

Original Article



Received: 2024.06.04

Accepted: 2024.07.13

Application of CSIA Technique in Differentiating Sources of Oil Contamination in Groundwater and Evidence of Natural Attenuation Potential in the Aquifer

Ali Akbar Shahsavari,^{1,2} Hamid Reza Nassery,^{1*} Kamal Khodaei,² Yaser Nikpeyman¹

¹ Department of Minerals and Groundwater Resources, School of Earth Sciences, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran

² Research Institute of Applied Sciences (RIAS), ACECR, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran

EXTENDED ABSTRACT

Introduction: Aromatic hydrocarbons such as benzene, toluene, ethylbenzene, and xylene (BTEX) are significant components of oil products. They can infiltrate groundwater due to leaks from underground gasoline tanks, storage tanks, and surface and subsurface oil products and crude oil storage facilities. Compound-Specific Isotope Analysis (CSIA) is recognized as a method for assessing natural attenuation processes of degradable pollutants, such as hydrocarbons, and for identifying various pollutant sources. This study aims to identify the sources of oil contamination in groundwater and evaluate natural attenuation processes in a contaminated aquifer, focusing on BTEX compounds, using CSIA, oil fingerprinting techniques, and hydrogeochemical data.

Materials and Methods: The hydraulic conductivities, ascertained through slug tests conducted on 24 monitoring wells, exhibit a wide range spanning from 7.9×10^{-4} to 1.4×10^{-6} m/s. The geometric mean of these values is calculated to be 7.5×10^{-5} m/s. Among the aquifers present, the uppermost one exhibits the highest level of oil pollution. Due to the presence of over 50 above-ground storage tanks and pipeline networks containing oil products such as gasoline, super gasoline, diesel, Euro diesel, kerosene, jet fuel (JP4) and aviation fuel (ATK), there is a potential risk of groundwater contamination by one or more of these products. Groundwater samples, floating oil substances from monitoring wells, and standard oil products were collected for analysis. BTEX compounds were extracted from water samples. These samples were then analyzed using GC-MS, GC-IRMS, and ICP-OES. The results were utilized for chemical and isotopic fingerprinting.

Results and Discussion: Monthly measurements of water and oil levels in monitoring wells indicated active leaks in both the northern and southern areas. CSIA revealed that in the northern area, toluene originated from oil products such as kerosene, ATK or jet fuel, regular gasoline, and diesel. Additionally, stable carbon and hydrogen isotope ratios for ethylbenzene, ortho-xylene, and para-xylene in Area A indicated that regular gasoline was the source of contamination in the northern area. $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^2\text{H}$ values in floating oil substances and groundwater samples suggested that in the southern section, toluene originated from high-octane gasoline. While GC-MS analysis confirmed the presence of ATK, JP4, gasoline, and diesel, identifying specific types of gasoline and diesel was challenging due to similar GC-MS chromatographs. To overcome this limitation, two-dimensional compound-specific isotope analysis was used, which could distinguish differences in isotopic signatures between similar chemical products like regular gasoline, high-octane gasoline, diesel, and Euro diesel, particularly through the analysis of carbon and hydrogen isotope ratios in toluene compounds.

Conclusion: The findings of this study indicate that effectively addressing the challenges of identifying sources of oil pollutants requires the simultaneous use of CSIA and fingerprinting techniques along with detailed hydrogeological analyses. Relying solely on one method independently is insufficient. Combining hydrogeological data with stable isotope analysis significantly enhances accuracy and reliability in identifying the sources of BTEX compounds. Examination of stable carbon isotopes in toluene, ortho-xylene, and para-xylene in groundwater samples showed a 4‰ depletion of carbon isotopes in ortho-xylene and para-xylene from east to west over a distance of approximately 1.5 kilometers in the flow direction, with a correlation coefficient above 80%. Depletion of other compounds showed similar trends but with lower correlations. Thus, geochemical and isotopic results indicated that natural attenuation processes are occurring in the aquifer. However, these processes are not sufficient to remediate the extent of contamination, and additional cleanup methods are necessary for effective pollution removal.

Keywords: BTEX, CSIA, natural attenuation

How to cite this article: Shahsavari, A.A., Nassery, H.R., Khodaei, K. and Nikpeyman, Y., 2025. Application of CSIA Technique in Differentiating Sources of Oil Contamination in Groundwater and Evidence of Natural Attenuation Potential in the Aquifer. Adv. Environ. Sci. 23(2): 393-414.

* Corresponding Author Email Address: h-nassery@sbu.ac.ir

DOI: 10.48308/envs.2024.1406



Copyright: © 2025 by the authors. Submitted for possible open access publication under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

کاربرد تکنیک CSIA در تفکیک منشاهای آلودگی نفتی آب زیرزمینی و شاهدهی بر پتانسیل میرایی طبیعی در آبخوان

علی اکبر شهسواری^{۱،۲}، حمید رضا ناصری^{۱*}، کمال خدایی^۲، یاسر نیک پیمان^۱

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۳/۱۵

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۴/۲۳

چکیده مبسوط

سابقه و هدف: هیدروکربن‌های آروماتیک همانند بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و زایلین (BTX) از ترکیبات مهم فرآورده‌های نفتی می‌باشند و به دلیل نشت از مخازن زیرزمینی بنزین، مخازن زیرزمینی و روزمینی ذخیره‌سازی محصولات پالایشی و نفت خام می‌توانند به آب زیرزمینی نفوذ کنند. آنالیز ایزوتوپی ویژه ترکیب (CSIA) به عنوان روشی شناخته شده برای ارزیابی فرآیندهای تخریب طبیعی آلاینده‌های قابل تجزیه، مانند هیدروکربن‌ها و شناسایی منابع مختلف آلاینده‌ها می‌باشد. این مطالعه با استفاده از روش CSIA، تکنیک‌های انگشت نگاری نفت و داده‌های هیدروژئوشیمیایی و با هدف شناسایی منشاهای آلودگی نفتی آب زیرزمینی و بررسی میرایی طبیعی در یک آبخوان آلوده با تمرکز بر ترکیبات BTX صورت گرفته است.

مواد و روش‌ها: ابتدا نمونه‌های آب زیرزمینی، مواد نفتی شناور از چاه‌های پایش و فرآورده‌های نفتی استاندارد برای تحلیل جمع‌آوری شدند و ترکیبات BTX از نمونه‌های آب استخراج شدند. سپس نمونه‌ها با استفاده از دستگاه GC-MS، GC-IRMS و ICP-OES مورد آزمایش قرار گرفتند و از نتایج بدست آمده در انگشت نگاری شیمیایی و ایزوتوپی استفاده شد.

نتایج و بحث: اندازه‌گیری‌های ماهانه سطح آب و مواد نفتی در چاه‌های پایش نشان می‌دهند که نشت‌های فعال هم در منطقه شمالی و هم در منطقه جنوبی وجود دارد. با استفاده از روش CSIA مشخص شد که در منطقه شمالی، تولوئن از فرآورده‌های نفتی مانند کروسن، ATK یا سوخت هوایی، بنزین معمولی و سوخت دیزل نشت می‌گیرد. به علاوه، نسبت‌های ایزوتوپ‌های پایدار کربن و هیدروژن برای اتیل‌بنزن، اورتو-زایلین و پارا-زایلین در منطقه A نشان دادند که بنزین معمولی منشأ آلودگی در داخل منطقه شمالی است. مقادیر $\delta^{13}C$ و δ^2H در مواد نفتی شناور و نمونه‌های آب زیرزمینی نشان می‌دهند که تولوئن در بخش جنوبی منشأ بنزین سوپر (با اکتان بالاتر) دارد. بنابراین با وجود اینکه تجزیه و تحلیل GC-MS حضور ATK، JP4، بنزین و دیزل را تایید می‌کند با این حال، تشخیص انواع خاص بنزین و دیزل به دلیل کروماتوگراف مشابه GC-MS چالش برانگیز بود. برای عبور از این محدودیت از تحلیل ایزوتوپی ویژه ترکیب دو بعدی استفاده شد که قادر به تمایز اختلافات در امضاهای ایزوتوپی بین محصولات شیمیایی مشابه مانند بنزین، بنزین سوپر، دیزل و دیزل یورو به ویژه از طریق تجزیه و تحلیل نسبت‌های ایزوتوپی کربن و هیدروژن در ترکیبات تولوئن است.

نتیجه‌گیری: یافته‌های این تحقیق نشان می‌دهد برای مواجهه موثر با چالش‌های شناسایی منشاهای آلاینده‌های نفتی می‌بایست از تکنیک‌های CSIA و انگشت نگاری به همراه تحلیل‌های دقیق هیدروژئولوژیکی به طور همزمان استفاده کرد و تنها اتکا به هر یک از این روش‌ها به طور مستقل کافی نیست. زمانی که داده‌های هیدروژئولوژیکی با تجزیه و تحلیل ایزوتوپ‌های پایدار ترکیب می‌شوند دقت و قابلیت اطمینان در شناسایی منشأ ترکیبات BTX به طرز چشم‌گیری افزایش می‌یابد. بررسی ایزوتوپ‌های پایدار کربن در تولوئن، O-زایلین و P-زایلین نمونه‌های آب زیرزمینی نشان داد که ایزوتوپ‌های کربن در O-زایلین و P-زایلین از شرق به غرب تهی‌شدگی ۴٪ در فاصله حدود ۱/۵ کیلومتری در مسیر جریان را با ضریب همبستگی بالای ۸۰ درصد نشان می‌دهند. تهی‌شدگی سایر ترکیبات روند مشابه ولی با همبستگی پایین تری را نشان می‌دهد. بنابراین نتایج ژئوشیمیایی و ایزوتوپی نشان دادند که فرآیندهای میرایی طبیعی در آبخوان در حال رخ دادن است. هر چند که این فرایندها قادر به تصفیه و مهار این حجم از آلودگی در محدوده نیستند و باید برای حذف موثر آلودگی از روش‌های پاکسازی استفاده نمود.

واژه‌های کلیدی: CSIA، تفکیک منشأ، BTX

^۱ گروه زمین شناسی معدنی و آب، دانشکده علوم زمین، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران

^۲ پژوهشکده علوم کاربردی جهاد دانشگاهی ACECR، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران

استناد به این مقاله: شهسواری، ع.ا.، ح.ر. ناصری، ک. خدایی و ی. نیک پیمان. ۱۴۰۴. کاربرد تکنیک CSIA در تفکیک منشاهای آلودگی نفتی آب زیرزمینی و شاهدهی بر پتانسیل میرایی طبیعی در آبخوان. فصلنامه علوم محیطی نوین. ۴۱۴-۳۹۳ (۲): ۲۳.

* Corresponding Author Email Address: h-nassery@sbu.ac.ir

DOI: 10.48308/envs.2024.1406



مقدمه

تعیین روابط ژنتیکی و شناسایی پیوستگی و تقسیم بندی مخزن استفاده می گردد (Muscalu *et al.*, 2018; Lübeck *et al.*, 2020).

تحلیل ایزوتوپی ویژه ترکیب^۲ (CSIA) به عنوان روشی گسترده و شناخته شده برای ارزیابی فرآیندهای تخریب طبیعی آلاینده های قابل تجزیه، مانند هیدروکربن ها، در محیط های آلوده شناخته شده است (Bouchard *et al.*, 2024). علاوه بر این، CSIA با تحلیل ایزوتوپی اجزای منفرد ترکیب، امکان شناسایی منابع مختلف آلاینده ها را فراهم می کند. این ویژگی، آن را به ابزاری ارزشمند برای تعیین منشأ آلودگی های هیدروکربنی و نظارت بر فرآیندهای کاهش طبیعی هیدروکربن ها در محل های آسیب دیده تبدیل کرده است. CSIA بر این اساس استوار است که در واکنش های (زیستی) شیمیایی کاتالیز شده توسط آنزیم ها، ایزوتوپ های سبک به طور کلی سریع تر از ایزوتوپ های سنگین تبدیل می شوند، بنابراین ایزوتوپ های سنگین در مقدار باقی مانده از سوسترای هدف انباشته می شوند (Elsner *et al.*, 2005; Vogt *et al.*, 2016). شایان ذکر است که CSIA به عنوان یک ابزار موثر برای ارزیابی سرنوشت هیدروکربن ها در آلودگی های نقطه ای با استفاده از جداسازی ایزوتوپی در اثر تجزیه زیستی که ترکیب ایزوتوپی آلاینده را تغییر می دهد، اثبات شده است (EPA, 2008; Fischer *et al.*, 2009; Harvey *et al.*, 2012; Smallwood *et al.*, 2001; O'Malley *et al.*, 1996; Philip *et al.*, 2002; Smallwood *et al.*, 2002; Palau *et al.*, 2014; Nijenhuis *et al.*, 2013; Sturchio *et al.*, 2014; Vogt *et al.*, 2016; Alberti *et al.*, 2017; Vogt *et al.*, 2018; Teramoto *et al.*, 2020; Keesari, 2024).

