

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده علوم زمین

گروه آب‌شناسی و زمین‌شناسی زیست‌محیطی

پایان‌نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

عنوان

ژئوشیمی زیست‌محیطی فلزات سنگین در منابع آب زیرزمینی و خاک
در محدوده زمین‌های کشاورزی دشت مجن، استان سمنان

زینب اهنزی

اساتید راهنما

دکتر گیتی فرقانی تهرانی

دکتر هادی جعفری عظیم‌آبادی

بهمن ۱۳۹۲

اللهم أرني الطلعة الرشيدة

پروردگارا

نه می توانم مویشان را که در راه عزت من سفید شد سیاه کنم و نه برای دست های پینه بسته شان که ثمره تلاش برای

افتخار من است، مرهمی دارم...

پس تو فیتقم ده که هر خطه سنگر کز ارشان باشم و ثانیه های عمرم را در عصای دست بودشان بگذرانم...

تهدیم به...

پدر و مادر مهربانم

پاسکزاری

پاس و ستایش خدای جهانیان را سزود که نعمت اندیشیدن و توفیق آموختن عطا فرمود.

از پدر و مادر عزیزم، برادرم رضا و خواهرانم بریسا و فاطمه که در تمام مراحل زندگی یار و یاورم بودند شکر می‌کنم.

از اساتید محترم راهنا خانم و دکتر فرقانی و آقای دکتر صفری که اولین روشنی بخش و راهنمای این راه بودند و بدون رهنمودهای ارزنده ایشان به پایان رساندن این تحقیق ممکن نبود کمال شکر و پاسکزاری را دارم.

از تمام اساتیدی که در این مقطع تحصیلی به نحوی افتخار شاگردی در محضرشان را داشتم از جمله خانم دکتر دهر آزما و آقایان دکتر کاظمی، دکتر قشلاقی، دکتر کریمی، دکتر طاهری و دکتر حافظی کمال شکر را دارم. از کارکنان محترم دانشکده علوم زمین خانم مهندس فارسی و خانم مهندس سعیدی و آقای مهندس میرباقری و همچنین آقای مهندس خانعلی زاده که به‌کاری‌های صمیمانه‌ای را با اینجانب داشته‌اند شکر می‌نمایم.

از دوستان عزیزم خانم هاسوده و دوآنگدای، فریده چیت‌ساز، مسامه‌باجر، زهرا آتش‌سودا، زهره ابراهیمی، مریم حیات‌الغیب، فوزیه ساگرکی، فریده حیدرپور، الهام خراسانی، محبوبه حسینی، سعیده دستان و مرجان عبداللہی نهایت پاسکزاری را داشته‌و برای همه این عزیزان آرزوی سلامتی و سعادت می‌نمایم.

