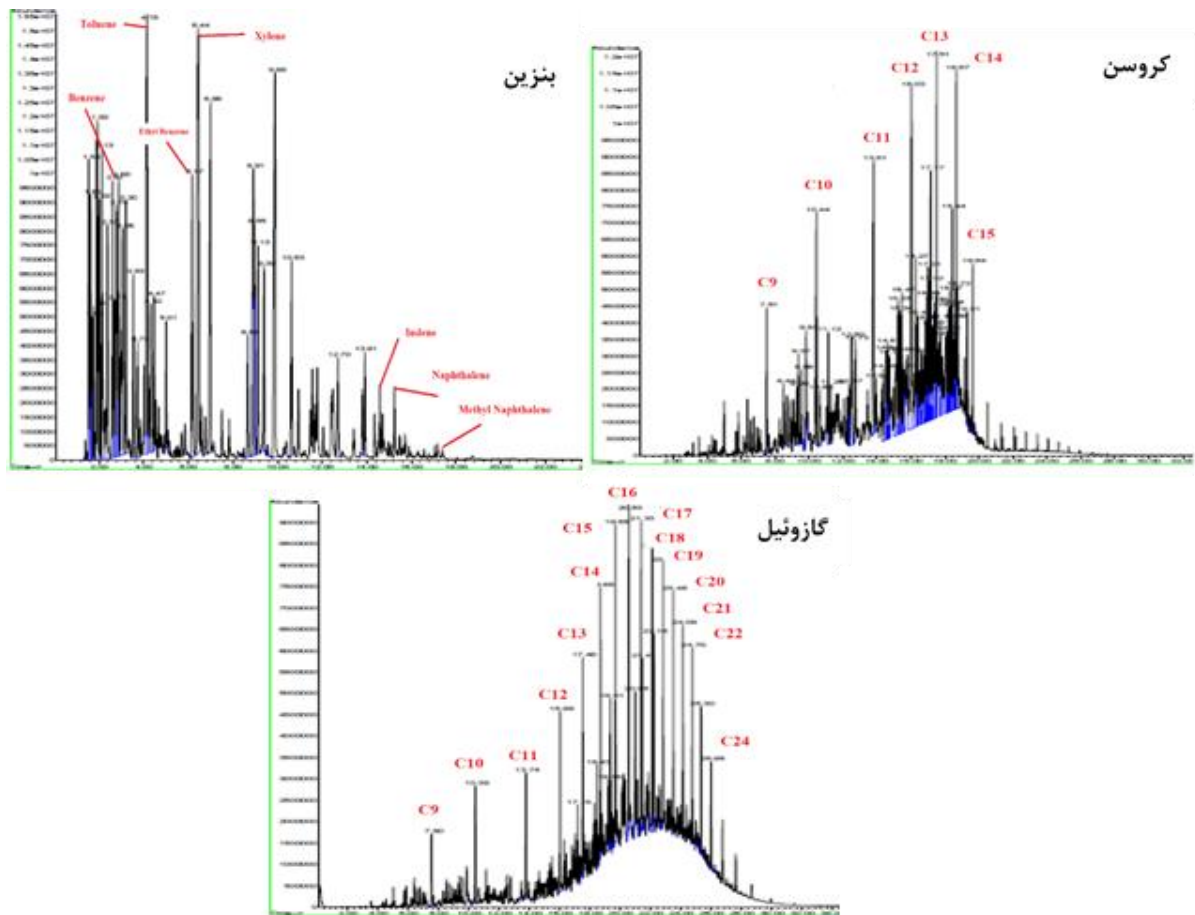
جدول ۱ بهترین شرایط جداسازی به وسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی

Table 1 The best separation condition using gas chromatography

Type	Description
GC model	Agilent 6890 series
Mass model	Agilent 5973 Network, Mass selective detector
GC column	VARIAN, VF-1ms
Column	length: 30 m, Inside diameter: 0.25 mm, Film thickness: 0.25 μ m
Injector	Temperature 280 $^{\circ}$ C, split ratio: 1:50, Injection volume: 0.2 μ l
Carrier gas	He, 99/999%; Constant Column Flow: 1.0 ml/min
Ms	Ms Analyzer: quadrupole; Ionization Mode: Electron impact (EI), energy: 70ev
Ms scan range	40-400 m/z; Source temp: 230 $^{\circ}$ C
Library	NIST Ms Spectral search program; Wiley mass spectral library
Column Oven:	45 0.0 5.0
Temp Rate Hold	100 5.0 2.0
(C) (C/min) (min)	280 10.0 15 (total runtime: min)

ترکیبات تشکیل دهنده آن‌ها در شکل (۳) ارائه شده است.

کروماتوگرام‌های حاصل از GC-MS مربوط به نمونه‌های استاندارد بنزین، کروسن و گازوئیل به همراه نام برخی از



شکل ۳- کروماتوگرام استاندارد حاصل از GC-MS بنزین، گازوئیل و کروسن
 Fig. 3 GC-MS standard chromatogram of gasoline, diesel and kerosene

تأیید گردید و با قرار گرفتن چاه‌هایی با ترکیب و منشأ آلودگی یکسان در یک گروه، محدوده هر منطقه نشستی مشخص شد.

۳- یافته‌ها و بحث

۳-۱- زمین‌شناسی و هیدرواستراتیگرافی منطقه مورد مطالعه

محدوده صنعتی ری، دشتی است با شیب از شمال به جنوب که به وسیله بلندی‌ها و فرونشست‌های خاوری-باختری به گستره‌های بلندی البرز، کوهپایه‌ای و گستره فرونشست شمال ایران مرکزی (دشت تهران-ری) تقسیم می‌شود. این محدوده در گستره فرونشست شمال ایران مرکزی قرار دارد و قسمت‌های مرکزی و جنوبی شهر تهران، شهر ری و جنوب آن را فرامی‌گیرد.

از آنجایی که زمین‌شناسی منطقه و نوع رسوبات تشکیل‌دهنده آبخوان نقش بسیار مهمی در ذخیره و انتقال آب زیرزمینی و آلودگی نفتی دارد، از نتایج حدود ۷۰ حلقه چاه اکتشافی در

همان‌طور که در شکل (۳) مشخص است علاوه بر الگوی کروماتوگرام متفاوت بین این نمونه‌های استاندارد، ترکیبات تشکیل‌دهنده آن‌ها نیز متفاوت است. شناسایی ترکیبات موجود در نمونه‌ها با استفاده از طیف جرمی به‌دست‌آمده از آنالیز این ترکیبات حاصل می‌شود و با جستجوی کتابخانه‌ای نام ترکیبات مشخص می‌گردد.

ج- تعیین دقیق محدوده‌های آلودگی

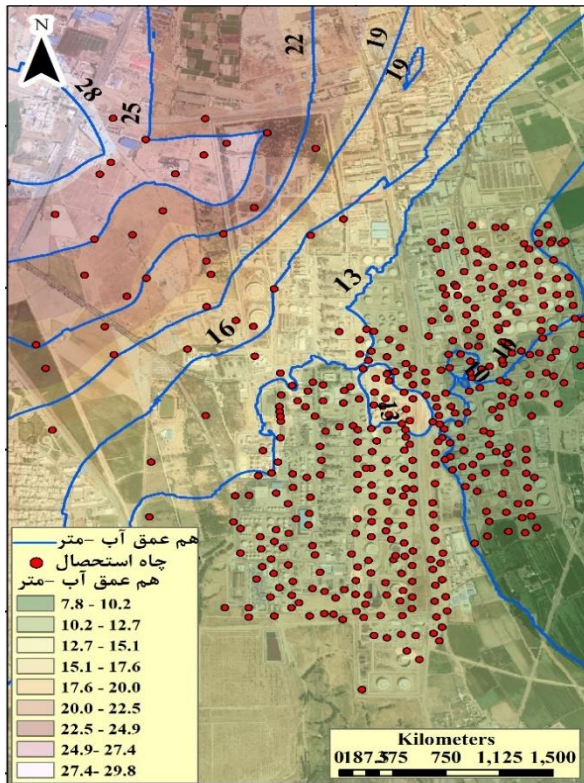
به‌منظور تعیین دقیق محدوده‌های آلودگی علاوه بر روش‌های تقطیر و GC-MS، نسبت‌های ترکیبات و هم‌زمانی مؤلفه‌های مختلف در هر نمونه به‌وسیله نمودارهای راداری نیز استفاده شد.