فرآیندهای میرایی طبیعی مانند تجزیه زیستی، انحلال، تبخیر، پراکندگی و اکسایش-کاهش می توانند به طور قابل ملاحظه ای ترکیب شیمیایی و خواص فیزیکی مایعات

هیدروکربن های آروماتیک همانند بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و زایلین^۱ (BTX) از ترکیبات مهم فرآورده های نفتی می باشند و به دلیل نشت از مخازن زیرزمینی بنزین، مخازن زیرزمینی و روزمینی ذخیره سازی محصولات پالایشی و نفت خام، از طریق رواناب از محل دفن زباله و تخلیه از کارخانه ها و پالایشگاه ها می توانند به آب زیرزمینی نفوذ کنند (Mancini Su *et al.*, 2010; *et al.*, 2008). آژانس حفاظت محیط زیست ایالات متحده (US-EPA, 1999) بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و ایزومرهای زایلین را به عنوان آلاینده های اولویت دار طبقه بندی کرده است. این مواد بخش عمده ای از فاز محلول آلودگی آب زیرزمینی به بنزین را تشکیل می دهند (>۵۰ درصد وزنی) و به عنوان موادی با پتانسیل جهش زایی و سرطان زایی در نظر گرفته می شوند (Coleman *et al.*, 1984). از آنجاییکه اولین مرحله پاکسازی آلودگی شناسایی منابع نشت آن و اطمینان از رفع نشت هست، بنابراین، تعیین منبع ترکیبات BTX از اهمیت زیادی در روش های پاکسازی و ارزیابی خطر برخوردار است. تفکیک منشأ زمانی اهمیت ویژه ای می یابد که رها سازی آلودگی بیشتر از چند منشأ صورت می گیرد و از جنبه قانونی، دعاوی قضایی و تعیین مسئولیت انتشار آلودگی تفکیک منشأ های احتمالی آلودگی بسیار مهم می باشد. این مسئله به ویژه در پهنه های صنعتی و پالایشگاهی که چندین صنعت نفتی در کنار هم قرار دارند، حائز اهمیت است (Muhammad *et al.*, 2015). در چند دهه گذشته، روش های مختلفی برای تعیین منشأ هیدروکربن ها در آب های آلوده توسعه یافته اند چراکه هر منبع نفتی مشخصات ترکیبی منحصر به فردی را نشان می دهد. یکی از روش های قابل اعتماد و کاربرد برای طبقه بندی نمونه های نفت روش های کروماتوگرافی گازی (GC) و کروماتوگرافی گازی-پرتونگاری جرمی (GC-MS) است که برای

Huang *et al.*, 1999; Schuth *et al.*, 2003; Slater *et al.*, 2000, 1999; Ward *et al.*, 2000).

Kuntze *et al.* (2019) تجزیه و تحلیل جامعی از حدود ۲۰۰ مطالعه میدانی درباره CSIA و بیش از ۴۰ بررسی انجام دادند. پژوهش آن‌ها نتیجه‌گیری کرد که فرآیندهای فیزیکی در اکثر موارد تأثیر کم یا بی‌اثری بر تخریب آلاینده‌ها را به‌ویژه به دست آوردند، که توسط CSIA مشخص شده است. با این حال، در محل‌های میدانی که تقسیم‌بندی آب-هوا، جذب و پخش بسیار قوی بر روی سیستم تأثیر می‌گذارد، توصیه می‌شود که نتایج CSIA در مورد تخریب آلاینده‌ها با استفاده از ابزارهای نظارتی دیگر تأیید شود.

هدف این مطالعه، استفاده از تکنیک‌های ایزوتوپی CSIA بعنوان روش مکمل انگشت‌نگاری ژئوشیمیایی به همراه مطالعات هیدروژئولوژیکی برای تعیین منشأ دقیق ترکیبات BTEX و بررسی شواهدی مبنی بر میرایی طبیعی ترکیبات BTEX در آبخوان در یک سایت آلوده می‌باشد. در این پژوهش، بررسی ایزوتوپ‌های کربن و هیدروژن برای شناسایی تغییرات ایزوتوپی ترکیبات BTEX در آبخوان و تأثیر میرایی طبیعی بر این تغییرات استفاده خواهد شد. در نهایت، این پژوهش نه تنها به شناخت بهتر از فرآیندهای میرایی طبیعی در کاهش آلودگی محیط‌زیست کمک می‌کند که در ارائه راهکارهای بهبود مدیریت منابع آبی و پاکسازی آبخوان نیز اهمیت دارد.

مواد و روش‌ها

محدوده مطالعاتی

محل تحقیق در جنوب تهران واقع شده است که به دلیل وجود بیش از ۵۰ مخزن ذخیره‌سازی روزمینی و شبکه‌های خطوط انتقال حاوی محصولات نفتی مانند بنزین، بنزین سوپر، دیزل، دیزل یورو، کروسن، سوخت جت (JP4) و سوخت هواپیما (ATK)، خطر آلودگی آب

هیدروکربنی نفتی را پس از رها شدن در زیرسطح تغییر دهند (Surampalli and Banerji, 2002). مهمترین فرایند میرایی تجزیه زیستی است که در نهایت شرایط محیطی و رقابت میکروبی تعیین میکند که کدام یک از فرآیندهای تجزیه زیستی غالب خواهد بود. هنگامی که اکسیژن تخلیه می‌شود ولی نیتрат وجود دارد، نیترات به عنوان گیرنده الکترون توسط نیتریفایرهای اختیاری برای کانی‌سازی هیدروکربن‌های سوخت در نیترات‌زدایی استفاده می‌شود (Johnson *et al.*, 2003). پس از تهی‌شدگی DO و نیترات موجود در آبخوان، آهن فریک می‌تواند به عنوان گیرنده الکترون استفاده شود. مقدار زیادی آهن فریک در رسوبات بیشتر سفره‌های زیرزمینی وجود دارد که به طور بالقوه می‌تواند مخزن بزرگی از گیرنده الکترون برای تجزیه بیولوژیکی هیدروکربن ایجاد کند (Kao *et al.*, 2006). شواهد موجود نشان می‌دهد که فرآیند کاهش آهن می‌تواند به طور قابل توجهی بر سرنوشت و انتقال هیدروکربن‌ها در سطح زیرین تأثیر بگذارد (Kota, 1998). پس از تخلیه DO آهن فروس، باکتری‌های کاهنده سولفات می‌توانند هیدروکربن‌های نفتی را با استفاده از سولفات به عنوان گیرنده الکترون در فرآیند کاهش سولفات تجزیه کنند. پس از تهی‌شدگی گوگرد، کنسرسیوم‌های متانوزن می‌توانند به طور بالقوه هیدروکربن‌های سوخت را تجزیه کنند و CO₂ می‌تواند به عنوان گیرنده الکترون استفاده شود. وجود سطوح بالای متان در آب‌های زیرزمینی نسبت به غلظت متان پس‌زمینه، شاخص خوبی برای تشکیل متان است (Seagren and Becker, 2002).

برای استفاده از CSIA به منظور تمایز منشأ ترکیبات نفتی، بررسی دقیق وضعیت تجزیه زیستی این ترکیبات ضروری است (O'Sullivan and Kalin, 2008). بر اساس مطالعات انجام‌شده، فرآیندهای فیزیکی مانند تبخیر، جذب و حل‌شدن تأثیر کمی بر جدایش ایزوتوپی کربن و هیدروژن دارند (Dempster *et al.*, 1997; Harrington *et al.*, 1999;)

زیرزمینی به یک یا چند محصول از این موارد وجود دارد. علاوه بر این، تجزیه زیستی ممکن است ترکیب شیمیایی مواد نفتی در آب زیرزمینی را تغییر داده باشد (Khodaei *et al.*, 2021). بنابراین هنگام تفسیر اثرانگشت‌های شیمیایی و ایزوتوپی فاز نفت و آب زیرزمینی، اختلاط و تجزیه زیستی باید مدنظر قرار گیرند.

زمین شناسی و هیدروژئولوژی محدوده مطالعاتی

براساس حفاری‌های انجام شده، مطالعات ژئوفیزیکی، و تجزیه و تحلیل هیدرواستراتیگرافی، یک سیستم آبخوان سه لایه با لایه بندی تقریباً موازی در سراسر منطقه تا عمقی حدود ۵۵ متر قابل تمایز است. رسوبات سطحی منطقه، تا عمقی حدود ۱۰ متر، اصولاً از رس تشکیل شده‌اند. لایه‌های حاوی آب، همراه با خاک‌های رسی، در اعماقی از حدود ۱۵ تا ۲۲ متر، ۳۲ تا حدود ۴۰ متر، و ۴۰ تا حدود ۵۵ متر وجود دارند. در بین این لایه‌ها، لایه‌های خاک یا خاک رس با نفوذپذیری بسیار پایین قرار دارند. هدایت‌های هیدرولیکی، از طریق آزمایش‌های صحرایی انجام شده، به طور میانگین 10^{-5} تا $7/5 \times 10^{-5}$ متر بر ثانیه محاسبه شده است. داده‌های هیدروژئولوژیکی که در ماه‌های مهر-شهریور ۲۰۲۲ از ۷۸ حلقه چاه پایش با استفاده از اینترفیس (مدل Solinst ۱۲۲) به دست آمد، نوسانات در عمق آب زیرزمینی (۸-۱۰ متر) و سطح آب زیرزمینی (۱۰۱۴-۱۰۱۲ متر) را نشان می‌دهند. گرادیان هیدرولیک نشان می‌دهد که جریان از شرق و جنوب شرق به سمت غرب و شمال غرب است. بر روی بالاترین لایه آبخوان، یک فاز آزاد نفت وجود دارد. ضخامت ظاهری مواد نفتی از صفر تا حدود ۱ متر متغیر بوده و بیشترین ضخامت در منطقه شمالی و در چاه CWO026 مشاهده شده است (Khodaei *et al.*, 2021).

نمونه برداری، آماده سازی و تجزیه نمونه‌ها

نمونه برداری و آماده‌سازی نمونه‌های آب زیرزمینی و

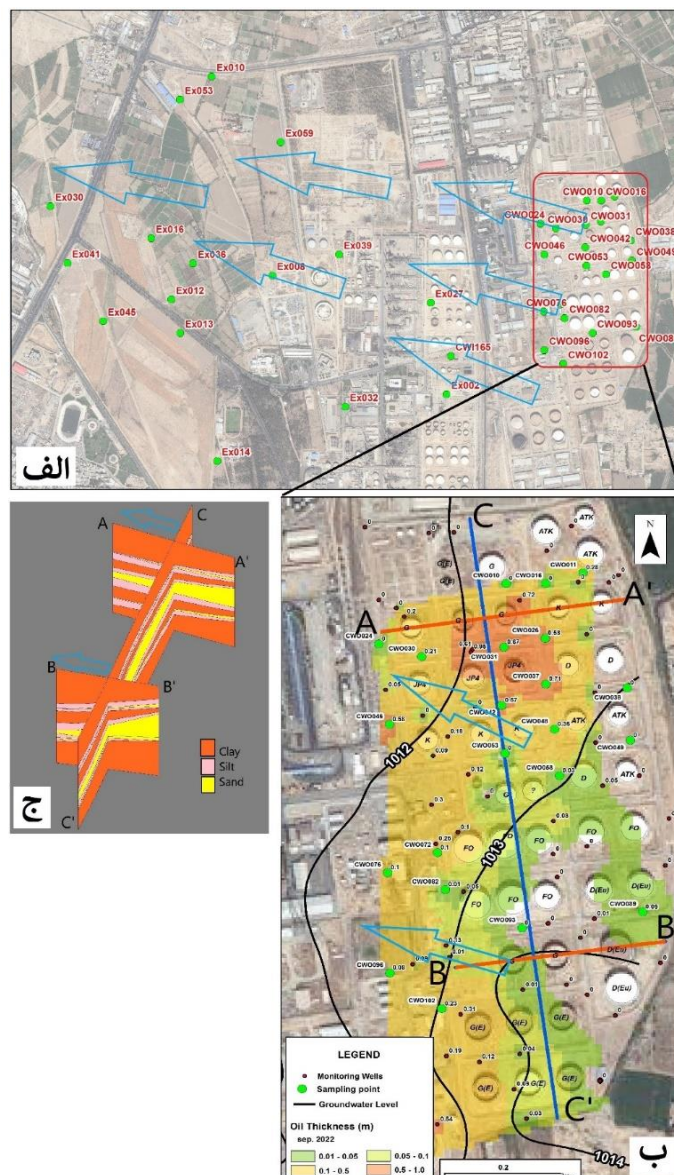
مواد نفتی شناور در شهریور ماه ۱۴۰۱ انجام شد. نقاط نمونه‌برداری با قضاوت کارشناسی و بر اساس مدل مفهومی آبخوان و با توجه به عوامل متعددی مانند سیستم جریان آب زیرزمینی، منابع بالقوه آلودگی، ضخامت مواد نفتی شناور و میزان آلودگی در منطقه انتخاب گردید. در این راستا، از ۳۸ چاه برای آب و نمونه‌های نفتی شناور در امتداد خطوط جداگانه جریان آب زیرزمینی برای تفکیک منشا آلودگی و بررسی میرایی طبیعی آبخوان نمونه برداری شده است. شکل ۱ موقعیت نقاط نمونه برداری را جهت تفکیک منشا و بررسی میرایی طبیعی آبخوان نشان می‌دهند. نمونه‌های فرآورده‌های نفتی استاندارد مانند دو نوع مختلف بنزین (بنزین سوپر و بنزین معمولی) و دیزل (دیزل معمولی و یورو دیزل)، ATK، JP4 و کروسن موجود در مخازن نیز جمع‌آوری شدند.

پارامترهای pH، Eh، EC و T توسط دستگاه مولتی پارامتر قابل حمل (CON7021, ORMA s.r.l) در محل اندازه‌گیری شده‌اند و سایر پارامترها از روش‌های IC، ICP-OES و اسپکترومتری برای تعیین کاتیون‌ها و آنیون‌های نمونه‌های آب در آزمایشگاه مرکز تحقیقات فرآوری مواد معدنی مورد آنالیز قرار گرفتند.

برای اطمینان از سلامت نمونه‌های آب زیرزمینی و جلوگیری از آلودگی در طول فرآیند جمع‌آوری، از یک نمونه‌گیر عمقی پنوماتیک برای نمونه‌برداری از آب زیرزمینی استفاده شد. این نمونه‌گیر قادر است در اعماق مختلف نمونه‌برداری کند. این دستگاه که از فولاد ضدزنگ ساخته شده است، به یک قرقره لوله‌ای متصل می‌شود. عملکرد آن بر اساس اصول هیدرولیک است. در عمق نمونه‌برداری، نمونه‌گیر اجازه می‌دهد آب وارد شود سپس نمونه‌گیر بسته شده و نمونه برداشت شده به سطح زمین منتقل می‌شود. علاوه بر این، نمونه‌های مواد نفتی شناور بر روی آب زیرزمینی هر چاه جمع‌آوری و در ویال‌های شیشه‌ای ۲۰ میلی‌لیتری قرار داده شد. نمونه‌های

نمونه تضمین شود. تمام نمونه‌ها تا زمان آماده‌سازی و استخراج ترکیبات BTEX در دمای ۴ درجه سانتیگراد نگهداری شدند. این نمونه‌ها نیز جهت آنالیز ایزوتوپی به آزمایشگاه ایزوتوپی موسسه تحقیقاتی UFZ کشور آلمان ارسال شدند.