چکیده

دشت مجن یکی از مناطق مهم از لحاظ توسعه کشاورزی و باغداری در شهرستان شاهرود می‌باشد. این پژوهش با هدف بررسی آلودگی خاک‌های کشاورزی و منابع آب زیرزمینی دشت مجن به فلزات سنگین و آنیون‌های نترات و فسفات و به منظور ارزیابی اثر فعالیت‌های کشاورزی بر آلودگی منابع خاک و آب زیرزمینی صورت گرفته است. به این منظور، ۱۲ نمونه خاک سطحی (عمق ۰-۲۰ سانتی‌متر) و ۲ نمونه خاک زیر سطحی (عمق‌های ۲۰-۴۰ و ۴۰-۶۰ سانتی‌متر) از مزارع و باغ‌ها برداشت شد. همچنین یک نمونه خاک کشت نشده (عمق ۱۰-۳۰ سانتی‌متر) به عنوان نمونه زمینه محلی برداشت شد. ۱۸ نمونه آب نیز از چاه‌های کشاورزی منطقه برداشت گردید. ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی نمونه‌های خاک (شامل pH، ماده آلی، کربنات کلسیم و بافت) و غلظت کل فلزات سنگین در نمونه‌های خاک با استفاده از روش‌های استاندارد اندازه‌گیری شد. همچنین پارامترهای صحرایی آب (شامل pH و هدایت الکتریکی) و غلظت نترات، فسفات و فلزات سنگین در نمونه‌های آب تعیین گردید. داده‌های به دست آمده با استفاده از مقایسه با مقادیر استاندارد، محاسبه ضرایب ژئوشیمیایی (ضریب غنی‌شدگی، ضریب زمین‌انباشت، ضریب آلودگی، درجه آلودگی، شاخص بار آلودگی و شاخص خطر بالقوه زیست‌محیطی) و روش‌های آماری (ضرایب همبستگی، تحلیل خوشه‌ای و تحلیل مؤلفه اصلی) تجزیه و تحلیل شدند. بر اساس نتایج به دست آمده غلظت کل عناصر کادمیم، آرسنیک، مس، روی، نیکل، کروم، منگنز و فسفر در نمونه‌های خاک مورد مطالعه بالاتر از غلظت این عناصر در نمونه زمینه محلی است. همچنین غلظت این عناصر (به جز آرسنیک) در نمونه خاک سطحی در مقایسه با نمونه‌های خاک عمیق‌تر بالاتر است. غلظت کل عناصر آنتیموان، آهن، آلومینیم، اسکاندیم، مولیبدن، کبالت و سرب در نمونه‌های مورد مطالعه نزدیک یا پایین‌تر از غلظت آن‌ها در نمونه زمینه محلی است. همچنین غلظت این عناصر (به جز سرب) در نمونه‌های خاک عمقی در مقایسه با نمونه خاک سطحی بالاتر است. نتایج حاصل از محاسبه شاخص‌های ژئوشیمیایی نشان‌دهنده آلودگی نمونه‌های مورد مطالعه نسبت به عناصر کادمیم، آرسنیک، فسفر، آنتیموان و روی می‌باشد. مقایسه غلظت فلزات سنگین در نمونه‌های آب با استاندارد سازمان بهداشت جهانی برای مصارف شرب نشان می‌دهد که غلظت آرسنیک و کروم در نمونه‌های مورد مطالعه بالاتر از مقادیر استاندارد و غلظت نیکل، آهن، آلومینیم، سرب، روی، مس، کادمیم و کبالت پایین‌تر از مقادیر استاندارد برای مصارف شرب است. همچنین غلظت همه عناصر به جز نیکل و کبالت در نمونه‌ها با افزایش عمق چاه‌ها کاهش می‌یابد که گویای منشأ انسان‌زاد این عناصر (فعالیت کشاورزی) در منطقه مورد مطالعه است. افزایش غلظت نترات و فسفات در چاه‌های کم عمق در مقایسه با چاه‌های عمیق‌تر منشأ انسان‌زاد این آلاینده‌ها را تأیید می‌کند. بر اساس محاسبه شاخص‌های کیفی، منابع آب منطقه دارای آلودگی فلزی است و برای مصارف شرب مناسب نمی‌باشد. به طور کلی فعالیت‌های کشاورزی و استفاده غیراصولی از انواع کودها، سموم و آفت‌کش‌ها در مزارع و باغ‌های منطقه مهم‌ترین منبع احتمالی آلودگی فلزی در منابع آب و خاک دشت مجن می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: فلزات سنگین، آب زیرزمینی، خاک کشاورزی، دشت مجن

لیست مقالات استخراج شده از پایان نامه

- ارزیابی آلودگی فلزی در خاک‌های کشاورزی دشت مجن، استان سمنان، همایش ملی و تخصصی پژوهش‌های محیط‌زیست ایران، همدان، آبان ۱۳۹۲.
- ارزیابی آلودگی منابع آب زیرزمینی به نیترات و فسفات در دشت مجن، استان سمنان، همایش ملی و تخصصی پژوهش‌های محیط‌زیست ایران، همدان، آبان ۱۳۹۲.
- ارزیابی آلودگی فلزی در منابع آب زیرزمینی دشت مجن، استان سمنان، همایش ملی و تخصصی پژوهش‌های محیط‌زیست ایران، همدان، آبان ۱۳۹۲.