د- طبقه‌بندی محدوده آلودگی

در انتها با استفاده از اطلاعات هیدروژئولوژیکی به‌ویژه جهت جریان آب زیرزمینی، نتایج این روش‌ها و طبقه‌بندی چاه‌ها

۳-۲- عمق آب زیرزمینی

عمق برخورد به سطح آب زیرزمینی و لایه نفتی در ۳۸۵ چاه پایش در سطح منطقه به مدت ۳ سال پایش شده است. بر اساس نقشه هم ارزش عمق آب زیرزمینی خردادماه ۱۳۹۹ که برای محدوده مطالعاتی ترسیم شده است (شکل ۵) عمق آب از ۷/۵ m از شرق و جنوب شرقی تا بیش از ۳۶ m به سمت شمال غربی در تغییر است.



شکل ۵- نقشه تغییرات عمق آب زیرزمینی در محدوده مورد مطالعه

Fig. 5 Map of groundwater depth changes in the study area

۳-۳- تعیین و تفکیک هاله‌های آلودگی در منطقه

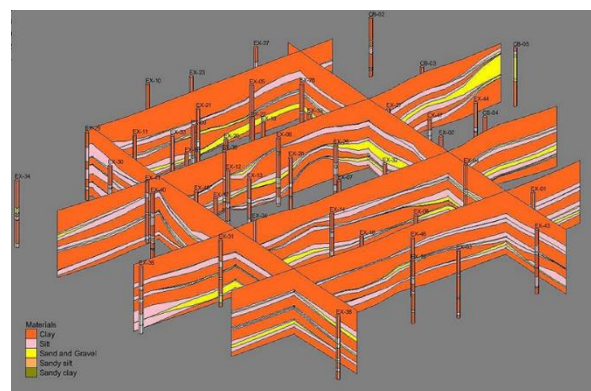
اولین قدم در راستای شناسایی دقیق محل نشت و هم‌چنین مدیریت و پاک‌سازی آلودگی، تعیین هاله‌های آلودگی و محدوده گسترش هر کدام از هاله‌ها می‌باشد. نتایج و یافته‌های این تحقیق در خصوص تعیین گستره هر کدام از هاله‌ها در ادامه ارائه شده است.

۳-۳-۱- آنالیز تقطیر

چند نمونه از منحنی‌های تقطیر به‌دست‌آمده از آزمایش ASTM D-86 برای برخی از چاه‌ها (نمودار خط‌چین) همراه با نمودارهای مربوط به محصولات منطقه شامل گازوئیل، گازوئیل یورو، بنزین (بنزین پاک)، کروسن و پلتفورمیت در

کل محدوده مطالعاتی برای شناسایی لایه‌های رسوبی و تشکیل‌دهنده آبخوان استفاده شده است. با توجه به اینکه منطقه مورد مطالعه در بخش انتهایی مخروط‌افکنه‌های دامنه‌های کوه‌های البرز واقع شده است، تناوبی از رسوبات رسی، سیلتی و ماسه‌ای و گاهی گراولی با ضخامت بسیار اندک در منطقه ته‌نشین شده است. وجود آبرفت‌های دانه درشت‌تر در شمال و شرق منطقه باعث تغذیه و حرکت آب زیرزمینی به سمت بخش‌های جنوبی محدوده مورد مطالعه می‌شود. مدل سه‌بعدی آبرفت آبخوان صنعتی ری که با استفاده از نتایج لاگ چاه‌های اکتشافی و مغزه‌گیری، سوندهای الکتریکی و به‌دست‌آمده است (شکل ۴)، نشان‌دهنده لایه‌بندی تقریباً موازی رسوبات و چندلایه بودن آبخوان در سرتاسر محدوده مورد مطالعه می‌باشد. تمامی چاه‌های اکتشافی حفاری شده، به آبخوان ۳ یا چندلایه برخورد کرده است.

از نظر هیدرواستراتیگرافی تا عمق حدود ۵۵ m زمین سه لایه آبدار در کل سطح منطقه قابل تشخیص است. تقریباً در کل سطح منطقه رسوبات تا عمق ۱۰ m سطح زمین، از رس و یا رس سیلتی تشکیل شده است. در اعماق حدود ۱۵ m تا ۲۲ m لایه ماسه‌ای ظاهر می‌شود. از اعماق حدود ۲۰ m تا ۳۲ m لایه رسی یا سیلت رسی گسترش دارد. مجدداً در اعماق ۳۲ تا حدود ۴۰ m لایه ماسه‌ای و یا سیلتی ماسه‌ای در سطح منطقه گسترش دارد که تقریباً در نیمه شمالی منطقه این لایه حاوی مواد نفتی بوده و انتقال آلودگی نفتی از این لایه صورت می‌گیرد. لایه آبدار و نفوذپذیر بعدی در اعماق پایین‌تر از ۴۰ m مشاهده می‌شود که تا حدود ۵۵ m در نقاط مختلف منطقه مشاهده می‌شود.