فرآورده های نفتی مرجع نیز در ویال‌های شیشه‌ای ۱۰ میلی‌لیتری از مخازن جمع‌آوری شدند. نمونه‌های آب زیرزمینی در بطری‌های ۱ لیتری جمع‌آوری و با افزودن قرص‌های NaOH به منظور حفظ سطح pH بالاتر از ۱۲ نگهداری شدند تا از فعالیت میکروبی جلوگیری و پایداری



شکل ۱- محدوده مطالعاتی و موقعیت نقاط نمونه برداری جهت: الف) ارزیابی میرایی طبیعی آبخوان، ب) تفکیک منشأ (چهار گوش قرمز رنگ) و ج) نمودار فانس مقاطع عرضی (A, B, C) رسوبات تشکیل دهنده آبخوان. جهت جریان آب زیرزمینی (فلش آبی)، خطوط هم‌پتانسیل سطح آب زیرزمینی (خطوط سیاه)، ضخامت آلودگی در شهریور ۱۴۰۱ (نوار رنگی) و موقعیت مخزن‌های بالای سطح زمین که حاوی ATK، بنزین سوپر (G_E)، بنزین (G)، نفت سفید (K)، سوخت جت (JP4)، دیزل (D)، دیزل یورو (D_Eu) و نفت کوره (FO) می باشند

Fig 1- Study area and location of sampling points for: a) evaluation of natural attenuation of the aquifer, b) source differentiation (red quadrants), and c) fence diagrams of cross sections (A, B, C) of the aquifer-forming sediments. Groundwater flow direction (blue arrows), groundwater level equipotential lines (black lines), pollution thickness in September 2022 (colored bands), and location of above-ground tanks containing ATK, premium gasoline (G_E), gasoline (G), kerosene (K), jet fuel (JP4), diesel (D), Euro diesel (D_Eu), and fuel oil (FO) are shown.

برای تحلیل ایزوتوپی، BTEX نمونه‌های آب زیرزمینی با استفاده از پنتان توسط تکان مداوم در دمای ۹ درجه سانتی‌گراد و pH بین ۱۰ و ۱۲ به مدت ۱۲ ساعت براساس پروتکل‌های استاندارد ارائه شده توسط Feisthauer *et al.* (2012) استخراج شدند. در این پژوهش نمونه‌ها پس از استخراج و آماده سازی با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی Agilent سری ۶۸۹۰ با آشکارساز یونیزاسیون شعله‌ای برای تفکیک ترکیبات BTEX مورد سنجش قرار گرفتند و مشخصات ستون مورد استفاده در این آزمایش عبارت است از:

60 m × 320 μm × 0.2587 μm, Agilent 19091J-413,

در این آزمایش‌ها از گاز هلیوم با نرخ جریان ۲/۲ میلی لیتر بر دقیقه به عنوان گاز حامل استفاده شد. دمای کوره ابتدا برای ۵ دقیقه در ۴۵ درجه نگه داشته شد و سپس با سرعت ۸ درجه بر دقیقه تا دمای ۱۸۰ درجه و سپس با سرعت ۲ درجه بر دقیقه تا دمای ۱۹۵ درجه و در نهایت با سرعت ۸ درجه بر دقیقه تا ۲۲۰ درجه سانتیگراد برای مدت ۲ دقیقه بالا برده شد. سپس نمونه‌ها با دمای ۲۵۰ درجه و در حالت بدون تقسیم^۳ به میزان ۱ میکرولیتر به دستگاه تزریق شدند

مشخصه ایزوتوپی کربن ترکیبات BTEX با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی-پرتونگاری جرمی نسبت ایزوتوپی کربن (GC-IRMS) سری Agilent 7890A تعیین شده است که از طریق اینترفیس ConFlow IV با سیستم MAT253 وصل شده است. کوره احتراق بر روی دمای ۱۰۳۰ درجه سانتیگراد و با کاتالیست Cu/Ni تنظیم شد. ترکیبات BTEX در کوره احتراق به CO₂ و H₂O اکسید شد و به صورت آنالین به طیف سنج جرمی برای تعیین نسبت ایزوتوپ کربن منتقل شد.

مشخصه ایزوتوپی هیدروژن ترکیبات BTEX با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی-پیرولیز-پرتونگاری جرمی

نسبت ایزوتوپی کربن (GC-P-IRMS) تعیین شده است. ترکیبات BTEX به طور کمی و به صورت آنالین به گاز هیدروژن تبدیل شدند. اندازه‌گیری نسبت ایزوتوپی هیدروژن در دستگاه کروماتوگرافی گازی Agilent سری 7890A صورت گرفت که از طریق اینترفیس ConFlow IV با سیستم MAT253 وصل شده است. نمونه‌ها با استفاده از حرارت به صورت پیرولیز آنالین در راکتور لوله‌ای آلومینای غیرمتخلخل و در دمای ۱۴۲۰ درجه سانتیگراد تجزیه شدند. نسبت‌های ایزوتوپی به صورت نماد دلتا ¹³C و ²H به واحد پرمیل (‰) به موجب معادله ۱ گزارش شد.

$$\delta^{13}C_{sample} \text{ or } \delta^2H_{sample} = \frac{R_{sample}}{R_{standard}} - 1 \quad (1)$$

در معادله ۱، R_{sample} و $R_{standard}$ به ترتیب نسبت‌های ¹³C/¹²C یا ²H/¹H نمونه و استاندارد بین‌المللی Vienna Pee Dee belemnite برای کربن، Vienna Standard Mean Ocean Water برای هیدروژن هستند (Coplen *et al.*, 2006; Coplen, 2011; Schmidt and Jochmann, 2012; Schimmelmann *et al.*, 2016). ترکیب ایزوتوپی هر نمونه حداقل در سه تکرار فنی اندازه‌گیری شد. عدم قطعیت تحلیلی کلی برای تجزیه و تحلیل ایزوتوپ‌های کربن و هیدروژن مربوط به ترکیبات با دقت و تکرارپذیری بطور معمول به ترتیب در محدوده $\pm 0.3\%$ و $\pm 1.8\%$ بود.

گروه چهارم نمونه‌ها در ظروف پلی اتیلنی ۲۵۰ cc برای سنجش پارامترهای COD، نیترات، نیتريت، سولفات، سولفید، قلیائیت، آلومینیم، آهن، منگنز، سیلیس و کل مواد معلق جمع‌آوری شدند. نمونه‌ها با اسید سولفوریک به منظور ایجاد محیطی اسیدی برای ممانعت از انجام واکنش‌های شیمیایی اسیدی شدند و برای آنالیز به آزمایشگاه مرکز تحقیقات فرآوری مواد معدنی ارسال گردیدند.

نتایج و بحث

شرایط فیزیکوشیمیایی در آبخوان

شرایط فیزیکوشیمیایی آبخوان تحت تأثیر توزیع آلاینده‌ها قرار می‌گیرد و فرایندهای اکسایش-کاهش، کیفیت آب زیرزمینی و تحرک آلاینده‌ها را تحت تأثیر قرار می‌دهد (Borch *et al.*, 2010؛ Jung *et al.*, 2015؛ Duro *et al.*, 2014). نتایج اندازه‌گیری پارامترهای درجا نشان می‌دهد (جدول ۱) که

میانگین دمای آب زیرزمینی ۲۷ درجه سانتی‌گراد و میانگین مقدار pH ۶/۹ بوده است. هدایت الکتریکی نمونه‌های آب زیرزمینی در بازه ۴۵۰ تا ۶۸۰ میکروسیمنس بر سانتی‌متر با مقدار میانگین ۵۷۰ میکروسیمنس بر سانتی‌متر اندازه‌گیری شد. مقادیر پتانسیل اکسایش-کاهش اندازه‌گیری شده از ۷۲ - تا ۱۳۱ - میلی‌ولت متغیر بودند که نشان‌دهنده شرایط کاهنده حاکم در آبخوان است.

جدول ۱- پارامترهای شیمیایی آب زیرزمینی موثر در میرایی طبیعی برحسب EC mg/L، T درجه سانتی‌گراد، Alkalinity در mg/L CaCO₃، COD و mg/L O₂ برحسب T، pH، Eh، TDS، NO₃، NO₂، Ammonia، Sulfide، Fe، Mn

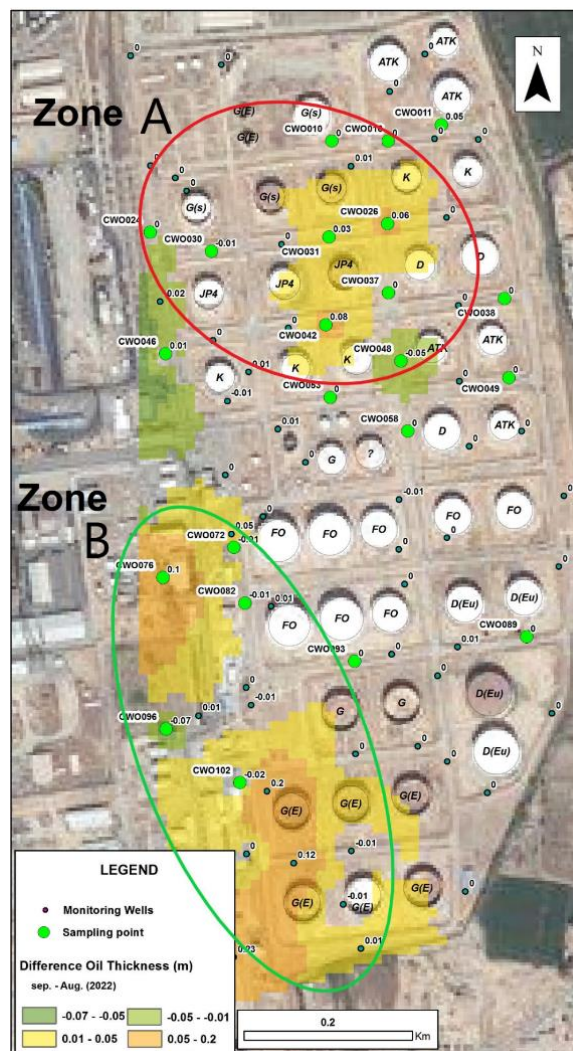
Code	EC	pH	T	Eh	TDS	COD	NO ₃	NO ₂	Ammonia	Alkalinity	SO ₄	Sulfide	Fe	Mn
EX8	1599	7.1	20	134	1075	240	<5	<0.06	0.53	800	<5	<0.05	0.11	2.25
EX9	1907	7.6	16.8	118	1282	29	129	<0.06	0.18	550	670	<0.05	<0.05	0.18
EX10	669	7.1	21.5	87	490	<10	166	<0.06	0.81	475	422	<0.05	<0.05	<0.05
EX11	1215	7.5	22.1	94	690	13	<5	<0.06	0.79	510	280	<0.05	<0.05	<0.05
EX12	1833	7.2	22.2	130	1284	69	160	0.1	0.24	625	475	<0.05	<0.05	0.15
EX13	1147	7.2	27.0	115	947	17	152	<0.06	14.57	450	807	<0.05	<0.05	<0.05
EX14	1210	8.5	21.8	94	820	25	<5	<0.06	2.19	300	<5	<0.05	<0.05	<0.05
EX16	1965	7.4	21.8	95	1015	61	<5	0.5	0.70	785	498	0.08	<0.05	0.27
EX30	1928	7.4	18.0	73	1184	21	121	<0.06	0.12	445	589	<0.05	<0.05	0.02
EX32	1088	6.8	23.0	33	733	220	<5	<0.06	0.24	1075	<5	<0.05	3.48	0.63
EX39	2000	6.7	22.2	117	1100	96	<5	<0.06	0.61	885	65	<0.05	0.48	0.59
EX41	550	7.2	21.2	110	620	27	<5	<0.06	0.17	405	557	<0.05	<0.05	1.31
EX45	1248	7.2	28.0	93	830	42	<5	<0.06	0.45	600	<5	<0.05	<0.05	1.28
EX50	1905	7.5	20.1	108	1221	27	<5	1.3	0.12	750	345	<0.05	<0.05	0.17
EX51	712	7.5	21.1	55	486	<10	50	<0.06	0.07	300	261	<0.05	<0.05	<0.05
EX53	1785	7.6	20.5	101	1216	113	<5	0.4	1.79	665	286	1.00	0.68	1.27
EX59	567	7.2	21.2	121	332	1414	<5	<0.06	0.73	660	17	<0.05	0.41	1.34
DW11	928	8.8	21.0	-	578	22	<5	<0.06	0.36	105	<5	0.07	0.10	0.05

تفکیک منشا

با مقایسه ضخامت ظاهری مواد نفتی شناور در ماه‌های مرداد و شهریور دو منطقه افزایش ضخامت را نشان داد که احتمالاً نشانه نشت مواد نفتی است. یکی از این مناطق در شمال (منطقه A) و دیگری در جنوب (منطقه B) قرار دارد. منطقه A، که شامل چاه‌های CWO26، CWO31، CWO37 و CWO48 است، افزایش ضخامت تا ۵ سانتی‌متر را نشان می‌دهد. در حالی که منطقه B، که چاه‌های CWO89، CWO96 و CWO102 در جنوب را در بر می‌گیرد، افزایش ضخامت تا ۲۰ سانتی‌متر را نشان می‌دهد.