فصل اول: کلیات

۱-۱- مقدمه و بیان مسأله	۲
۲-۱- موقعیت جغرافیایی منطقه	۳
۳-۱- آب و هوای منطقه	۴
۴-۱- زمین‌شناسی منطقه مورد مطالعه	۵
۵-۱- هیدروژئولوژی منطقه	۹
۶-۱- هیدرولوژی منطقه	۱۰
۷-۱- ضرورت انجام تحقیق	۱۱
۸-۱- اهداف تحقیق	۱۱
۹-۱- روش انجام تحقیق	۱۲

فصل دوم: مروری بر مطالعات پیشین

۱-۲- مقدمه	۱۴
۲-۲- اثرات زیست‌محیطی فعالیت‌های کشاورزی	۱۴
۳-۲- آلودگی خاک کشاورزی به فلزات سنگین در اثر استفاده از کودها و آفت‌کش‌ها	۱۶
۴-۲- پارامترهای مؤثر در تحرک فلزات سنگین در خاک	۲۰
۵-۲- آلودگی منابع آب زیرزمینی به فلزات سنگین در اثر کاربرد کودها و آفت‌کش‌ها	۲۳
۶-۲- آلودگی منابع آب زیرزمینی به نیترات در اثر کاربرد کودها	۲۴
۷-۲- مطالعات انجام شده در منطقه	۲۶

فصل سوم: مواد و روش‌ها

۱-۳- مقدمه	۳۰
۲-۳- نمونه‌برداری و آماده‌سازی نمونه‌های خاک	۳۰
۳-۳- نمونه‌برداری و آماده‌سازی نمونه‌های آب	۳۲
۴-۳- اندازه‌گیری خواص فیزیکوشیمیایی نمونه‌های خاک	۳۳
۱-۴-۳- دانه‌بندی و بافت	۳۳
۲-۴-۳- اندازه‌گیری pH	۳۵
۳-۴-۳- اندازه‌گیری مقدار ماده آلی	۳۵
۴-۴-۳- اندازه‌گیری درصد کربنات کلسیم	۳۶

- ۳-۵- تعیین غلظت کل عناصر در نمونه‌های خاک ۳۶
- ۳-۶- اندازه‌گیری غلظت فلزات سنگین در نمونه‌های آب ۳۷
- ۳-۷- اندازه‌گیری غلظت نیترات و فسفات در نمونه‌های آب ۳۷
- ۳-۸- ارزیابی کمی آلودگی نمونه‌های خاک ۳۷
- ۳-۸-۱- ضریب غنی‌شدگی ۳۸
- ۳-۸-۲- ضریب زمین‌انباشت ۳۹
- ۳-۸-۳- ضریب آلودگی و درجه آلودگی ۳۹
- ۳-۸-۴- شاخص بار آلودگی ۴۰
- ۳-۸-۵- شاخص خطر بالقوه زیست‌محیطی ۴۱
- ۳-۹-۱- ارزیابی کمی آلودگی نمونه‌های آب ۴۱
- ۳-۹-۱-۱- شاخص فلزی ۴۲
- ۳-۹-۲- شاخص آلودگی فلزات سنگین ۴۲
- ۳-۱۰-۱- روش‌های آماری تحلیل داده‌ها ۴۳
- ۳-۱۰-۱-۱- ضریب همبستگی ۴۳
- ۳-۱۰-۲- تحلیل مؤلفه اصلی ۴۴
- ۳-۱۰-۳- تحلیل خوشه‌ای ۴۵