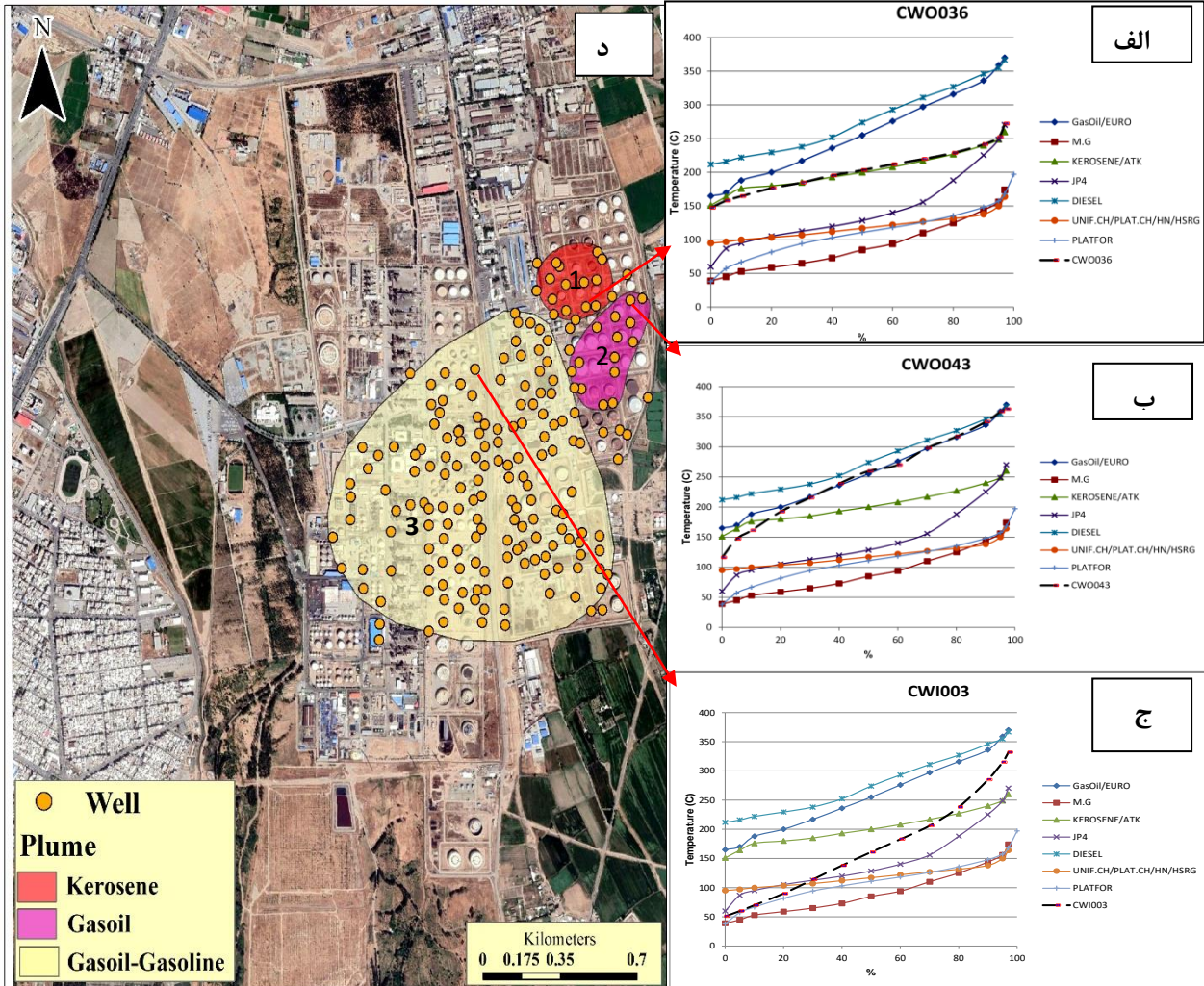


شکل ۴- فنس دیاگرام منطقه مورد مطالعه

Fig. 4 Fence diagram of the study area

فرآورده شاخص می‌باشد (Lebanov et al. 2020). در شکل ۶-الف تا ج) منحنی‌های تقطیر چاه‌های CWO036، CWO043 و CWI003 به‌عنوان نمونه ارائه شده است.

شکل ۶ (الف-ج) ارائه شده است. در تفسیر این نمودارها می‌توان بیان کرد که چنانچه منحنی تقطیر یک چاه بر یکی از منحنی‌های فرآورده‌هایی که به‌عنوان شاخص در نظر گرفته شده‌اند منطبق شود، نوع آلودگی چاه احتمالاً از نوع آن



شکل ۶- الف-ج- منحنی‌های تقطیر به‌دست‌آمده از آزمایش ASTM D-86 برای چاه‌های CWO036، CWO043، و CWI050. د- تفکیک هاله‌ها بر اساس روش تقطیر

Fig. 6 a-c) Distillation curves obtained from ASTM D-86 test for CWO036, CWO043, and CWI050 wells, d) Plumes separation based on the distillation method

در بالادست جریان و در محدوده شروع آلودگی این روش می‌تواند راهگشای سریع‌تر و کم‌هزینه‌تری در شناسایی منشأ باشد. در صورتی که فرآورده‌های مشابه در مجاورت هم به‌عنوان منابع بالقوه وجود داشته باشند، روش تقطیر به‌تنهایی نمی‌تواند منشأ آلودگی را مشخص کند. به‌عنوان مثال کروسن و ATK نمودار تقطیر کاملاً یکسانی دارند بنابراین در چنین مواردی آنالیزهای تکمیلی موردنیاز است. در مرحله بعد بر اساس اطلاعات به‌دست‌آمده از آنالیز تقطیر نمونه‌های

CWO036 چاه LNAPL منطبق بر منحنی کروسن و CWO043 چاه LNAPL منطبق بر گازوئیل می‌باشد که به‌راحتی با آنالیز تقطیر قابل شناسایی هستند. در مواردی که آلودگی از یک نوع فرآورده باشد، روش تقطیر می‌تواند ساده‌ترین و کم‌هزینه‌ترین روش شناسایی منشأ باشد. معمولاً در محدوده مخازن انبارش که در هرکدام از مخازن یک فرآورده خاص را انبار می‌کنند، روش تقطیر می‌تواند در شناسایی منشأ به‌عنوان اولویت اول مورد استفاده قرار بگیرد. همچنین



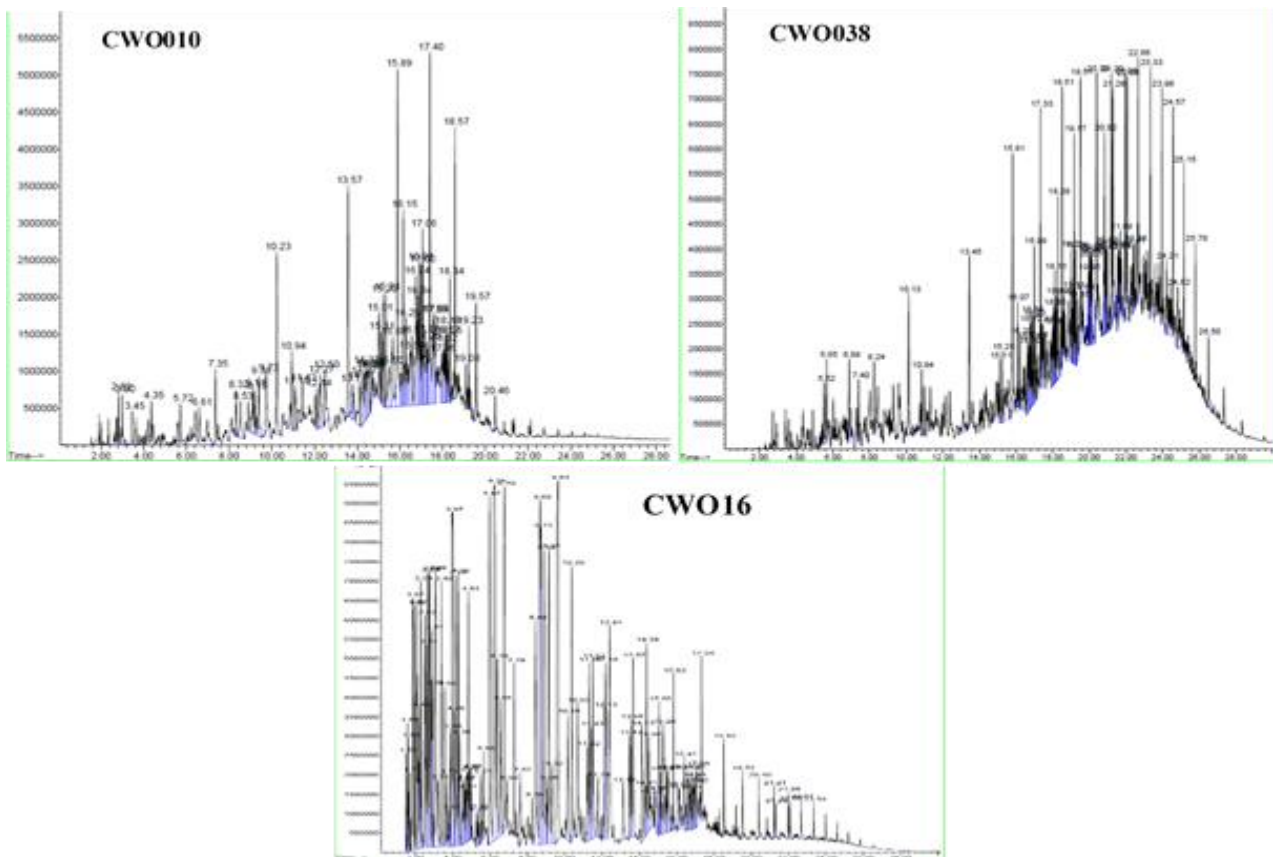
توزیع می‌شود. شبکه‌ای از خطوط و تعداد زیادی مخزن ممکن است یک نوع فرآورده (مثلاً بنزین) را از منابع مختلف (محصول پالایشگاه‌های مختلف) منتقل یا ذخیره نماید. لذا تفکیک منشأهای احتمالی نشت بسیار سخت و پیچیده می‌شود. برای این منظور از تمامی ترکیبات موجود در هر کدام از فرآورده‌ها برای تفکیک هاله‌های آلودگی استفاده شده است. در مواقعی که آلودگی تک فرآورده بود (مثلاً فقط از نوع بنزین بود)، از پیک‌های شاخص در نمونه‌های استاندارد بنزین معمولی و سوپر پالایشگاه و بنزین اصفهان و بنزین خط اهواز- شازند برای ترسیم هاله آلودگی و تفکیک بنزین‌ها استفاده شد. این بنزین‌ها، در واقع بنزین‌های موجود (بنزین معمولی و سوپر پالایشگاه) و انتقال داده شده (بنزین اصفهان و بنزین خط اهواز- شازند) به منطقه تهران می‌باشند که مخازن و خطوط انتقال آن‌ها به عنوان منابع بالقوه آلودگی در نظر گرفته شده است. در نتیجه برای تعیین منشأ آلودگی با استفاده از روش GC-MS، پیک نمونه چاه‌های آلوده با پیک این چهار نوع بنزین موجود در پالایشگاه مقایسه شد. بررسی این تفاوت‌ها مسیر مناسبی برای تفسیر نتایج و بررسی منشأ آلودگی ایجاد می‌کند. به این ترتیب که در صورتی که کروماتوگرام یک نمونه نشان‌دهنده منشأ آلودگی از نوع بنزین باشد، می‌توان با توجه به ترکیبات و مؤلفه‌های آن بنزین و مقایسه با انواع بنزین موجود در منطقه منشأ دقیق‌تر بنزین را مشخص نمود. زمانی که آلاینده‌ها به صورت مخلوط باشند هم‌پوشانی برخی از پیک‌ها در نتایج کروماتوگرافی باعث سردرگمی خواهد شد. در ادامه با استفاده از نتایج روش GC-MS، گروه‌بندی چاه‌ها براساس نتایج تقطیر اصلاح گردید. برای این کار در ابتدا چاه‌هایی که دارای نمودارهای کروماتوگرافی مشابه می‌باشند در یک گروه قرار داده شدند و محدوده هاله آلودگی این چاه‌ها در نرم‌افزار GIS ترسیم گردید. سپس با مقایسه این گروه‌بندی با گروه‌بندی آنالیز تقطیر، مرزهای هاله‌های تعیین شده در مرحله قبل اصلاح گردید (شکل ۸-ب). با این وجود برخی از نمونه‌ها که دارای منشأ ترکیبی می‌باشند به‌طور مشخص در یک گروه قرار نگرفتند در نتیجه از نسبت‌های ترکیبی و نمودارهای راداری استفاده گردید.