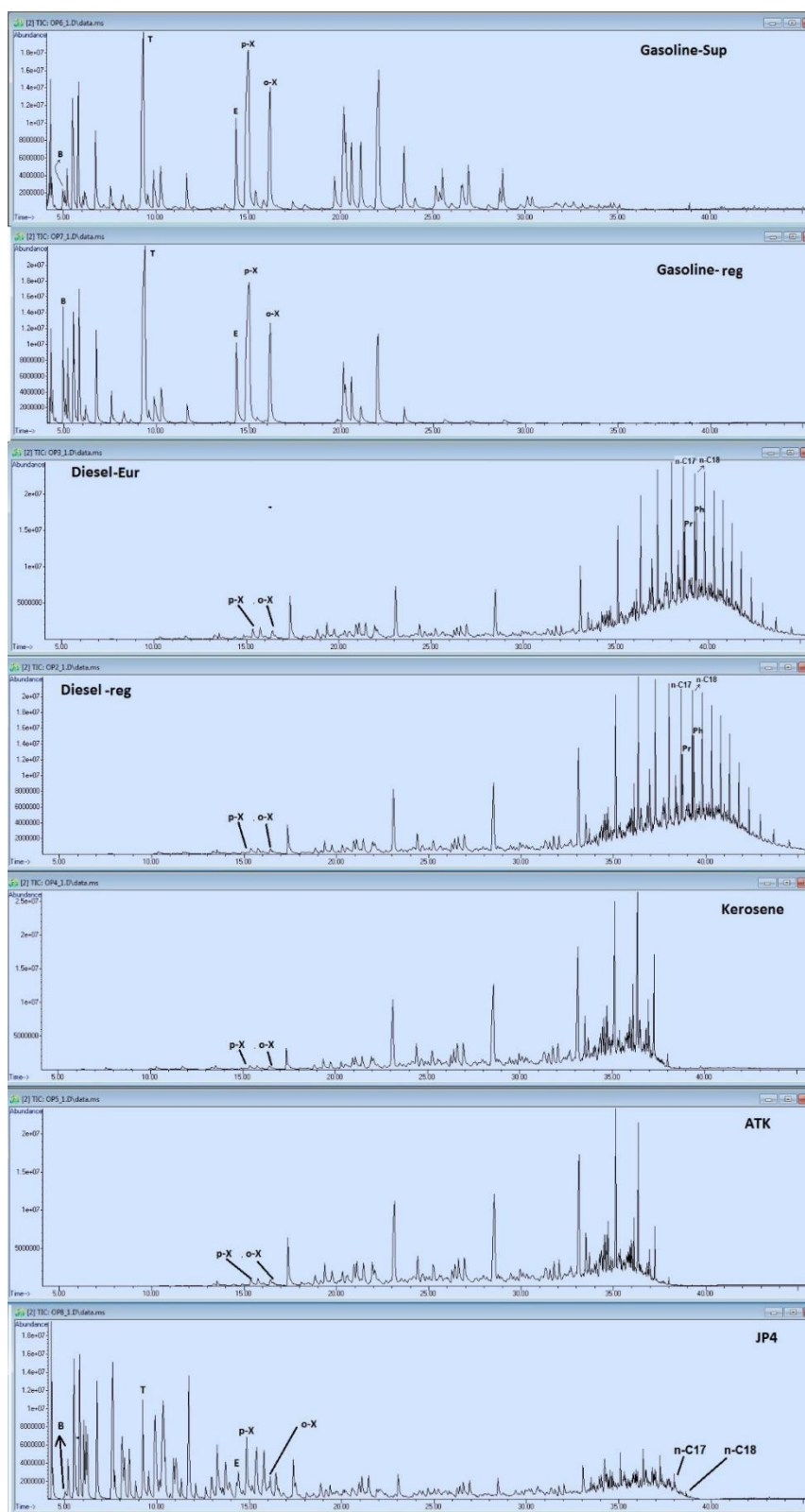
(شکل ۲).

تحلیل GC-MS از سه نوع نمونه شامل آب زیرزمینی، نفت شناور و سوخت‌های مرجع، گام اولیه در اجرای روش CSIA بود و به‌طور خاص برای شناسایی ترکیبات BTEX انجام شد. کروماتوگرام‌ها با توجه به شرایط هیدروژنولوتیکی مورد بررسی قرار گرفتند تا یک همبستگی اولیه بین آلاینده‌های نفتی در آب زیرزمینی و منابع احتمالی آنها برقرار شود. منابع آلاینده شناسایی‌شده شامل بنزین معمولی و سوپر، دیزل معمولی و یورو، نفت سفید ATK و JP4 می‌باشند که کروماتوگرام‌های مربوط به آنها در شکل ۳ ارائه شده است.



شکل ۲- نقشه موقعیت نقاط نمونه برداری و هم پتانسیل ضخامت مواد نفتی از مرداد تا شهریور ۱۴۰۱، در مناطق A و B که نشت اتفاق افتاده است

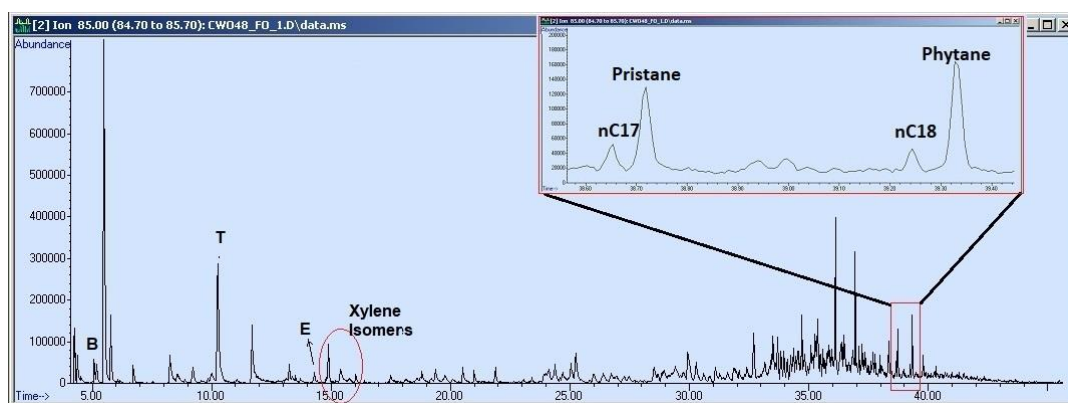
Fig. 2- Map showing the location of sampling points and equipotential lines of oil thickness from August to September 2022, in areas A and B where the leakage occurred.



شکل ۳- کروماتوگرام‌های GC-MS دو نوع بنزین و دیزل در مخازن بالای سطح زمین (B: بنزن، T: تولوئن، E: اتیل بنزن، p-X: پارا-زایلن، o-X: اورتو-زایلن، n-17: هپتادکان، n-18: اکتادکان، Pr: پریستین، Ph: فایتین، reg: معمولی، Eur: یورو).

Fig. 3 - GC-MS chromatograms of two types of gasoline and diesel in above-ground storage tanks (B: Benzene, T: Toluene, E: Ethylbenzene, p-X: Para-Xylene, o-X: Ortho-Xylene, n-17: Heptadecane, n-18: Octadecane, Pr: Pristane, Ph: Phytane, reg: Regular, Eur: Euro).

CWO48 (شکل ۴) نشان‌دهنده ترکیب بنزین با سایر محصولات مانند دیزل است، زیرا فایتن و پرستین به طور طبیعی در بنزین وجود ندارند و به عنوان نشانگرهای زیستی در دیزل شناخته می‌شوند. برای حل این مشکل و تسهیل شناسایی منابع این محصولات، مشخصه ایزوتوپی این ترکیبات مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.



شکل ۴- کروماتوگرام GC-MS نفت شناور در نمونه CWO48 در منطقه A که اختلاط بنزین و دیزل را نشان می‌دهد
Fig. 4 - GC-MS chromatogram of floating oil in sample CWO48 in area A, indicating a mixture of gasoline and diesel.

و جداسازی محدود پیک با هیدروکربن‌های آلیفاتیک قابل تعیین نبود. همچنین ترکیب ایزوتوپی $\delta^{13}\text{C}$ و $\delta^2\text{H}$ برای بنزن در بنزین سوپر نیز به دلیل هم‌جوشی با ترکیبات دیگر قابل تعیین نبود. جدول ۳ مقادیر ترکیبات BTEX را در نفت‌های شناور چاه‌ها ارائه می‌دهد.

به‌طور میانگین، ترکیب ایزوتوپی $\delta^{13}\text{C}$ برای تولوئن، اتیل‌بنزن و ایزومرهای زایلن موجود در بنزین معمولی، ۲/۱ ‰ سبک‌تر از بنزین سوپر بود. ترکیب ایزوتوپی $\delta^2\text{H}$ برای تولوئن، اتیل‌بنزن و ایزومرهای زایلن موجود در بنزین معمولی تا ۲۵ ‰ سبک‌تر از بنزین سوپر بود. یک مرور کلی از نتایج تحلیل ایزوتوپی نمونه‌های سوخت مرجع نشان می‌دهد که با استفاده از نسبت ایزوتوپی پایدار هیدروژن BTEX در نمونه‌های آب زیرزمینی و نفت شناور، تفاوت قابل توجهی بین دو نوع بنزین موجود مشاهده می‌شود و بنابراین می‌توان اصولاً منشأ آنها را ردیابی کرد (جدول ۲). معیارهای تشخیص بین دو نوع دیزل در منطقه با استفاده

شباهت‌های قابل توجه میان ترکیبات خاص در انواع بنزین و دیزل چالشی اساسی در تمایز منابع آنها از طریق تکنیک‌های اثر انگشت‌گذاری ایجاد می‌کند. علاوه بر این، پیچیدگی به دلیل اختلاط محصولات نفتی در سفره آب و تغییرات آنها پس از انتشار در محیط افزایش می‌یابد. حضور همزمان ترکیبات BTEX و ایزوپرنوئیدهای فایتن و پرستین در نمونه نفت شناور

تحلیل ایزوتوپی BTEX امضاهای ایزوتوپی BTEX در سوخت‌های مرجع به عنوان منابع استاندارد و نفت شناور

مقادیر ترکیبات BTEX در فرآورده‌های نفتی به عنوان منابع بالقوه آلاینده در جدول ۲ نشان ارائه شده است. نکته قابل توجه این است که نسبت ایزوتوپی کربن و هیدروژن برای ترکیب تولوئن در تمام نمونه‌های فرآورده‌های نفتی قابل اندازه‌گیری بوده است. بنابراین، استفاده از مقادیر تولوئن به تنهایی باید امکان تمایز منابع آلودگی آب زیرزمینی را فراهم کند.

ترکیب ایزوتوپی $\delta^2\text{H}$ و $\delta^{13}\text{C}$ برای BTEX در سوخت‌های مرجع برای مقایسه با فازهای نفت شناور و BTEX محلول در آب زیرزمینی تحلیل شدند تا منابع احتمالی و فرآیندهای اختلاط شناسایی شوند. ترکیب ایزوتوپی $\delta^{13}\text{C}$ و $\delta^2\text{H}$ برای بنزن، اتیل‌بنزن و ایزومرهای زایلن در دو نوع دیزل، ATK و نفت سفید به دلیل غلظت‌های نسبتاً پایین

ایزوتوپی تقریباً غیرقابل تشخیص برای هر دو $\delta^{13}\text{C}$ و $\delta^2\text{H}$ دارند. در نتیجه، روش‌های دیگر مانند اثر انگشت گذاری با GC-MS برای تمایز بین محصولات نفتی ATK و نفت سفید ضروری است (جدول ۲ و شکل ۵).

از نسبت ایزوتوپی هیدروژن مشابه معیارهای تشخیص بین انواع مختلف بنزین است. این به این دلیل است که نسبت ایزوتوپی هیدروژن تفاوت‌های قابل توجهی بین دو نوع دیزل مختلف نشان می‌دهد. با این حال، در مورد ATK و نفت سفید، سناریو متفاوت است، زیرا تولوئن‌های آنها نسبت‌های

جدول ۲- مقادیر $\delta^{13}\text{C}$ و $\delta^2\text{H}$ برای ترکیبات BETX در نمونه‌های منابع بالقوه آلاینده

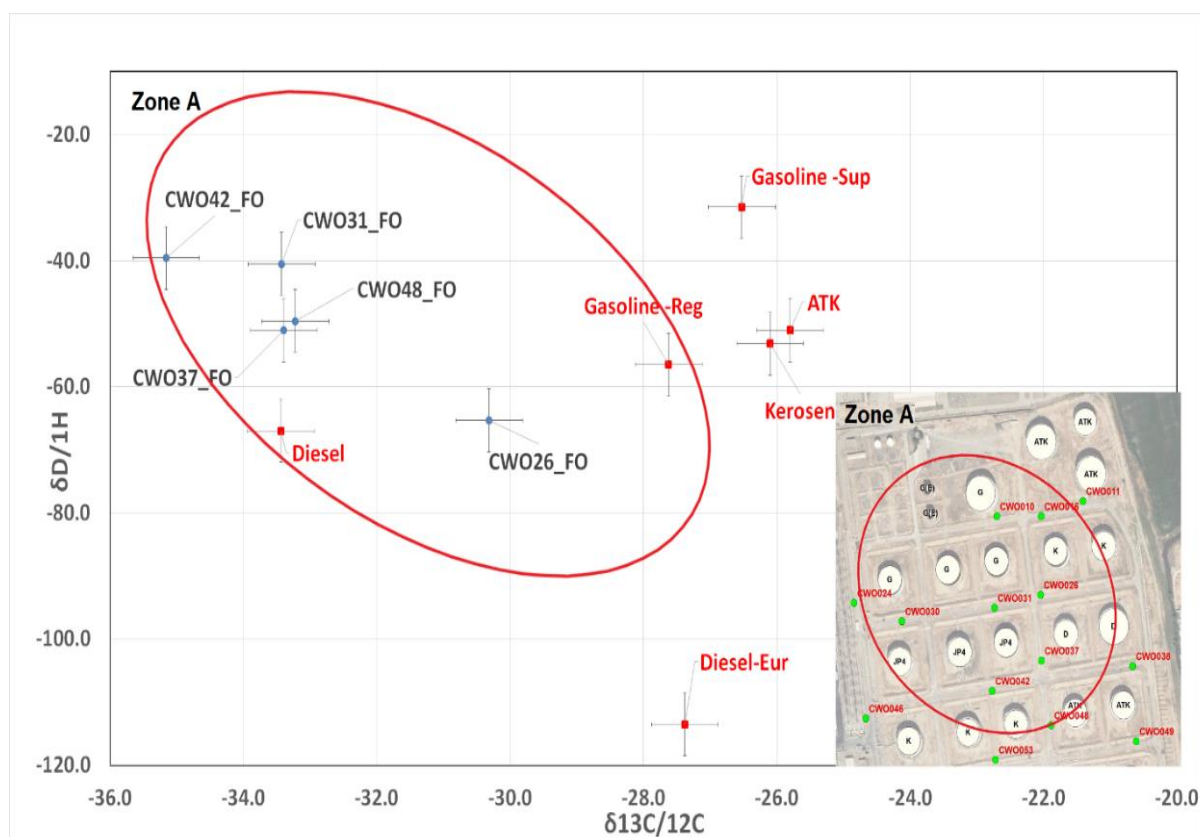
Table 2. Values of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^2\text{H}$ for BETX compounds in samples from potential pollutant sources.