فصل چهارم: ارزیابی آلودگی خاک دشت مچن به فلزات سنگین

- ۴-۱-۱- مقدمه ۴۸
- ۴-۲-۱- بررسی خواص فیزیکوشیمیایی نمونه‌های خاک ۴۹
- ۴-۲-۱-۱- بررسی pH نمونه‌های خاک ۴۹
- ۴-۲-۲-۱- بررسی مقدار ماده آلی نمونه‌های خاک ۵۱
- ۴-۲-۳-۱- بررسی بافت نمونه‌های خاک ۵۲
- ۴-۲-۴-۱- بررسی مقدار کربنات کلسیم نمونه‌های خاک ۵۴
- ۴-۳-۱- ارزیابی غلظت فلزات سنگین در نمونه‌های خاک ۵۵
- ۴-۳-۱-۱- کادمیم ۵۷
- ۴-۳-۲-۱- آرسنیک ۶۰
- ۴-۳-۳-۱- مس ۶۴
- ۴-۳-۴-۱- آنتیموان ۶۶

۶۸ ۴-۳-۵- سرب
۷۰ ۴-۳-۶- روی
۷۳ ۴-۳-۷- آهن
۷۵ ۴-۳-۸- نیکل
۷۸ ۴-۳-۹- کروم
۸۰ ۴-۳-۱۰- منگنز
۸۲ ۴-۳-۱۱- آلومینیم
۸۴ ۴-۳-۱۲- اسکاندیم
۸۶ ۴-۳-۱۳- فسفر
۸۸ ۴-۳-۱۴- مولیبدن
۹۰ ۴-۳-۱۵- کبالت
۹۲ ۴-۴- ارزیابی کمی شدت آلودگی نمونه‌های خاک
۹۳ ۴-۴-۱- ضریب غنی‌شدگی
۹۵ ۴-۴-۲- ضریب زمین‌انباشت
۹۷ ۴-۴-۳- ضریب آلودگی و درجه آلودگی
۹۸ ۴-۴-۴- ضریب بار آلودگی
۹۹ ۴-۴-۵- شاخص خطر بالقوه زیست‌محیطی
۱۰۰ ۴-۵- تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها
۱۰۰ ۴-۵-۱- تحلیل همبستگی
۱۰۴ ۴-۵-۲- تحلیل خوشه‌ای
۱۰۵ ۴-۵-۳- تحلیل مؤلفه اصلی

فصل پنجم: ارزیابی آلودگی آب زیرزمینی دشت مچن به فلزات سنگین

۱۱۰ ۵-۱- مقدمه
۱۱۲ ۵-۲- بررسی تغییرات pH نمونه‌های آب
۱۱۴ ۵-۳- بررسی تغییرات هدایت الکتریکی نمونه‌های آب
۱۱۶ ۵-۴- بررسی غلظت نیترات و فسفات در نمونه‌های آب
۱۱۶ ۵-۴-۱- نیترات
۱۱۹ ۵-۴-۲- فسفات

۱۲۲.....	۵-۵- بررسی غلظت فلزات سنگین در نمونه‌های آب
۱۲۲.....	۵-۵-۱- کادمیم
۱۲۳.....	۵-۵-۲- آرسنیک
۱۲۴.....	۵-۵-۳- مس
۱۲۷.....	۵-۵-۴- سرب
۱۲۹.....	۵-۵-۵- روی
۱۳۱.....	۵-۵-۶- آهن
۱۳۲.....	۵-۵-۷- نیکل
۱۳۴.....	۵-۵-۸- کروم
۱۳۶.....	۵-۵-۹- آلومینیم
۱۳۷.....	۵-۵-۱۰- کبالت
۱۳۹.....	۵-۶- تجزیه و تحلیل آماری داده‌های نمونه‌های آب
۱۳۹.....	۵-۶-۱- تحلیل همبستگی
۱۴۲.....	۵-۶-۲- تحلیل خوشه‌ای
۱۴۳.....	۵-۶-۳- آنالیز تحلیل مؤلفه اصلی
۱۴۶.....	۵-۷-۱- ارزیابی کمی شدت آلودگی نمونه‌های آب
۱۴۶.....	۵-۷-۱- شاخص فلزی
۱۴۷.....	۵-۷-۲- شاخص آلودگی فلزات سنگین