برداشت‌شده، از نظر نوع فرآورده طبقه‌بندی گردید. به این منظور چاه‌هایی که بر اساس نتایج آنالیز تقطیر دارای الگو و ترکیب مشابه بودند در یک گروه قرار گرفتند و مرز دربرگیرنده هر گروه از این چاه‌ها مشخص شد (شکل ۶-د). در منطقه مورد مطالعه نشانه‌های اولیه مربوط به محدوده هاله‌های آلودگی کروسن (هاله شماره ۱) و گازوئیل (هاله شماره ۲) با استفاده از نتایج تقطیر گویای منشأ احتمالی آلودگی بود که با نتایج آنالیزهای دیگر تأیید شد. با توجه قدمت بسیار طولانی و پیچیدگی شرایط منطقه هر قدر میزان اختلاط آلودگی از منابع مختلف از شرق به سمت غرب منطقه بیش‌تر می‌شود، روش تقطیر فقط برای گروه‌بندی کلی (هاله شماره ۳ با ترکیب غالب بنزین) می‌تواند استفاده شود و به‌تنهایی نمی‌تواند اطلاعات کافی برای شناسایی منشأ آلودگی ارائه کند. LNAPL برخی از چاه‌ها مانند چاه CWI003 با هیچ‌کدام از فرآورده‌ها انطباق ندارد و نشان‌دهنده مخلوطی از فرآورده‌ها می‌باشد. در نتیجه برای تعیین دقیق این گروه از چاه‌ها نیاز به اطلاعات تکمیلی از آنالیزهای GC-MS بود.

۳-۳-۲- روش GC-MS

در این پژوهش، نتایج کروماتوگرافی هم برای تأیید یافته‌های روش تقطیر، هم برای تفکیک هاله‌هایی که روش تقطیر به‌تنهایی توان تفکیک را نداشت، استفاده شده است. شکل (۷) کروماتوگرام‌های حاصل از نمونه‌های چاه‌های CWO038، CWI165 و CWO010 را نشان می‌دهد. مقایسه کروماتوگرام این چاه‌ها با کروماتوگرام‌های نمونه‌های استاندارد (Wang and Fingas, 2003; Bayona et al., 2015)، به‌وضوح انطباق LNAPL موجود در چاه CWO010 را با کروسن تأیید می‌کند. در حالی که نمودار CWO038 مشخصاً پیک خالص گازوئیل را نشان می‌دهد که به علت حضور مخازن گازوئیل در جوار این چاه احتمال نشت از این مخازن و یا لوله‌های ارتباطی به آن وجود دارد. کروماتوگرام نمونه چاه CWI165 نشان‌دهنده ترکیبی از بنزین و گازوئیل هست. با توجه به اینکه منطقه صنعتی ری به‌عنوان یکی از پایانه‌های اصلی فرآورده‌های نفتی عمل می‌کند، فرآورده‌های چندین پالایشگاه در این منطقه رسید و





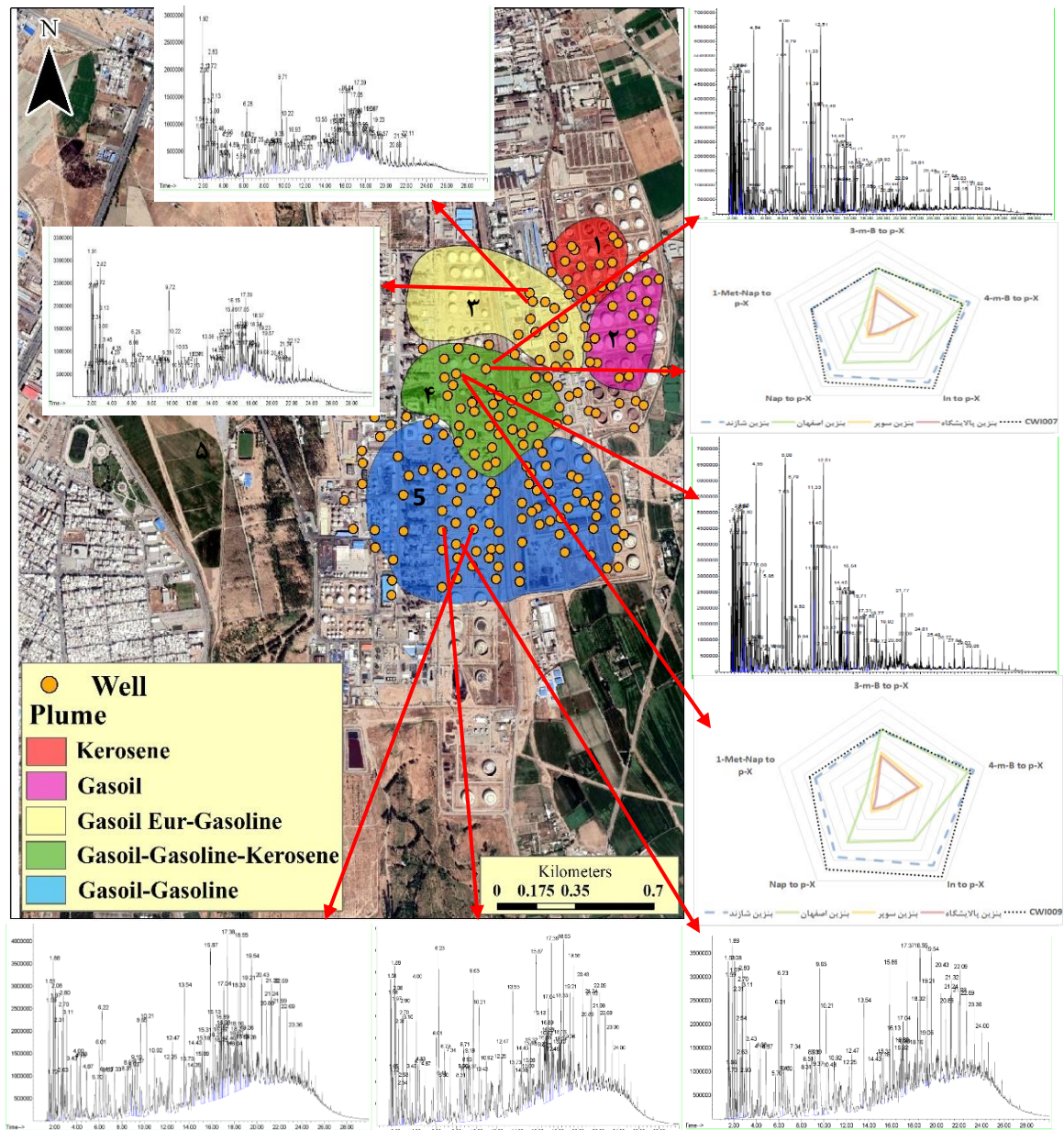
شکل ۷ - کروماتوگرام حاصل از GC-MS نمونه چاه‌های CWO010، CWI165 و CWO038.
 Fig. 7 - GC-MS chromatogram of CWO038, CWI165 and CWO010 wells samples