Sample	Benzene		Toluene		Ethylbenzene		P-Xylene		O-Xylene	
	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^2\text{H}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^2\text{H}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^2\text{H}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^2\text{H}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^2\text{H}$
	Ave. St.Dev.	Ave. St.Dev.	Ave. St.Dev.	Ave. St.Dev.	Ave. St.Dev.	Ave. St.Dev.	Ave. St.Dev.	Ave. St.Dev.	Ave. St.Dev.	Ave. St.Dev.
Diesel	n.d.	n.d.	-33.4	0.1	-67.0	2.0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Diesel-Eur	n.d.	n.d.	-27.4	0.4	-113.5	1.3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
ATK	n.d.	n.d.	-25.8	0.4	-51.0	7.0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Kerosene			-26.1	0.4	-53.2	2.5				
Gasoline -Sup	n.d.	n.d.	-26.5	0.3	-31.5	6.4	-26.9	0.4	-36.3	4.4
Gasoline	-26.9	-58.1	-27.6	0.2	-56.5	3.5	-28.3	0.3	-66.9	1.8

جدول ۳- مقادیر $\delta^{13}\text{C}$ و $\delta^2\text{H}$ برای ترکیبات BETX در نمونه‌های نفت شناور

Table 3. Values of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^2\text{H}$ for BETX compounds in floating oil samples.

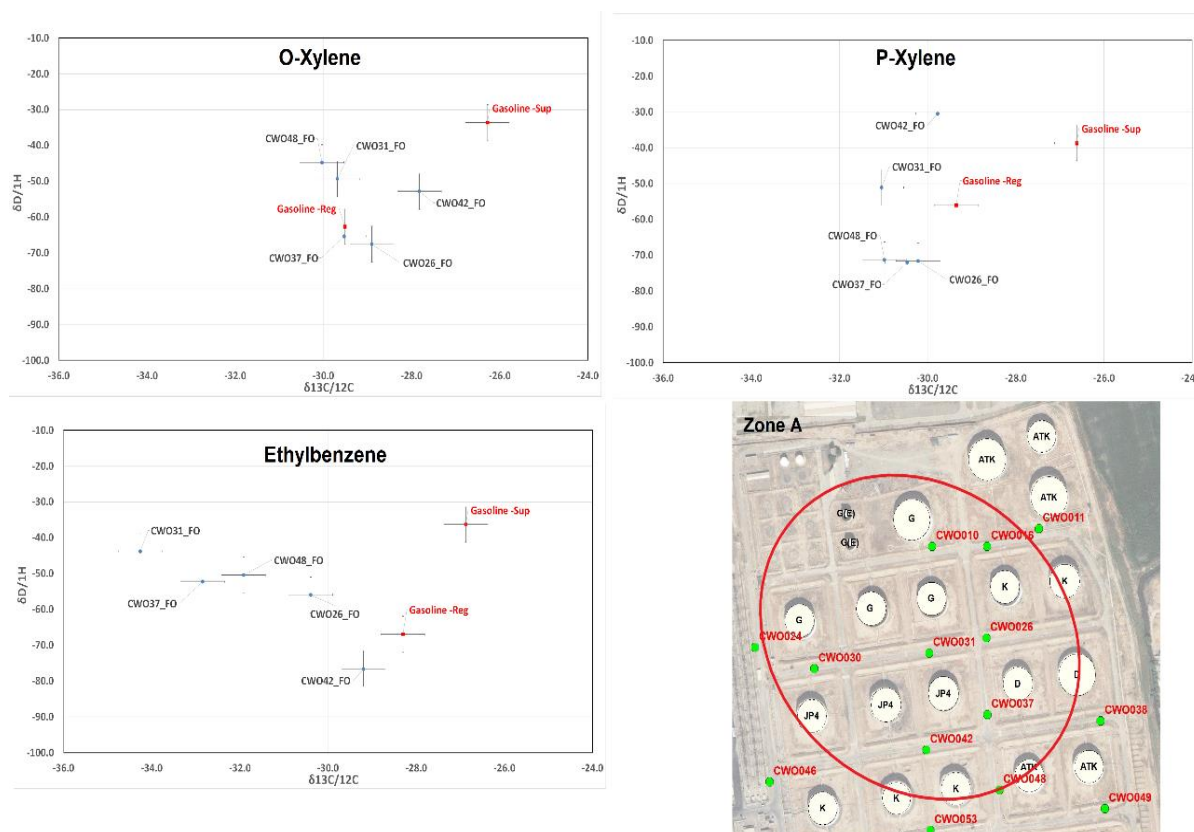
Sample	Benzene				Toluene				Ethylbenzene				P-Xylene				O-Xylene			
	δ 13C		δ 2H		δ 13C		δ 2H		δ 13C		δ 2H		δ 13C		δ 2H		δ 13C		δ 2H	
	Ave.	St.Dev.	Ave.	St.Dev.	Ave.	St.Dev.	Ave.	St.Dev.	Ave.	St.Dev.	Ave.	St.Dev.	Ave.	St.Dev.	Ave.	St.Dev.	Ave.	St.Dev.	Ave.	St.Dev.
CWO11_FO	-23.4	0.2	n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.	
CWO26_FO	-27.0	0.3	-49.5	1.4	-30.3	1.6	-65.3	0.7	-30.4	1.6	-56.0	1.1	-30.2	0.5	-71.6	0.4	-28.9	1.0	-67.6	0.9
CWO30_FO	n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.	
CWO31_FO	-27.2	0.5	-52.5	0.5	-33.4	0.7	-40.5	1.0	-34.3	0.3	-43.8	3.5	-31.0	0.1	-51.1	0.5	-29.7	0.2	-49.3	0.3
CWO37_FO	-26.9	0.5	-56.0	0.4	-33.4	0.7	-51.0	0.5	-32.8	0.4	-52.2	0.4	-30.5	0.3	-72.0	0.7	-29.5	0.6	-65.3	3.2
CWO42_FO	-25.4	0.1	-71.6	3.3	-35.2	0.8	-39.6	1.5	-29.2	0.3	-76.6	1.5	-29.8	0.2	-30.4	0.9	-27.8	0.2	-52.8	0.7
CWO46_FO	n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.	
CWO48_FO	n.d.		-86.8	3.7	-33.2	0.2	-49.6	0.4	-31.9	0.3	-50.4	1.4	-31.0	0.2	-71.2	0.4	-30.0	0.3	-44.8	1.3
CWO53_FO	-23.9	0.1	n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.	
CWO58_FO	n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.	
CWO72_FO	n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.	
CWO76_FO	n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.	
CWO82_FO	-26.8	0.2	n.d.		-26.6	1.4	n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.	
CWO89_FO	n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.	
CWO96_FO	n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.	
CWO102_FO	n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		-27.1	0.1	n.d.		-27.2	0.2	n.d.		-27.7	0.5	n.d.	
Min.	-27.2		-86.8		-35.2		-65.3		-34.3		-76.6		-31.0		-72.0		-30.0		-67.6	
Max.	-23.4		-49.5		-26.6		-39.6		-27.1		-43.8		-27.2		-30.4		-27.7		-44.8	



شکل ۵- نمودار دو بعدی مقادیر $\delta^{13}\text{C}$ در برابر $\delta^2\text{H}$ تولوئن در نمونه‌های نفت شناور
 Fig. 5 - Two-dimensional plot of $\delta^{13}\text{C}$ values versus $\delta^2\text{H}$ values for toluene in floating oil samples

می‌دهند که هیچ تجزیه زیستی رخ نداده است و نفت شناور چاه‌های نشان‌داده‌شده در شکل ۵ احتمالاً از بنزین معمولی یا بنزین سوپر و دیزل تشکیل شده است. تجزیه زیستی نمونه‌های نفت شناور غیرمحمول است، زیرا انتظار نمی‌رود تجزیه زیستی در فاز نفت شناور به مقدار قابل اندازه‌گیری رخ دهد. این نتیجه با شواهد ارائه‌شده توسط نمودار دو بعدی مقادیر $\delta^{13}\text{C}$ در برابر $\delta^2\text{H}$ تولوئن و اثر انگشت‌های GC-MS از نمونه‌های نفت شناور پشتیبانی می‌شود (شکل ۵). برای تعیین نوع بنزین مخلوط با دیزل، از نمودار دو بعدی برای ترکیب اتیل‌بنزن و دو ایزومر زایلین مشتق‌شده از بنزین معمولی و بنزین سوپر استفاده می‌شود. این نشان‌دهنده حضور بنزین معمولی است که کاملاً با شرایط هیدروژن‌تولوزیکی آبخوان و محل مخازن حاوی بنزین معمولی مطابقت دارد (شکل ۶).

در نمونه‌های نفت شناور واقع در منطقه B، نسبت‌های ایزوتوپی کربن و هیدروژن در ترکیبات BTEX به دلیل عدم تشخیص (n.d.) یا هم‌جوشی پیک‌های مربوطه تعیین نشده‌اند. با این حال، در منطقه A، نتایج به عنوان شاخصی از منشاء آلودگی از بنزین معمولی و دیزل عمل می‌کنند. امضاهای سبک کربن در نمونه‌های نفت شناور نشان می‌دهد که منبع آن دیزل است (به جز CWO26). شکل ۵ نشان می‌دهد که نفت شناور مخلوطی از دیزل با یک محصول نفتی است که بنزن، اتیل‌بنزن و زایلین را به مقدار قابل اندازه‌گیری در بر دارد، زیرا در دیزل امضاهای ایزوتوپی بنزن، اتیل‌بنزن و زایلین به دلیل غلظت پایین قابل اندازه‌گیری نبودند (جدول ۲). در واقع، امضاهای ایزوتوپی هیدروژن تولوئن در محدوده اندازه‌گیری‌شده برای بنزین معمولی و بنزین سوپر قرار دارد. بنابراین، داده‌ها نشان



شکل ۶- نمودار دو بعدی از مقادیر $\delta^{13}\text{C}$ در مقابل مقادیر $\delta^2\text{H}$ اتیل بنزن، *o*-زایلین و *p*-زایلین در نمونه‌های مواد نفتی شناور که نوع بنزین معمولی به جای سوپر (مخلوط با دیزل در منطقه A را نشان می‌دهد)

Fig. 6- Two-dimensional plot of $\delta^{13}\text{C}$ values versus $\delta^2\text{H}$ values for ethylbenzene, *o*-xylene, and *p*-xylene in floating oil samples indicating a mixture of regular gasoline instead of super gasoline with diesel in area A

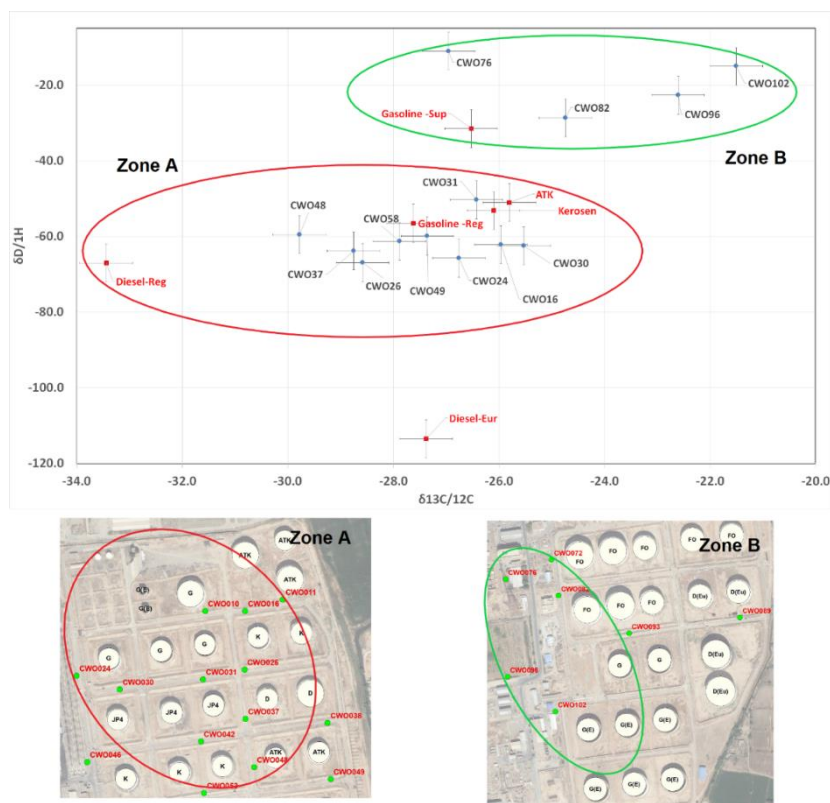
این حال، تمایز بین انواع خاص این محصولات نفتی چالش‌برانگیز است، زیرا شباهت زیادی در کروماتوگرام‌های GC هر دو نوع بنزین (سوپر و معمولی) و انواع دیزل (پورو و معمولی) مشاهده می‌شود. بر اساس نتایج به‌دست‌آمده از تحلیل ایزوتوپی نمونه‌های آب و محصولات نفتی و با در نظر گرفتن مقادیر نسبت ایزوتوپی ترکیب تولوئن، یک نمودار CSIA دو بعدی تهیه شده است (شکل ۷). این نمودار نشان‌دهنده منشأ ترکیبات BTEX از محصولات نفتی مانند ATK و بنزین معمولی است و تا حدی نیز با سوخت دیزل مرتبط است. موقعیت مخازن حاوی ATK، بنزین و دیزل در این منطقه به‌عنوان منابع احتمالی، همچنین نتایج آزمون GC-MS و تقطیر، و جهت خاص جریان آب زیرزمینی، این یافته‌ها را تأیید می‌کنند.