فصل ششم: نتیجه‌گیری و پیشنهادها

۱۵۰.....	۶-۱- مقدمه
۱۵۰.....	۶-۲- نتایج حاصل از مطالعات مربوط به ارزیابی آلودگی خاک
۱۵۳.....	۶-۳- نتایج حاصل از مطالعات مربوط به ارزیابی آلودگی آب
۱۵۵.....	۶-۴- پیشنهادهایی برای مطالعات آتی
۱۵۷.....	منابع

فهرست شکل‌ها

عنوان	صفحه
شکل ۱-۱- موقعیت جغرافیایی منطقه مورد مطالعه.....	۴
شکل ۲-۱- نقشه زمین‌شناسی منطقه مورد مطالعه.....	۶
شکل ۳-۱- موقعیت چاه‌های نمونه‌برداری در آبخوان مجن.....	۱۰
شکل ۱-۳- موقعیت ایستگاه‌های نمونه‌برداری خاک.....	۳۱
شکل ۲-۳- موقعیت چاه‌های نمونه‌برداری آب.....	۳۳
شکل ۱-۴- تغییرات pH در نمونه‌های خاک.....	۵۰
شکل ۲-۴- همبستگی بین pH و درصد کربنات کلسیم.....	۵۰
شکل ۳-۴- تغییرات pH با عمق در نمونه خاک.....	۵۱
شکل ۴-۴- تغییرات درصد ماده آلی در نمونه‌های خاک.....	۵۲
شکل ۵-۴- تغییرات درصد ماده آلی با عمق در نمونه خاک.....	۵۲
شکل ۶-۴- تغییرات درصد رس در نمونه‌های خاک.....	۵۴
شکل ۷-۴- تغییرات درصد کربنات کلسیم در نمونه‌های خاک.....	۵۵
شکل ۸-۴- تغییرات درصد کربنات کلسیم با عمق در نمونه خاک.....	۵۵
شکل ۹-۴- تغییرات غلظت کادمیم در نمونه‌های خاک.....	۵۸
شکل ۱۰-۴- تغییرات غلظت کادمیم با عمق.....	۵۹
شکل ۱۱-۴- همبستگی بین غلظت کادمیم با کربنات کلسیم، ماده آلی، pH، رس.....	۶۰
شکل ۱۲-۴- تغییرات غلظت آرسنیک در نمونه‌های خاک.....	۶۲
شکل ۱۳-۴- تغییرات غلظت آرسنیک با عمق.....	۶۲
شکل ۱۴-۴- همبستگی بین غلظت آرسنیک با رس، pH، کربنات کلسیم، ماده آلی.....	۶۳
شکل ۱۵-۴- تغییرات غلظت مس در نمونه‌های خاک.....	۶۵
شکل ۱۶-۴- تغییرات غلظت مس با عمق.....	۶۵
شکل ۱۷-۴- همبستگی بین غلظت مس با ماده آلی، pH، کربنات کلسیم، رس.....	۶۶
شکل ۱۸-۴- تغییرات غلظت آنتیموان در نمونه‌های خاک.....	۶۷
شکل ۱۹-۴- تغییرات غلظت آنتیموان با عمق.....	۶۷
شکل ۲۰-۴- همبستگی بین غلظت آنتیموان با pH، کربنات کلسیم، ماده آلی، رس.....	۶۸