مواد نفتی با منشأهای مختلف دارند. با استفاده از این نمودارها و مقایسه گروه‌بندی آن با گروه‌بندی چاه‌ها از طریق روش‌های تقطیر و GC-MS، می‌توان به گروه‌بندی مطمئن‌تری برای تشخیص منشأ نشت در منطقه دست‌یافت. تمامی نمودارهای راداری چاه‌های موجود در شکل (۸-الف) دارای الگو و نسبت‌های ترکیبی مشابه هم و منطبق بر نمودار راداری بنزین پالایشگاه سازند می‌باشند که نشان‌دهنده آلودگی این چاه‌ها با این نوع بنزین است.

با مقایسه شکل‌های (۶) و (۸) مشاهده می‌شود که در روش تقطیر محدوده وسیعی از منطقه در هاله شماره ۳ با ترکیب غالب بنزین قرار داده شده است. اما این روش قادر به تفکیک انواع مختلف بنزین موجود در منطقه نیست. با به‌کارگیری روش GC-MS و استفاده هم‌زمان نمودارهای کروماتوگرافی و راداری تفکیک انواع مختلف بنزین در محدوده مطالعاتی ممکن گردید. در نتیجه در شکل (۸) هاله‌های شماره ۳، ۴ و ۵ جایگزین هاله شماره ۳ در شکل (۶) شد. منشأ عمده آلودگی هاله شماره ۳ می‌تواند نشت بنزین، گازوئیل و کروسن از

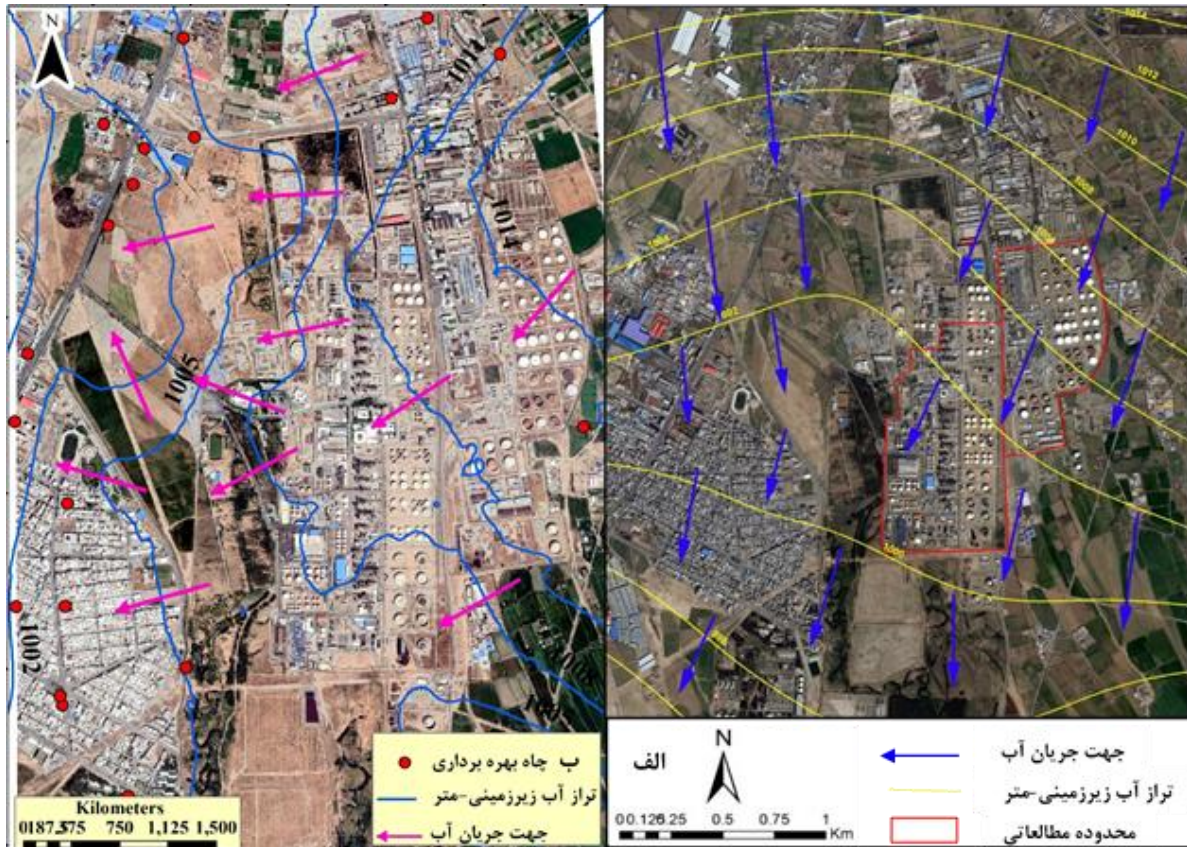
۳-۳-۳- نسبت‌های ترکیبی و نمودارهای راداری در مواردی که یک نوع فرآورده یا آلاینده از چندین منبع مختلف (پالایشگاه‌های مختلف) باشد، یکی از بهترین روش‌های تعیین منشأ ترکیبات نفتی، استفاده از نسبت‌های ترکیبی است (Chua et al. 2020, Brunswick et al. 2020). ترکیبات نفتی از منابع مختلف، نسبت‌های ترکیبی مشخصی دارند که از طریق مقایسه میزان محاسبه‌شده این نسبت‌ها در هر نمونه با مقادیر مرجع هر منبع، می‌توان آن‌ها را تعیین منشأ نمود. شکل (۸-الف) نسبت ترکیبات نفتالن (Nap)، متیل نفتالن (Met-Nap_1)، ایندن (In)، تری متیل بنزن (m-b-3) و تترا متیل بنزن (m-b-4) نسبت به پارازایلین (p-x) را در دیاگرام‌های راداری چاه‌های CWI007 و CWI009 نشان می‌دهد. چاه‌هایی با اجزا و نسبت‌های ترکیبی یکسان و الگوی راداری مشابه احتمالاً دارای یک منشأ آلودگی می‌باشند و می‌توانند در یک گروه قرار گیرند. همان‌طور که در شکل (۸-الف) مشخص است این تمام نمونه‌ها با بنزین تولیدشده و ذخیره‌شده در پالایشگاه تهران کاملاً متفاوت است. نمودارهای راداری منطقه مورد مطالعه در برخی از موارد نشان از اختلاط