امضاهای ایزوتوپی BTEX در آب زیرزمینی

جدول ۴ ارزش‌های ایزوتوپی $\delta^{13}\text{C}$ و $\delta^2\text{H}$ ترکیبات BTEX در چاه‌های آب زیرزمینی مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته را نشان می‌دهد. بررسی چاه‌های نمونه‌برداری شده سطح بالایی از تطابق را در گستره خطای تحلیلی $\pm 5/0$ برای کربن و ± 10 درصد برای هیدروژن نشان می‌دهد. لازم به ذکر است که برخی ارزش‌های ترکیبات BTEX به دلیل نبود تشخیص (n.d.) یا نبود تفکیک قله‌های مربوطه در دسترس نبوده است که توانایی دریافت اندازه‌گیری دقیق برای آن ترکیبات را محدود می‌کند (جدول ۴). بنزین و دیزل به دلیل اختلاط آن‌ها در سفره آب در نمونه‌های آب زیرزمینی منطقه A (همان‌طور که در شکل ۴ نشان داده شده است) و منطقه B شناسایی شده‌اند که نتایج تحلیل GC هم آن را نشان می‌دهند. با

جدول ۴- مقادیر $\delta^{13}\text{C}$ و $\delta^2\text{H}$ برای ترکیبات BETX در نمونه‌های آب زیرزمینی
Table 4. Values of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^2\text{H}$ for BETX compounds in groundwater samples.

	Sample	Benzene				Toluene				Ethylbenzene				P-Xylene				O-Xylene			
		$\delta^{13}\text{C}$		$\delta^2\text{H}$		$\delta^{13}\text{C}$		$\delta^2\text{H}$		$\delta^{13}\text{C}$		$\delta^2\text{H}$		$\delta^{13}\text{C}$		$\delta^2\text{H}$		$\delta^{13}\text{C}$		$\delta^2\text{H}$	
		Ave.	St.Dev.	Ave.	St.Dev.	Ave.	St.Dev.	Ave.	St.Dev.	Ave.	St.Dev.	Ave.	St.Dev.	Ave.	St.Dev.	Ave.	St.Dev.	Ave.	St.Dev.	Ave.	St.Dev.
Zone A	CWO10	n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.	
	CWO11	n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.	
	CWO16	n.d.		n.d.		-26.0	0.2	-62.1	0.4	-25.8	0.5	-39.2	0.5	-27.0	0.5	-72.6	0.8	-27.6	0.3	-62.1	0.5
	CWO24	n.d.		n.d.		-26.8	0.3	-65.8	0.8	-26.7	0.5	-41.5	1.2	-27.8	0.2	-52.6	0.2	-27.7	0.1	-42.1	0.9
	CWO26	-25.8	0.2	-54.9	3.0	-28.6	0.6	-66.9	0.5	-28.0	0.8	-58.9	0.5	-28.7	0.9	-65.2	0.4	-29.5	0.9	-66.9	0.1
	CWO30	-29.2	0.1	-59.4	2.9	-25.5	0.2	-62.4	0.8	-25.1	0.2	-58.3	1.2	-24.4	0.2	-36.3	1.6	-27.6	0.0	-39.3	5.5
	CWO31	-26.0	0.1	-46.1	0.2	-26.4	0.1	-50.3	0.9	-25.9	0.0	-43.3	3.1	-26.4	0.3	-56.4	0.7	-27.2	0.3	-55.5	1.0
	CWO37	-27.6	0.1	-58.6	1.5	-28.8	0.2	-63.8	0.5	-29.6	0.2	-42.7	3.3	-29.3	0.1	-56.0	1.4	-29.4	0.2	-48.6	1.6
	CWO38	n.d.		n.d.		-25.9	0.1	n.d.		-24.0	0.3	-46.2	5.1	-24.9	0.0	-54.4	0.5	-26.0	0.1	-26.7	1.5
	CWO42	n.d.		n.d.		-24.2	0.1	n.d.		-22.2	0.7	-56.6	2.7	-25.6	0.1	-66.2	5.2	-24.0	0.2	n.d.	n.d.
	CWO46	-25.6	0.2	-38.1	1.8	n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.	
	CWO48	-28.4	0.0	-44.5	0.5	-29.8	0.4	-59.6	0.4	-30.9	0.5	-41.2	1.4	-31.0	0.2	-70.3	0.8	-32.7	0.4	-64.4	0.6
Zone B	CWO49	n.d.		n.d.		-27.4	0.0	-59.9	0.9	-27.5	0.3	n.d.		-27.7	0.2	-72.7	0.9	-27.6	0.1	-43.9	2.2
	CWO53	n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		-27.8	0.3	-67.7	1.9
	CWO58	n.d.		n.d.		-27.9	0.3	-61.3	2.8	-28.1	0.1	-37.9	2.0	-27.6	0.1	-67.4	1.2	-27.6	0.0	-41.9	3.7
	CWO72	n.d.		n.d.		-26.4	0.2	n.d.		n.d.		n.d.		-26.9	0.3	n.d.		-27.7	0.1	n.d.	
	CWO76	n.d.		n.d.		-27.0	0.9	-11.0	2.9	-28.6	0.9	-35.3	6.3	-28.1	0.6	-54.4	1.0	-27.9	0.5	-30.2	0.5
	CWO82	n.d.		n.d.		-24.7	0.2	-28.6	2.9	-27.2	0.5	-32.2	0.8	-27.5	0.5	-38.8	0.6	-27.3	0.3	-8.5	1.5
	CWO89	n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.		n.d.	
	CWO93	n.d.		n.d.		-34.0	0.4	n.d.		-36.1	0.6	n.d.		-29.8	1.0	n.d.		-30.1	0.2	n.d.	
	CWO96	n.d.		n.d.		-22.6	0.4	-22.7	4.8	-25.5	0.5	-30.6	6.5	-27.9	0.1	-56.1	0.3	-26.7	0.3	-10.0	4.9
	CWO102	n.d.		n.d.		-21.5	0.5	-15.0	6.2	-26.3	0.1	-33.6	1.3	-25.5	0.0	-15.9	0.5	-28.3	0.2	-5.9	1.5
	Min	-29.2		-59.4		-34.0		-66.9		-36.1		-58.9		-31.0		-72.7		-32.7		-67.7	
	Max	-25.8		-38.1		-21.5		-11.0		-22.2		-30.6		-24.4		-15.9		-24.0		-5.9	

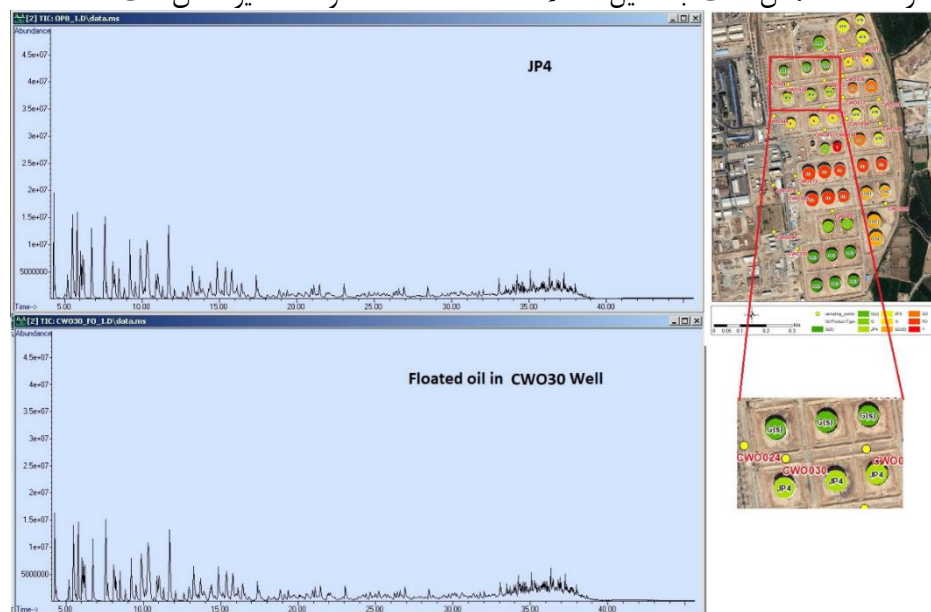


شکل ۷- نمودار دو بعدی از مقادیر $\delta^{13}\text{C}$ در مقابل مقادیر $\delta^2\text{H}$ تولوئن در نمونه‌های آب زیرزمینی. نقشه‌های پایینی مکان نمونه‌ها را در مناطق A و B نشان می‌دهد

Fig. 7 - Two-dimensional plot of $\delta^{13}\text{C}$ values versus $\delta^2\text{H}$ values for toluene in groundwater samples. Lower maps indicate the location of samples in zones A and B.

پیچیده‌ی پلوم آلاینده‌ها و عدم حفظ امضای ایزوتوپی محدود شود. CSIA تنها در مناطقی قابل استفاده است که امضای زمینه‌ای مناسبی دارند. با وجود ارزش آن در تفکیک انواع مختلف بنزین و دیزل در دامنه مطالعه، تجزیه و تحلیل ایزوتوپی قانونی ممکن است در شرایط خاصی، از جمله تغییر امضای ایزوتوپی ناشی از تخریب زیستی، هم‌روی پیک و شباهت نسبت‌های ایزوتوپی محدودیت‌هایی مواجه شود. در چنین مواردی، ابزارهای اضافی مانند کروماتوگراف‌ها و نمودارهای تقطیر باید مورد استفاده قرار گیرند تا تعیین مطمئن‌تری از ترکیب ایزوتوپی ارائه شود. این تکنیک‌های تکمیلی سطح بالاتری از اطمینان را در ارزیابی منابع آلاینده‌ها ارائه می‌دهند، به ویژه زمانی که با شرایط آب زیرزمینی پیچیده و حضور مختلف آلاینده‌ها در آبخوان مواجه هستیم. به عنوان مثال، نمونه CWO30 با توجه به نتایج GC-MS به طور نزدیکی به JP4 شبیه است (شکل ۸). با این حال، یک محدودیت CSIA عدم توانایی آن در شناسایی نسبت‌های ایزوتوپی کربن (C) و هیدروژن (H) برای ترکیبات BTEX در این نمونه خاص است. همین محدودیت‌ها برای نمونه‌های CWO11 و ATK نیز صادق است.

این نمودار همچنین به وضوح نشان می‌دهد که نوع بنزین در منطقه A بنزین معمولی است و نه بنزین سوپر، زیرا نسبت ایزوتوپی هیدروژن $H_{2\delta}$ برای بنزین سوپر ۲۵/۰٪ سنگین‌تر از بنزین است. امضای نسبت ایزوتوپی ترکیبات مانند اتیل‌بنزن، اورتو-زایلن و پارا-زایلن نتیجه می‌دهد که آلودگی در منطقه A (در چاه‌های CWO37، CWO31، CWO26، CWO48) از بنزین و نه بنزین سوپر نشأت گرفته است. داده‌ها همچنین نشان می‌دهند که منبع بنزین سوپر در منطقه B (در چاه‌های CWO76، CWO82، CWO96 و CWO102) مخازن بالادست حاوی بنزین سوپر در جنوب شرق منطقه مطالعاتی است. مکان و نوع بنزین‌ها در منطقه A و B نتایج ایزوتوپی را تأیید می‌کند (شکل ۲). شایان ذکر است که نسبت ایزوتوپی هیدروژن برای تولوئن در دیزل و یورو دیزل نیز با یکدیگر متفاوت است (۴۶/۵٪)، شبیه به تفاوت بین بنزین و بنزین سوپر. بر این اساس، می‌توان ادعا کرد که نوع دیزل در منطقه A دیزل معمولی است و آلودگی به دیزل یورو نه در منطقه A و نه در منطقه B رخ داده است. تمایز بین پلوم‌ها و همبستگی آن‌ها با مناطق منبع شناخته شده با استفاده از CSIA ممکن است به دلیل اختلاط



شکل ۸- تطابق کامل کروماتوگرام JP4 با نمونه روغن شناور از چاه CWO30، واقع در نزدیکی مخزن بالادست حاوی JP4، که منشأ

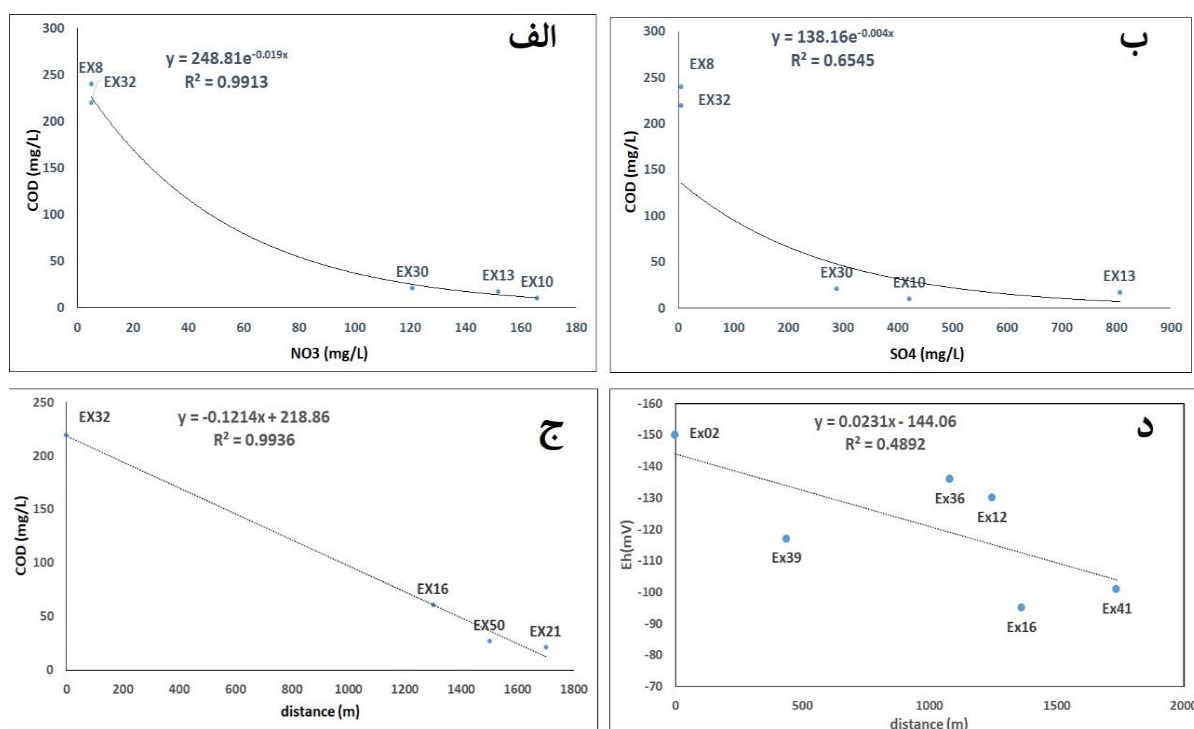
آلودگی را نشان می‌دهد

Fig. 8 - Full match of JP4 chromatogram with floating oil sample from well CWO30, located near the upstream tank containing JP4, indicating the source of contamination.