- شکل ۴-۲۱- تغییرات غلظت سرب در نمونه‌های خاک ۶۹
- شکل ۴-۲۲- تغییرات غلظت سرب با عمق ۶۹
- شکل ۴-۲۳- همبستگی بین غلظت سرب با کربنات کلسیم، ماده آلی، pH، رس ۷۰
- شکل ۴-۲۴- تغییرات غلظت روی در نمونه‌های خاک ۷۱
- شکل ۴-۲۵- تغییرات غلظت روی با عمق ۷۲
- شکل ۴-۲۶- همبستگی بین غلظت روی با ماده آلی، pH، کربنات کلسیم، رس ۷۳
- شکل ۴-۲۷- تغییرات غلظت آهن در نمونه‌های خاک ۷۴
- شکل ۴-۲۸- تغییرات غلظت آهن با عمق ۷۵
- شکل ۴-۲۹- همبستگی بین غلظت آهن با کربنات کلسیم، ماده آلی، pH، رس ۷۵
- شکل ۴-۳۰- تغییرات غلظت نیکل در نمونه‌های خاک ۷۷
- شکل ۴-۳۱- تغییرات غلظت نیکل با عمق ۷۷
- شکل ۴-۳۲- همبستگی بین غلظت نیکل با کربنات کلسیم، pH، رس، ماده آلی ۷۸
- شکل ۴-۳۳- تغییرات غلظت کروم در نمونه‌های خاک ۷۹
- شکل ۴-۳۴- تغییرات غلظت کروم با عمق ۷۹
- شکل ۴-۳۵- همبستگی بین غلظت کروم با رس، ماده آلی، pH، کربنات کلسیم ۸۰
- شکل ۴-۳۶- تغییرات غلظت منگنز در نمونه‌های خاک ۸۱
- شکل ۴-۳۷- تغییرات غلظت منگنز با عمق ۸۱
- شکل ۴-۳۸- همبستگی بین غلظت منگنز با ماده آلی، pH، رس، کربنات کلسیم ۸۲
- شکل ۴-۳۹- تغییرات غلظت آلومینیم در نمونه‌های خاک ۸۳
- شکل ۴-۴۰- تغییرات غلظت آلومینیم با عمق ۸۳
- شکل ۴-۴۱- همبستگی بین غلظت آلومینیم با کربنات کلسیم، ماده آلی، pH، رس ۸۴
- شکل ۴-۴۲- تغییرات غلظت اسکاندیم در نمونه‌های خاک ۸۵
- شکل ۴-۴۳- تغییرات غلظت اسکاندیم با عمق ۸۵
- شکل ۴-۴۴- همبستگی بین غلظت اسکاندیم با کربنات کلسیم، ماده آلی، pH، رس ۸۶
- شکل ۴-۴۵- تغییرات غلظت فسفر در نمونه‌های خاک ۸۷
- شکل ۴-۴۶- تغییرات غلظت فسفر با عمق ۸۷
- شکل ۴-۴۷- همبستگی بین غلظت فسفر با کربنات کلسیم، pH، رس، ماده آلی ۸۸
- شکل ۴-۴۸- تغییرات غلظت مولیبدن در نمونه‌های خاک ۸۹