می‌باشد ولی قدمت هاله شماره ۵ بیش‌تر از شماره ۴ است. موقعیت نشت هاله شماره ۵ در سال ۹۵ به‌طور کامل بازرسی شده و محل‌های نشت ترمیم‌شده است ولی ادامه‌دار بودن نشت مواد نفتی از موقعیت نشت هاله شماره ۴ باعث تغییر شکل هاله آلودگی شماره ۵ نیز شده است. تلمبه‌خانه قدیمی ری و محدوده بارگیری باشد. نتایج کروماتوگرافی و نمودارهای راداری در چاه‌های هاله شماره ۴ حاکی از حضور مخلوط بنزین یورو ۴ و گازوئیل است. هاله شماره ۵ مخلوطی از بنزین، گازوئیل و کروسن است. موقعیت نشت هاله شماره ۴ نزدیک به موقعیت نشت هاله شماره ۵



شکل ۸- نمودارهای مقایسه بنزین چاه‌های آلوده CWI022، CWI026، CWI043 و CWI007 واقع در پالایشگاه تهران با بنزین سوپر و بنزین معمولی پالایشگاه تهران، بنزین پالایشگاه شازند و بنزین اصفهان و نیز نقشه تفکیک هاله‌ها بر اساس تحلیل نمودارهای کروماتوگرافی و راداری

Fig. 8 Graphs indication comparison of gasoline from contaminated wells CWI022, CWI026, CWI043 and CWI007 located in Tehran refinery with super gasoline and ordinary gasoline of Tehran refinery, gasoline of Shazand refinery and gasoline of Isfahan and GIS maps of separation of plumes based on the analysis of chromatogram and radar diagrams



شکل ۹- نقشه هم ارزش تراز و جهت جریان آب زیرزمینی (الف- منطقه‌ای و ب- محلی) در محدوده مورد مطالعه
 Fig. 9 Maps of water table and direction of groundwater flow (a- regional and b- local) in the study area

زیرزمینی و مشخصات هیدروژئولوژیکی سیستم بستگی دارد. بر اساس بررسی‌های هیدروژئولوژیکی انجام شده در منطقه، جهت جریان آب زیرزمینی از سمت شمال شرق، به سمت جنوب غرب و غرب می‌باشد. بنابراین در شرایط عادی امکان انتقال آلودگی نفتی از نواحی شرقی به سمت غرب وجود دارد ولی برعکس، انتقال آلودگی از سمت غرب به سمت شرق امکان پذیر نمی‌باشد. تغییر جهت جریان آب زیرزمینی در منطقه مورد مطالعه که خود در اثر افزایش بهره‌برداری از چاه‌های واقع در بخش غربی منطقه و یا خشک شدن قنات‌های اطراف منطقه رخ داده است، باعث تغییر شکل و نامتقارن شدن و حتی تغییر مکان هاله‌ها در جهت جریان آب گردیده است. به علاوه تقدم و تأخر نشت مواد نفتی از منابع آلاینده به‌ویژه در پایین دست جریان نیز از دلایل دیگر تغییر شکل هاله‌های آلوده می‌باشد.

۴-۳- هاله‌های آلودگی نفتی

با استفاده از نتایج آنالیزها، انطباق نمودار هر چاه با یک فرآورده خاص در نمودارهای تقطیری (Lebanov et al. 2020) و قرار

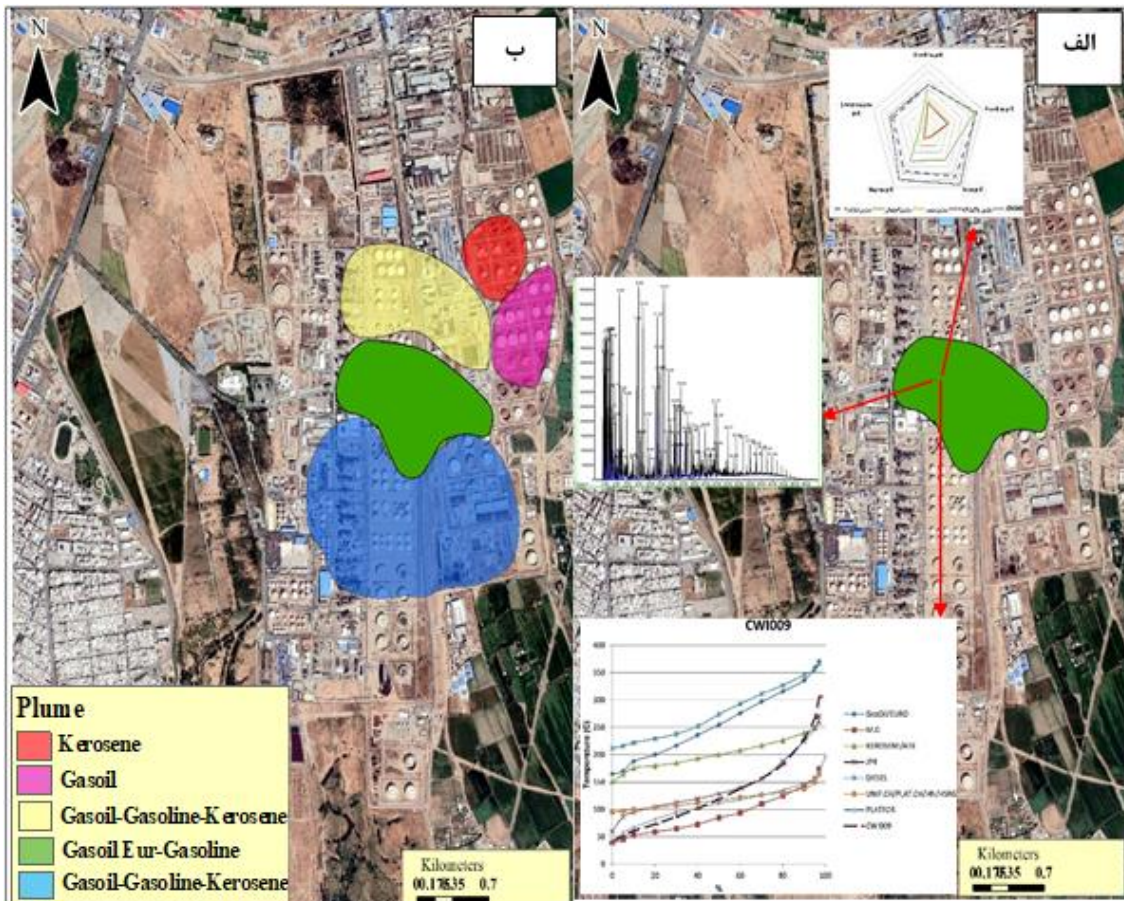
۴-۳-۳- بررسی‌های هیدروژئولوژیکی

نقشه تراز بیانگر نحوه حرکت آب‌های زیرزمینی از محل‌های تغذیه تا محل خروجی است و در بررسی مسائل مربوط به نحوه انتقال آلودگی آب زیرزمینی بسیار حائز اهمیت می‌باشد. با استفاده از پیرومترهای واقع در اطراف منطقه مورد مطالعه که زیر نظر سازمان آب منطقه‌ای تهران می‌باشند اقدام به تهیه نقشه تراز آب زیرزمینی ناحیه‌ای شده است تا ابتدا یک دید کلی از تراز و سیستم جریان آب زیرزمینی به دست آید. تراز آب زیرزمینی از ۱۰۱۴ m در شمال شرقی منطقه تا حدود ۹۹۸m در مناطق جنوب و جنوب غربی می‌رسد (شکل ۹- الف). با وجود جریان منطقه‌ای تقریباً شمالی - جنوبی، به دلیل پمپاژ آب زیرزمینی چاه‌های کشاورزی، صنعتی و شرب موجود در غرب منطقه، جریان آب زیرزمینی به صورت محلی به سمت غرب منحرف شده است که دلیل انتشار آلودگی نفتی به سمت غرب می‌باشد (شکل ۹- ب).