میرایی طبیعی

در محدوده مطالعاتی مقدار پتانسیل اکسایش- کاهش^۵ (ORP) از ۱۵۰- تا ۳۳- میلی ولت متغیر است. با توجه به اینکه مقادیر ORP کمتر از ۱۰۰- میلی ولت حاکی از وجود تخریب زیستی است، کاهش ORP در نزدیکی منطقه منبع نشان دهنده تغییر از شرایط اکسید کننده به کاهش و در نتیجه وقوع تجزیه بیولوژیکی بی هوازی است. قلیائیت در آبهای زیرزمینی در درجه اول به دلیل وجود دی اکسید کربن است که در اثر متابولیسم میکروارگانیسم ها تولید می شود. غلظت بالای CO₂ و قلیائیت نشان می دهد که فعالیت میکروبی قابل توجهی و زیست پالایی طبیعی در این منطقه رخ داده است. قلیائیت در آب زیرزمینی محدوده مطالعاتی به سمت غرب کاهش می یابد ولی در پلوم بالا می باشد که نشان دهنده استفاده میکروارگانیسم ها از CO₂ به عنوان منبع اکسید کننده است. غلظت های پایین نیتрат، آهن و سولفات نشان می دهد که هم آهن فریک، هم نیترات و هم

سولفات به عنوان گیرنده های الکترون پس از تخلیه اکسیژن استفاده شده اند که وجود رابطه معکوس معنی دار بین COD به عنوان شاخص غلظت مواد آلی با غلظت یون های نیترات و سولفات در یک خط جریان آب زیرزمینی دلیل دیگری بر انجام فعالیت های متابولیکی میکروارگانیسم ها بصورت بی هوازی است (شکل ۹- الف و ب). با توجه به اینکه COD مقدار اکسیژن مورد نیاز برای اکسایش مواد آلی شیمیایی مانند هیدروکربن ها موجود در آب است، از این پارامتر به عنوان شاخص آلودگی کل مواد آلی در محدوده مطالعاتی برای ارزیابی وضعیت تخریب پذیری آلاینده ها استفاده گردید. مقدار COD از کمتر از حد تشخیص دستگاه در بالادست تا ۲۴۰ mg/L در داخل پلوم آلودگی متغیر است (شکل ۹- ج) که نشان دهنده کاهش غلظت COD و کوچک شدن توده آلاینده با دور شدن از پلوم آلودگی در جهت جریان آب زیرزمینی است که با تغییرات روند Eh و قلیائیت انطباق خوبی دارد (شکل ۹- د).

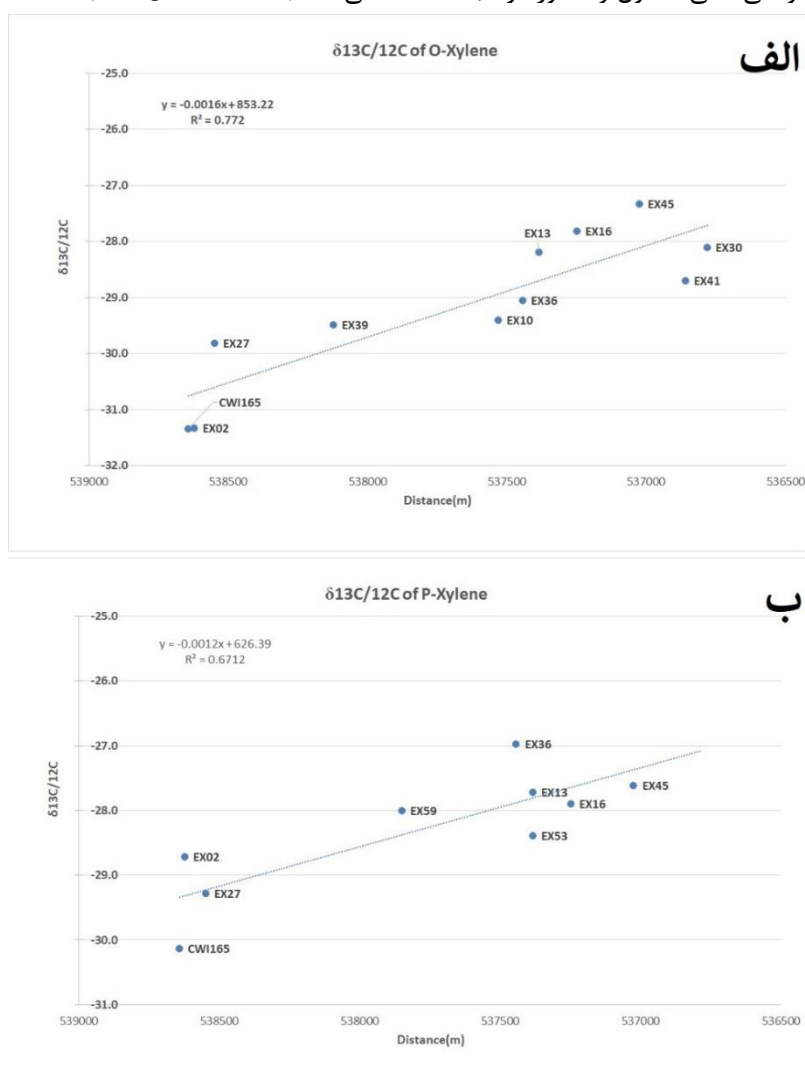


شکل ۹- تغییرات نیترات (الف) و سولفات (ب) در مقابل COD به عنوان غلظت آلاینده های آلی، (ج) غلظت COD و (د) ارزش Eh در مقابل فاصله در یک خط جریان آب زیرزمینی

Fig. 9 - Variations of nitrate (a) and sulfate (b) in relation to COD as organic pollutant concentrations, and (c) COD concentration in a groundwater flow line.

زیرزمینی وجود دارد می‌توان نتیجه گرفت که فرآیندهای میرایی طبیعی قادر به تصفیه و مهار این حجم از آلودگی در محدوده مطالعاتی نیستند و باید برای حذف موثر آلودگی نفتی از روش‌های مکمل شامل روش‌های زیستی و شیمیایی در مقیاس صنعتی در کنار تخریب طبیعی استفاده کرد. بنابراین در استفاده از این روش‌ها می‌توان از یون‌های سولفات و نیتрат به عنوان گیرنده‌های الکترونی میکروارگانیسم‌های موجود در آبخوان استفاده کرد که به تسریع پاکسازی هیدروکربن‌های نفتی آبخوان کمک می‌کند (Zhang et al., 2019).

همچنین بررسی ایزوتوپ‌های پایدار کربن در تولوئن، O-زایلن، P-زایلن، اتیل بنزن و بنزن نمونه‌های آب زیرزمینی نشان داد که ایزوتوپ‌های کربن در O-زایلن و P-زایلن از شرق به غرب تهی‌شدگی ۴‰ در فاصله حدود ۱/۵ کیلومتری در مسیر جریان را با ضریب همبستگی بالای ۸۰ درصد را نشان می‌دهند. تهی‌شدگی سایر ترکیبات روند مشابه ولی با همبستگی پایین‌تری را نشان می‌دهد. متفاوت بودن پراکندگی ایزوتوپی در سایر ترکیبات نسبت به دو ترکیب فوق‌الذکر می‌تواند به دلیل تجزیه‌پذیری متفاوت آنها باشد. با توجه به اینکه هنوز آلودگی نفتی محلول و شناور در آب



شکل ۱۰- افزایش نسبت ایزوتوپی $\delta^{13}C/^{12}C$ در ترکیب الف) o-Xylene (۴ پرمیل در ۱۷۰۰ متر)، ب) p-Xylene (۴ پرمیل در ۱۵۰۰ متر)،

نشاندنده تخریب زیستی در مسیر جریان آب زیرزمینی

Fig. 10 - Increase in isotopic ratio $\delta^{13}C/^{12}C$ in (a) o-Xylene (4 per mil at 1700 meters), (b) p-Xylene (4 per mil at 1500 meters), indicating biodegradation along the groundwater flow path

نتیجه گیری

CSIA از طریق تجزیه و تحلیل نسبت‌های ایزوتوپی کربن و هیدروژن ترکیبات BTEX، امکان تفکیک و شناسایی مختلف فرآورده های نفتی را براساس امضای ایزوتوپی متمایز آن‌ها فراهم می‌کند. با این حال، در مواردی که ترکیب محصولات مختلف در آبخوان رخ داده و برخی نمونه‌ها دارای ترکیبات قابل تشخیص BTEX نیستند، ضروری است که از روش‌های تکمیلی اضافی مانند اثرانگشت‌گذاری GC-MS استفاده شود. نبود مقادیر برای برخی ترکیبات BTEX می‌تواند به دلیل سطوح غیرقابل شناسایی یا تداخل پیک‌های مربوطه ناشی از اختلاط با منابع مختلف باشد. این محدودیت‌ها توانایی دریافت اندازه‌گیری‌های دقیق برای این ترکیبات را محدود می‌کند.

تجزیه و تحلیل GC-MS حضور JP4، ATK، بنزین و دیزل را تایید می‌کند با این حال، تشخیص انواع خاص بنزین و دیزل به دلیل کروماتوگرافی مشابه GC-MS چالش برانگیز بود. برای عبور از این محدودیت، تجزیه و تحلیل ایزوتوپی ویژه ترکیب دو بعدی^۶ (2D-CSIA) رویکردی جامع ارائه می‌دهد. 2D-CSIA قادر به تمایز اختلافات در امضاهای ایزوتوپی بین محصولات شیمیایی مشابه مانند بنزین، بنزین سوپر، دیزل و دیزل یورو به ویژه از طریق تجزیه و تحلیل نسبت‌های ایزوتوپی کربن و هیدروژن در ترکیبات تولوئن است.

یافته‌های این مطالعه بر کارایی روش CSIA با کمک دیگر روش‌های تجزیه و تحلیل ترکیبات هیدروکربنی نظیر GC-MS برای شناسایی و تفکیک منابع آلودگی آب زیرزمینی ناشی از نشت‌های بنزین، دیزل، ATK و کروسن در یک

منطقه به شدت آلوده تأکید می‌کند. علاوه بر این، ویژگی‌های هیدروژنولوژیکی پیچیده‌ی سفره آب آلوده به مواد نفتی باعث ترکیب بنزین و دیزل با نسبت ایزوتوپی کربن سبک‌تر شده است، که این امر به دلیل مهاجرت مواد نفتی با عبور جریان آب زیرزمینی از محیط متخلخل آبخوان رخ می‌دهد. این پدیده‌ی اختلاط را می‌توان به طور مؤثر با استفاده از روش 2D-CSIA شناسایی و مشخص کرد. همچنین نتایج آنالیز شیمیایی پذیرنده های الکترونی و میزان غلظت آنها در مسیر جریان و آنالیزهای ایزوتوپی ترکیبات BTEX به ویژه ترکیب-زایلین و P-زایلین نشان دادند که فرایندهای میرایی طبیعی در آبخوان در حال رخ دادن است. هر چند که این فرایندها قادر به تصفیه و مهار این حجم از آلودگی در محدوده نیستند و باید برای حذف مؤثر آلودگی از روش‌های پاکسازی استفاده نمود.

سپاسگزاری

لازم است از پژوهشکده علوم پایه کاربردی و مرکز تحقیقات محیطی Helmholtz (UFZ) به خاطر حمایت مالی در انجام این تحقیق و فراهم کردن دسترسی به امکانات تجزیه و تحلیل ایزوتوپی قدردانی کنیم. همچنین صمیمانه از بنیامین رضازاده و محمد موسایی برای کمک‌های ارزشمندشان در زمان انجام کارهای میدانی تشکر می‌گردد که به طور قابل توجهی به موفقیت این تحقیق کمک کردند.

پی‌نوشت‌ها

¹ Benzene, Toluene, Ethylbenzen and Xylenes

² Compound Specific Isotope Analysis

³ splitless

⁴ Not Detected

⁵ Oxidation Reduction Potential

⁶ 2- Dimentional CSIA

References

Alberti, L., Marchesi, M., Trefiletti, P., & Aravena, R. 2017. Compound-specific isotope analysis (CSIA) application for source apportionment and natural attenuation assessment of chlorinated benzenes. Water, 9(872). <https://doi.org/10.3390/w9110872>.