- شکل ۴-۴۹- تغییرات غلظت مولیدن با عمق ۸۹
- شکل ۴-۵۰- همبستگی بین غلظت مولیدن با pH، کربنات کلسیم، ماده آلی، رس ۹۰
- شکل ۴-۵۱- تغییرات غلظت کبالت در نمونه‌های خاک ۹۱
- شکل ۴-۵۲- تغییرات غلظت کبالت با عمق ۹۲
- شکل ۴-۵۳- همبستگی بین غلظت کبالت با رس، کلسیم کربنات، ماده آلی، pH ۹۲
- شکل ۴-۵۴- نمودارهای ستونی توزیع عناصر در نمونه‌های مورد مطالعه ۹۴
- شکل ۴-۵۵- میانگین ضرایب غنی‌شدگی عناصر مورد مطالعه ۹۵
- شکل ۴-۵۶- میانگین ضرایب زمین‌انباشت عناصر مورد مطالعه ۹۷
- شکل ۴-۵۷- میانگین ضرایب آلودگی عناصر مورد مطالعه ۹۸
- شکل ۴-۵۸- درجه آلودگی نمونه‌های خاک به عناصر مورد مطالعه ۹۸
- شکل ۴-۵۹- ضریب بار آلودگی نمونه‌های خاک به عناصر مورد مطالعه ۹۹
- شکل ۴-۶۰- شاخص خطر بالقوه زیست‌محیطی نمونه‌های خاک به عناصر مورد مطالعه ۱۰۰
- شکل ۴-۶۱- نمودار خوشه‌ای عناصر مورد مطالعه در نمونه‌های خاک ۱۰۴
- شکل ۴-۶۲- نمودار سه بعدی از بارگذاری عناصر مورد مطالعه ۱۰۷
- شکل ۵-۱- نقشه تغییرات pH نمونه‌های آب مورد مطالعه ۱۱۳
- شکل ۵-۲- رابطه pH در نمونه‌های آب با عمق چاه‌ها ۱۱۳
- شکل ۵-۳- نقشه تغییرات هدایت الکتریکی نمونه‌های آب مورد مطالعه ۱۱۵
- شکل ۵-۴- رابطه هدایت الکتریکی در نمونه‌های آب با عمق چاه‌ها ۱۱۵
- شکل ۵-۵- نقشه توزیع غلظت نیترات در نمونه‌های آب مورد مطالعه ۱۱۹
- شکل ۵-۶- رابطه غلظت نیترات در نمونه‌های آب با عمق چاه‌ها ۱۱۹
- شکل ۵-۷- نقشه توزیع غلظت فسفات در نمونه‌های آب مورد مطالعه ۱۲۱
- شکل ۵-۸- رابطه غلظت فسفات در نمونه‌های آب با عمق چاه‌ها ۱۲۲
- شکل ۵-۹- نقشه توزیع غلظت آرسنیک در نمونه‌های آب مورد مطالعه ۱۲۴
- شکل ۵-۱۰- رابطه غلظت آرسنیک در نمونه‌های آب با عمق چاه‌ها ۱۲۴
- شکل ۵-۱۲- رابطه غلظت مس در نمونه‌های آب با عمق چاه‌ها ۱۲۶
- شکل ۵-۱۳- نقشه توزیع غلظت سرب در نمونه‌های آب مورد مطالعه ۱۲۸
- شکل ۵-۱۴- رابطه غلظت سرب در نمونه‌های آب با عمق چاه‌ها ۱۲۹
- شکل ۵-۱۵- نقشه توزیع غلظت روی در نمونه‌های آب مورد مطالعه ۱۳۰

- شکل ۵-۱۶- رابطه غلظت روی در نمونه‌های آب با عمق چاه‌ها ۱۳۰
- شکل ۵-۱۷- نقشه توزیع غلظت آهن در نمونه‌های آب مورد مطالعه ۱۳۱
- شکل ۵-۱۸- رابطه غلظت آهن در نمونه‌های آب با عمق چاه‌ها ۱۳۲
- شکل ۵-۱۹- نقشه توزیع غلظت نیکل در نمونه‌های آب مورد مطالعه ۱۳۴
- شکل ۵-۲۰- رابطه غلظت نیکل در نمونه‌های آب با عمق چاه‌ها ۱۳۴
- شکل ۵-۲۱- نقشه توزیع غلظت کروم در نمونه‌های آب مورد مطالعه ۱۳۶
- شکل ۵-۲۲- رابطه غلظت کروم در نمونه‌های آب با عمق چاه‌ها ۱۳۶
- شکل ۵-۲۳- نقشه توزیع غلظت کبالت در نمونه‌های آب مورد مطالعه ۱۳۸
- شکل ۵-۲۴- رابطه غلظت کبالت در نمونه‌های آب با عمق چاه‌ها ۱۳۹
- شکل ۵-۲۵- نمودار خوشه‌ای متغیرهای مورد مطالعه در نمونه‌های آب ۱۴۲
- شکل ۵-۲۶- دو مؤلفه اصلی استخراج شده از ساختار اولیه داده‌ها ۱۴۴
- شکل ۵-۲۷- بارگذاری متغیرهای مختلف آب بر روی نمودار دو بعدی ۱۴۶
- شکل ۵-۲۸- مقدار شاخص فلزی ۱۴۷
- شکل ۵-۲۹- مقدار شاخص آلودگی فلزات سنگین ۱۴۷