در ادامه نتایج این گروه‌بندی‌ها با استفاده از شواهد هیدروژئولوژیکی صحت‌سنجی گردید. نحوه گسترش آلودگی و شکل هاله آلوده به میزان آلودگی، سیستم جریان آب

برای این منظور چاه‌هایی که دارای الگوهای مشابهی برای نمودارهای تقطیر، راداری و کروماتوگرافی بودند در یک گروه قرار داده شدند (شکل ۱۰-الف) و بر این اساس ۵ هاله آلودگی در منطقه شناسایی گردید (شکل ۱۰-ب). مناطق نشت به ترتیب از بالادست جریان آب زیرزمینی (شمال شرق محدوده) مشخص گردیدند و پس از تعیین این مناطق و روبرداری و ادامه تجسس‌ها شواهد عینی نشت هم به دست آمد.

دادن چاه‌ها با نتایج مشابه در یک گروه، تأیید گروه‌بندی چاه‌ها بر اساس آنالیز GC-MS (Bayona et al. 2015) و وجود و هم‌زمانی ترکیبات مشابه در نمودارهای راداری (Brunswick et al. 2020) و با توجه به شرایط هیدروژئولوژیکی و به‌ویژه جهت جریان آب زیرزمینی و نیز موقعیت منابع بالقوه آلودگی در محدوده مورد مطالعه، منشأهای مختلف آلودگی در منطقه تعیین و محدوده هر منطقه نشتی مرزبندی گردید (شکل ۱۰).



شکل ۱۰-الف- تعیین هاله‌ها با استفاده از تشابه نمودارهای تقطیر، کروماتوگرافی و راداری، ب- موقعیت هاله‌های آلودگی در منابع آب زیرزمینی منطقه

Fig. 10 a) Determination of Plumes using patterns similarity of distillation, gas chromatography and radar diagrams, and b) Location of contaminated plums in groundwater resources of the study area

هاله آلودگی شماره ۴: این هاله حاوی مخلوط بنزین و گازوئیل است که ناشی از پوسیدگی خطوط انتقال این فرآورده‌ها است.

هاله آلودگی شماره ۵: منبع هاله شماره ۵ ترکیبی از بنزین، گازوئیل و کروسن می‌باشد.

بر اساس نتایج حاصل از آنالیزها، هاله آلودگی شماره ۵ مربوط به نشت‌های قدیمی‌تر بوده‌اند که گاهی تحت تأثیر فعالیت‌های

هاله آلودگی شماره ۱: ترکیب شیمیایی این هاله آلودگی مطابق با فرآورده کروسن است.

هاله آلودگی شماره ۲: فرآورده آلاینده در این هاله آلودگی، گازوئیل می‌باشد.

هاله آلودگی شماره ۳: این هاله آلودگی ترکیبی از بنزین، گازوئیل و کروسن است که نشان‌دهنده نشت هم‌زمان این فرآورده‌ها از خطوط انتقال می‌باشد.

شازند برای ترسیم هاله آلودگی و تفکیک بنزین‌ها می‌توان استفاده کرد.

۴- زمانی که فرآورده‌ها به صورت مخلوط بودند هم‌پوشانی برخی از پیک‌ها در نتایج کروماتوگرافی باعث سردرگمی می‌شود. با استفاده نسبت‌های ترکیبی تفکیک انواع فرآورده‌ها نیز میسر می‌شود.

۵- تغییر جهت جریان آب زیرزمینی در منطقه مورد مطالعه که خود در اثر افزایش بهره‌برداری از چاه‌های واقع در بخش غربی منطقه و یا خشک شدن قنات‌های اطراف منطقه رخ داده است، باعث تغییر شکل و در مواردی تغییر مکان هاله‌ها در جهت جریان آب گردیده است.

۶- بر اساس نتایج این پژوهش، با توجه قدمت بسیار طولانی و پیچیدگی شرایط منطقه هر قدر میزان اختلاط آلودگی از منابع مختلف از شرق به سمت غرب منطقه (در راستای جریان آب زیرزمینی) بیش تر می‌شود، استفاده از یک روش به‌تنهایی نمی‌تواند اطلاعات کافی برای شناسایی منشأ آلودگی را ارائه کند.

سپاسگزاری

از همکاری و حمایت پژوهشکده علوم پایه کاربردی جهاد دانشگاهی و شرکت‌های موجود در منطقه مورد مطالعه برای انجام این پژوهش قدردانی می‌گردد.

نحوه دسترسی به داده‌ها

داده‌های تولید شده یا آنالیز شده در این پژوهش در پژوهشکده علوم پایه کاربردی جهاد دانشگاهی و اداره محیط زیست پالایشگاه تهران قابل دسترسی می‌باشد.

References

- Adamo, M., Carolis, G. D., Pasquale, V. D. and Pasquariello, G. (2009). Detection and tracking of oil slicks on sun-glittered visible and near infrared satellite imagery. *Int. J. Remote Sens.*, 30(24), 6403–6427. <http://dx.doi.org/10.1080/01431160902865772>.
- Ahad, J. M. E., Pakdel, H., Savard, M. M., Simard M. C. and Smirnoff, A. (2012). Extraction, separation, and intramolecular carbon isotope characterization of Athabasca oil sands acids in environmental samples. *Anal. Chem.*, 84, 10419–10425.
- Ahmadi, A. and Hosseini Alhashimi, A. (2018). Investigation and determination of the amount of polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface soil of Masjed Soleiman oil and gas factories (Case study: Haft Shahidan Exploitation and Desalination Plant). *J. Environ. Sci. Technol.*, 20(2), 17-28 [In Persian].
- Arques-Orobon, F. J., Nuñez, N., Vazquez, M. and Gonzalez-Posadas, V. (2016). Functional analysis in long-term operation of high power UV-LEDs in continuous fluoro-sensing systems for hydrocarbon pollution. *Sensor*, 16(3), 293. Doi: [10.3390/s16030293](https://doi.org/10.3390/s16030293)

تجزیه زیستی و غیره قرار گرفته‌اند و برخی ترکیبات فرار مثل تولوئن و بنزن کاهش یافته است. این هاله‌ها هم‌چنین در اثر نشست‌های جدیدتر و در نتیجه تشکیل و جایگزینی هاله‌های جدید، دچار تغییر شکل گردیده‌اند. ولی بخش قابل توجهی از وسعت منطقه آلوده در شمال و مرکز منطقه آلوده، احتمالاً در طی یک دهه اخیر آلوده شده است.

۴- نتیجه‌گیری

۱- نتایج استفاده از روش تقطیر برای تفکیک هاله‌ها نشان داد در مواردی که آلودگی از یک نوع فرآورده باشد، روش تقطیر می‌تواند ساده‌ترین و کم‌هزینه‌ترین روش شناسایی منشأ باشد. هم‌چنین کارایی این روش در بالادست جریان و در محدوده شروع آلودگی که اختلاط چندانی رخ نداده است بیشتر می‌باشد. اما در مناطقی که فرآورده‌های مشابه در مجاورت هم به‌عنوان منابع بالقوه وجود دارند روش تقطیر به‌تنهایی قادر به تشخیص منشأ آلودگی نیست.

۲- در این پژوهش با استفاده از نتایج و منحنی‌های روش تقطیر نوع و منشأ آلودگی تعداد اندکی از چاه‌ها در شمال شرق منطقه و بالادست جریان آب زیرزمینی به‌دقت تشخیص داده شد و چاه‌های موجود در منطقه طبقه‌بندی گردیدند. ولی LNAPL موجود در اکثریت چاه‌های منطقه با هیچ‌کدام از فرآورده‌ها انطباق نداشتند و نشان‌دهنده مخلوطی از فرآورده‌ها بودند.