منابع

Beck, P. 2010. Use of monitored natural attenuation in management of risk from petroleum hydrocarbons to human and environmental receptors. In 19th World Congress of Soil Science, Soil Solutions for a Changing World. Australia.

- Bouchard, D., Sueker, J., Höhener, P., 2024. Compound-Specific Isotope Analysis (CSIA) to Assess Remediation Performance at Petroleum Hydrocarbon-Contaminated Sites. In: García-Rincón, J., Gatsios, E., Lenhard, R.J., Atekwana, E.A., Naidu, R. (eds) *Advances in the Characterisation and Remediation of Sites Contaminated with Petroleum Hydrocarbons*. Environmental Contamination Remediation and Management. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-031-34447-3_11
- Borch, T., Kretzschmar, R., Kappler, A., van Chappellen, P., Ginder-vogel, M., Voegelin, A., & Campbell, K. 2010. Biogeochemical redox processes and their impact on contaminant dynamics. *Environmental Science & Technology*, 44, 15–23. <https://doi.org/10.1021/es9026248>.
- Coleman, W. E., Munch, J. W., Streicher, R. P., Ringhand, H. P., & Knopfler, F. C. 1984. The identification and measurement of components in gasoline, kerosene, and No. 2 fuel oil that partition into the aqueous phase after mixing. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 13, 171–178.
- Coplen, T. B., Brand, W. A., Gehre, M., Gröning, M., Meijer, H. A. J., Toman, B., & Verkouteren, R. M. 2006. New guidelines for $\delta^{13}\text{C}$ measurements. *Analytical Chemistry*, 78, 2439.
- Coplen, T. B. 2011. Guidelines and recommended terms for expression of stable-isotope ratio and gas-ratio measurement results. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 25, 2538–2560.
- Dempster, H. S., Lollar, B., & Feenstra, S. 1997. Tracing organic contaminants in groundwater: A new methodology using compound-specific isotopic analysis. *Environmental Science & Technology*, 31, 3193–3197.
- Duro, L., Domènech, C., Grivé, M., Roman-Ross, G., Bruno, J., & Källström, K. 2014. Assessment of the evolution of the redox conditions in a low and intermediate level nuclear waste repository (SFR1, Sweden). *Applied Geochemistry*, 49, 192–205. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.04.015>
- Elsner, M., Zwank, L., Hunkeler, D., & Schwarzenbach, R. P. 2005. A new concept linking observable stable isotope fractionation to transformation pathways of organic pollutants. *Environmental Science & Technology*, 39, 6896–6916.
- Feisthauer, S., Seidel, M., Bombach, P., Traube, S., Knöller, K., Wange, M., Fachmann, S., & Richnow, H. H. 2012. Characterization of the relationship between microbial degradation processes at a hydrocarbon contaminated site using isotopic methods. *Journal of Contaminant Hydrology*, 133, 17–29. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2012.03.001>
- Fischer, A., Gehre, M., Breithfeld, J., Richnow, H. H., & Vogt, C. 2009. Carbon and hydrogen isotope fractionation of benzene during biodegradation under sulfate-reducing conditions: A laboratory to field site approach. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 23(16), 2439–47. <https://doi.org/10.1002/rcm.4049>
- Harvey, S. D., Jarman, K. H., Moran, J. J., Sorensen, C. M., & Wright, B. W. 2012. Characterization of diesel fuel by chemical separation combined with capillary gas chromatography (GC) isotope ratio mass spectrometry (IRMS). *Talanta*, 99, 262–269. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.06.002>
- Huang, L., Sturchio, N. C., Abrajano, T. A., & Holt, B. D. 1999. Carbon and chlorine isotope fractionation of chlorinated aliphatic hydrocarbons by evaporation. *Organic Geochemistry*, 30, 777–785.
- Hunkeler, D., Meckenstock, R. U., Sherwood Lollar, B., Schmidt, T. C., & Wilson, J. T. 2008. A guide for assessing biodegradation and source identification of organic groundwater contaminants using compound specific isotope analysis (CSIA). US EPA, Office of Research and Development.
- Johnson, S. J., Woolhouse, K. J., Prommer, H., Barry, D. A., & Christofi, N. 2003. Contribution of anaerobic microbial activity to natural attenuation in groundwater. *Engineering Geology*, 70, 343–349.
- Jung, H. B., Zheng, Y., Rahman, M. W., Rahman, M. M., & Ahmed, K. M. 2015. Redox zonation and oscillation in the hyporheic zone of the Ganges-Brahmaputra-Meghna Delta: Implications for the fate of groundwater arsenic during discharge. *Applied Geochemistry*, 63, 647–660. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.09.001>
- Kao, C. M., Huang, W. Y., Chang, L. J., Chen, T. Y., Chien, H. Y., & Hou, F. 2006. Application of monitored natural attenuation to remediate a petroleum-hydrocarbon spill site. *Water Science & Technology*, 53(2), 321–328.
- Keesari T., 2024. Tracing the footprints of contaminants in water environment through the application of stable isotopic systematics, *Current Opinion in Environmental Science & Health*, Volume 40, 100559, ISSN 2468-5844, <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2024.100559>.
- Khodaei, K., Tabani, H., Shahsavari, A., Ghorishi, H., Boslik, Z., Rezazadeh, B. and Mokhtari, M., 2021. Delineation of oil pollution plumes in groundwater in the industrial area of southern Tehran. *Environmental and Water Engineering*, 7(3), 407–493.
- Kota, S. 1998. Biodegradation in contaminated aquifers: Influence of microbial ecology and iron bioavailability (Doctoral dissertation, North Carolina State University, Raleigh, NC).
- Kuntze, K., Eisenmann, H., Richnow, H. H., & Fischer, A. 2019. Compound-specific stable isotope

- analysis (CSIA) for evaluating degradation of organic pollutants: An overview of field case studies. In M. Boll (Ed.), *Anaerobic Utilization of Hydrocarbons, Oils, and Lipids. Handbook of Hydrocarbon and Lipid Microbiology*. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-319-33598-8_23-1
- Lübeck, J. S., Alexandrino, G. L., & Christensen, J. H. 2020. GC × GC–HRMS nontarget fingerprinting of organic micropollutants in urban freshwater sediments. *Environmental Sciences Europe*, 32(1). <https://doi.org/10.1186/s12302-020-00353-2>
- Mancini, S. A., Lacrampe-Couloume, G., & Sherwood-Lollar, B. 2008. Source differentiation for benzene and chlorobenzene groundwater contamination: A field application of stable carbon and hydrogen isotope analyses. *Environmental Forensics*, 9, 177–186.
- Muhammad, S. A., Hayman, A. R., Van Hale, R., & Frew, R. D. 2015. Assessing carbon and hydrogen isotopic fractionation of diesel fuel n-alkanes during progressive evaporation. *Journal of Forensic Sciences*, 60(Suppl. 1), S56–S65. <https://doi.org/10.1111/1556-4029.1255>
- Musat, F., Vogt, C., & Richnow, H. H. 2016. Carbon and hydrogen stable isotope fractionation associated with the aerobic and anaerobic degradation of saturated and alkylated aromatic hydrocarbons. *Journal of Molecular Microbiology and Biotechnology*, 26, 211–226.
- Muscalu, A. M., & Gorecki, T. 2018. Comprehensive two-dimensional gas chromatography in environmental analysis. *Trends in Analytical Chemistry*, 106, 225–245. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.07.001>
- Nijenhuis, I., & Richnow, H. H. 2016. Stable isotope fractionation concepts for characterizing biotransformation of organohalides. *Current Opinion in Biotechnology*, 41, 108–113.
- Nijenhuis, I., Schmidt, M., Pellegatti, E., Paramatti, E., Richnow, H. H., & Gargini, A. 2013. A stable isotope approach for source apportionment of chlorinated ethene plumes at a complex multi-contaminant site in northern Italy. *Journal of Contaminant Hydrology*, 153, 92–105.
- O'Malley, V. P., Burke, R. A., & Schlotzhauer, W. S. 1997. Using GC-MS/Combustion/IRMS to determine the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios of individual hydrocarbons produced from the combustion of biomass materials-application to biomass burning. *Organic Geochemistry*, 27(7), 567–581.
- O'Sullivan, G., & Kalin, R. M. 2008. Investigation of the range of carbon and hydrogen isotopes within a global set of gasolines. *Environmental Forensics*, 9, 166–176.
- Palau, J., Marchesi, M., Chambon, J. C. C., Aravena, R., Canals, A., Binning, P. J., Bjerg, P. L., Otero, N., & Soler, A. 2014. Multi-isotope (carbon and chlorine) analysis for fingerprinting and site characterization at a fractured bedrock aquifer contaminated by chlorinated ethenes. *Science of the Total Environment*, 475, 61–70.
- Philp, P., Allen, J., & Kuder, T. 2002. The use of the isotopic composition of individual compounds for correlating spilled oils and refined products in the environment with suspected sources. *Environmental Forensics*, 3(3-4), 341–348. <https://doi.org/10.1006/enfo.2002.0104>
- Schimmelmann, A., Qi, H., Coplen, T. B., Brand, W. A., Fong, J., Meier-Augenstein, W., Kemp, H. F., Toman, B., Ackermann, A., Assonov, S., Aerts-Bijma, A. T., Brejcha, R., Chikaraishi, Y., Darwish, T., Elsner, M., Gehre, M., Geilmann, H., Gröning, M., Hélie, J. F., & Werner, R. A. 2016. Organic reference materials for hydrogen, carbon, and nitrogen stable isotope-ratio measurements: Caffeines, n-alkanes, fatty acid methyl esters, glycines, l-valines, polyethylenes, and oils. *Analytical Chemistry*, 88(8), 4294–4302. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b04392>
- Schmidt, T. C., & Jochmann, M. A. 2012. Origin and fate of organic compounds in water: Characterization by compound-specific stable isotope analysis. *Annual Review of Analytical Chemistry*, 5, 133–155.
- Schmidt, T. C., Zwank, L., Elsner, M., Berg, M., Meckenstock, R. U., & Haderlein, S. B. 2004. Compound specific stable isotope analysis of organic contaminants in natural environments: A critical review of the state of the art, prospects, and future challenges. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 378, 283–300.
- Seagren, E., & Becker, J. 2002. Review of natural attenuation of BTEX and MTBE in groundwater. *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management*, 6, 156–172.
- Shouakar-Stash, O., Frapce, S. K., & Drimmie, R. J. 2003. Stable hydrogen, carbon and chlorine isotope measurements of selected chlorinated organic solvents. *Journal of Contaminant Hydrology*, 60(3–4), 211–228.
- Slater, G. F., Ahad, J. M. E., Sherwood Lollar, B., Allen-King, R., & Sleep, B. 2000. Carbon isotope effects resulting from equilibrium sorption of dissolved VOCs. *Analytical Chemistry*, 72, 5669–5672.
- Slater, G. F., Dempster, H. S., Sherwood Lollar, B., & Ahad, J. 1999. Headspace analysis: A new application for isotopic characterization of dissolved organic contaminants. *Environmental Science & Technology*, 33, 190–194.
- Smallwood, B. J., Philp, R. P., & Allen, J. D. 2002.

Stable carbon isotopic composition of gasolines determined by isotope ratio monitoring gas chromatography mass spectrometry. *Organic Geochemistry*, 33, 149-159. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(01\)00142-5](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(01)00142-5)

Smallwood, B. J., Philp, R. P., Burgoyne, T. W., & Allen, J. D. 2001. The use of stable isotopes to differentiate specific source markers for MTBE. *Environmental Forensics*, 2(3), 215-221. <https://doi.org/10.1006/enfo.2000.0023>

Su, F., Lu, C., Johnston, K. R., & Hu, S. 2010. Kinetics, thermodynamics, and regeneration of BTEX adsorption in aqueous solutions via NaOCl-oxidized carbon nanotubes. In S. L. Suib (Ed.), *New and Future Developments in Catalysis* (pp. 77-107). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53641-6.00005-7>

Surampalli, R., & Banerji, S. 2002. Long-term performance monitoring at natural attenuation site. *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management*, 6, 173-176.

Teramoto, E., Vogt, C., Baessa, M. P. M., Polezze, L., Chang, H. K., & Richnow, H. H. 2020. Dynamics of hydrocarbon mineralization characterized by isotopic analysis at a jet-fuel-contaminated site in subtropical climate. *Journal of Contaminant Hydrology*, 234, 103684.

U.S. Environmental Protection Agency. 1999. Use of monitored natural attenuation at superfund, RCRA corrective action, and underground storage tank sites (OSWER Directive 9200.4-17).

Vogt, C., Dorer, C., Musat, F., & Richnow, H. H. 2016. Multi-element isotope fractionation concepts to characterize the biodegradation of hydrocarbons - from enzymes to the environment. *Current Opinion in Biotechnology*, 41, 90-98. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2016.04.027>

Vogt, C., Musat, F., & Richnow, H. H. 2018. Compound-specific isotope analysis for studying the biological degradation of hydrocarbons. In M. Boll (Ed.), *Anaerobic Utilization of Hydrocarbons, Oils, and Lipids*. Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-319-33598-8_18-1

Ward, J. A. M., Ahad, J. M. E., Lacrampe-Couloume, G., Slater, G. F., Edwards, E. A., & Sherwood Lollar, B. 2000. Hydrogen isotope fractionation during methanogenic degradation of toluene: Potential for direct verification of bioremediation. *Environmental Science & Technology*, 34, 4577-4581.

Zhang K., Hu Z., Zeng F., Yang X., Wang J., Jing R., Zhang H., Li Y. & Zhang Z., 2019. Biodegradation of petroleum hydrocarbons and changes in microbial community structure in sediment under nitrate-, ferric-sulfate-reducing and methanogenic conditions, *Journal of Environmental Management*, Volume 249, 109425, ISSN 0301-4797, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109425>.