۳- در روش GC-MS در مواقعی که آلودگی تک فرآورده باشد، از پیک‌های شاخص در نمونه‌های استاندارد بنزین معمولی و سوپر پالایشگاه و بنزین اصفهان و بنزین خط اهواز-



- Arques-Orobon, F. J., Prieto-Castrillo, F., Nuñez, N. and Gonzalez-Posadas, V. (2020). Processing fluorescence spectra for pollutants detection systems in inland waters. *Sensor.*, 20, 3102. Doi:10.3390/s20113102.
- Bayona, J. M., Domínguez, C. and Albaigés, J. (2015) Analytical developments for oil spill fingerprinting. *Trend. Environ. Analyt. Chem.*, 5, 26-34. Doi: 10.1016/j.teac.2015.01.004.
- Brekke, C. and Solberg, A. H. S. (2005). Oil spill detection by satellite remote sensing. *Remote Sens. Environ.* 95, 1–13.
- Brunswick, P., Shang, D., Frank, R. A, Aggelen, G. V., Kim, M. and Hewitt, L. M. (2020). Diagnostic ratio analysis: a new concept for the tracking of oil sands process-affected water naphthenic acids and other water-soluble organics in surface waters. *Environ. Sci. Technol.*, 54(4), 2228-2243. Doi: 10.1021/acs.est.9b05172.
- Chen, H-Y., Teng, Y-G. and Wang J-S. (2012). Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of the Rizhao coastal area (China) using diagnostic ratios and factor analysis with nonnegative constraints. *Sci. Total Environ.*, 414, 293–300.
- Chua, C. C., Brunswick, P., Kwok, H., Yan, J., Cuthbertson, D., Aggelen, G. V., Helbing, C. C. and Shang D. (2020). Enhanced analysis of weathered crude oils by gas chromatography-flame ionization detection, gas chromatography-mass spectrometry diagnostic ratios, and multivariate statistics. *J. Chromat. A.*, 1634 (20), 461689. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2020.461689>
- Ebrahimi, S., Shaygan, J., Malakouti, M. and Akbari, A. (2011). Environmental assessment and valuation of some important indicators of oil pollution in the lands of Sarkhon gas refinery in Bandar Abbas. *Environ. Quart.*, 37(57), 9-18 [In Persian].
- Fernández-Varela, R., Gómez-Carracedo, M. P., Ballabio, D. and Andrade, J. M. (2016). The use of diagnostic ratios, biomarkers and 3-way Kohonen neural networks to monitor the temporal evolution of oil spills. *Marin. Pollut. Bull.*, 96(1-2), 313-320. Doi: 10.1016/j.marpolbul.2015.04.053.
- Gibson, J. J., Birks, S. J., Moncur, M., Yi, Y., Tattrie, K., Jasechko, S., Richardson, K. and Eby, P. (2011). Isotopic and geochemical tracers for fingerprinting process-affected waters in the oil sands industry: A pilot study; oil sands research and information network, University of Alberta, School of Energy and the Environment, Edmonton, AB, OSRIN Report No. TR-12, p 109.
- Ismail, A., Toriman, M. E., Juahir, H., Kassim, A. M., Zain, S. M., Ahmad, W. K. W., Fah, W. K., Retnam, A., Zali, M. A., Mokhtar, M. and Yusri, M. A. (2016). Chemometric techniques in oil classification from oil spill fingerprinting. *Marin. Pollut. Bull.*, 111(1-2), 339-346. Doi: 10.1016/j.marpolbul.2016.06.089.
- Lebanov, L., Chatterjee, S., Tedone, L., Chapman, S. C. and Linford, M. R. (2020). Comprehensive characterisation of ylang-ylang essential oils according to distillation time, origin, and chemical composition using a multivariate approach applied to average mass spectra and segmented average mass spectral data. *J. Chromat. A.*, 1618(10), 460853.
- Mohler, R. E., Ahn, S., O'Reilly, K. and Zemo, D. A. (2020). Towards comprehensive analysis of oxygen containing organic compounds in groundwater at a crude oil spill site using GC_GCTOFMS and Orbitrap ESI-MS. *Chemosphere*, 244, 125504.
- Mulabagal, V., Yin, F., John, G. F., Hayworth, S. and Clement, T. P. (2013). Chemical fingerprinting of petroleum biomarkers in Deepwater Horizon oil spill samples collected from Alabama shoreline. *Marin. Pollut. Bull.*, 70, 147-154.
- Neamati Vernosfadarani, M., Riahi Bakhtiari, A., Go, J. and Chou, J. (2014). Distribution pattern and determination of the origin of aromatic polycyclic hydrocarbons in sediments of the southwest coast of the -Caspian Sea: Gilan province. *J. Health Environ.*, 7(3), 315-326 [In Persian].
- Riley, B. J., Lennard, C., Fuller, S. and Spikmans, V. (2018). Pyrolysis-GC-MS analysis of crude and heavy fuel oil asphaltenes for application in oil fingerprinting, *Environ. Forensic.*, 19(1), 14–26. Doi: 10.1080/15275922.2017.1408163.



- Suppajariyawat, P., de Andrade, A. F. B., Elie, M., Baron, M., & Gonzalez-Rodriguez, J. (2019). The use of chemical composition and additives to classify petrol and diesel using gas chromatography–mass spectrometry and chemometric analysis: a UK study. *Open Chem.*, 17(1), 183-197.
- Wang, Z. and Fingas, M. (2003). Fate and identification of spilled oils and petroleum products in the environment by GC-MS and GC-FID. *Environ. Forensic.*, 25, 491–508.
- Woodland, W., Lim, R., Motti, C., Irving, P., Wang, J., Payne, M., Junk, P. and Vamvounis, G. (2019). Oil spill source identification using colorimetric detection, *Aust. J. Chem.*, 72, 874–880. Doi: [10.1071/CH19336](https://doi.org/10.1071/CH19336).
- Xiong, W., Bernesky, R., Bechard, R., Michaud, G. and Lang, A. (2014). A tiered approach to distinguish sources of gasoline and diesel spills. *Sci. Total Environ.*, 487, 452-462. Doi: 10.1016/j.scitotenv.2014.04.043.
- Ya, M., Wu, Y., Wang, X., Li, Y. and Su, G. (2020). The importance of compound-specific radiocarbon analysis in source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons: A critical review. *Critic. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 1-42. Doi: 10.1080/10643389.2020.1843305



Research Paper

Separation of Oil Pollution Plumes of Groundwater in The Industrial Area of South Tehran

Kamal Khodaei^{1*}, Hadi Tabani¹, Ali Akbar Shahsavari¹, Seyed Hossein Qureshi², Zahra Boosalik¹, Benyamin Rezazadeh³ and Majid Mokhtari⁴

¹Assist. Professor, Department of Environmental Geology, Research Institute of Applied Sciences, ACECR, Tehran, Iran

²M. Sc. Environmental Engineering, Tehran Oil Refining Company, Tehran, Iran

³M.Sc., Department of Environmental Geology, Research Institute of Applied Sciences, ACECR, Tehran, Iran

⁴Electrical Electronics Expert, Tehran Oil Refining Company, Tehran, Iran

*Corresponding author: khodaei@acecr.ac.ir

Received: December 01, 2020

Revised: April 24, 2021

Accepted: June 08, 2021

Abstract

Due to the high volume of oil activities, there is a possibility of groundwater oil pollution, which requires extensive source identification, remediation, management and monitoring. In Rey industrial area, despite widespread oil pollution, the source identification of groundwater oil pollution has not been carried out before the present study, and previous studies were limited to exploration and extraction of petroleum products. The purpose of this study was to determine and separate the sources of oil spills to groundwater in the Rey industrial area. For this purpose, subsurface geology and hydrogeology of the region were studied by digging exploratory wells and data analyzing, and a conceptual model of the region was prepared. Then, all potential sources of pollutants and monitoring wells in the area were sampled and distillation and gas chromatography-mass spectrometry and hydrogeological analyzes were performed. Based on the results of this study, five main contaminated plumes were identified. The research results show that if the contamination is single product, the distillation method is the fastest and cheaper method of identifying and separating the plumes of contamination. When the contamination is a combination of different compounds, the use of gas-mass chromatography analysis and different ratios of the compounds along with hydrogeological analyzes is required. The main leaks in the study area were from the transmission lines of petroleum products buried in the underground, which usually transport petroleum products with high pressure.

Keywords: Groundwater; Contamination Plumes Separation; Distillation Analysis; GC-MS; Oil Pollution