فهرست جدول‌ها

عنوان	صفحه
جدول ۱-۳- موقعیت و توضیحات ایستگاه‌های نمونه‌برداری خاک.....	۳۱
جدول ۲-۳- موقعیت چاه‌های نمونه‌برداری آب.....	۳۲
جدول ۳-۳- رده‌بندی مقادیر ضریب غنی‌شدگی.....	۳۹
جدول ۴-۳- رده‌بندی شاخص زمین‌انباشت.....	۳۹
جدول ۵-۳- رده‌بندی مقدار ضریب آلودگی.....	۴۰
جدول ۶-۳- رده‌بندی مقدار درجه آلودگی.....	۴۰
جدول ۷-۳- مقادیر عامل پاسخ سمیت (Ti) برای آلاینده‌ها.....	۴۱
جدول ۸-۳- رده‌بندی شاخص خطر بالقوه زیست‌محیطی.....	۴۱
جدول ۱-۴- بافت نمونه‌های خاک بر اساس رده‌بندی استاندارد خاک کشاورزی آمریکا.....	۵۳
جدول ۲-۴- غلظت کل عناصر مورد مطالعه در نمونه‌های خاک.....	۴۶
جدول ۳-۴- آمار توصیفی ضرایب غنی‌شدگی در نمونه‌های خاک.....	۹۴
جدول ۴-۴- آمار توصیفی ضرایب زمین‌انباشت در نمونه‌های خاک.....	۹۶
جدول ۵-۴- ضرایب همبستگی بین خواص فیزیکوشیمیایی و فلزات سنگین.....	۳۷
جدول ۶-۴- مؤلفه‌های استخراج شده توسط روش تحلیل مؤلفه اصلی.....	۱۰۷
جدول ۱-۵- خصوصیات شیمیایی، غلظت نیترات، فسفات و فلزات سنگین.....	۱۱۱
جدول ۲-۵- ضرایب همبستگی میان فلزات سنگین، فسفات، نیترات و pH آب.....	۱۴۱
جدول ۳-۵- نتایج روش تحلیل مؤلفه اصلی بر روی متغیرهای آب.....	۱۴۳
جدول ۴-۵- دو مؤلفه اصلی استخراج شده بعد از چرخش متغیرها.....	۱۴۵

فصل اول

کلیات

۱-۱- مقدمه و بیان مسأله

همگام با رشد فزاینده جمعیت و پیشرفت سریع فناوری، آلودگی‌های زیست‌محیطی رشد چشمگیری داشته و به طور گسترده در کشورهای مختلف جهان نمود یافته است. یکی از مهم‌ترین خطراتی که بوم‌سامانه‌های طبیعی و انسانی را تهدید می‌کند آلودگی منابع آب و خاک به فلزات سنگین است. فلزات سنگین به گروهی از فلزات و شبه‌فلزات با چگالی بیشتر از ۴۰۰۰ کیلوگرم بر مترمکعب اطلاق می‌شود که اجزای طبیعی تشکیل‌دهنده پوسته زمین هستند، اما فعالیت‌های انسان‌زاد چرخه ژئوشیمیایی و بیوشیمیایی این فلزات را بر هم زده و باعث انتشار گسترده و مخرب آنها در محیط‌زیست می‌شوند (Grzebisz et al., 2002). ماندگاری این عناصر در محیط، نسبت به سایر آلاینده‌ها بیشتر است. این فلزات از طریق فرآیندهای شیمیایی یا زیستی در طبیعت تجزیه نمی‌شوند و به تدریج در زنجیره غذایی موجودات زنده تجمع یافته و سلامت انسان و محیط‌زیست را به خطر می‌اندازند (Li et al., 2004). اثرات منفی این فلزات به غلظت، تحرک و سمیت آنها در محیط‌های مختلف بستگی دارد. تحرک و زیست‌دسترس‌پذیری این عناصر نیز به گونه‌سازی آنها در آب و خاک وابسته است (Alloway, 1995).

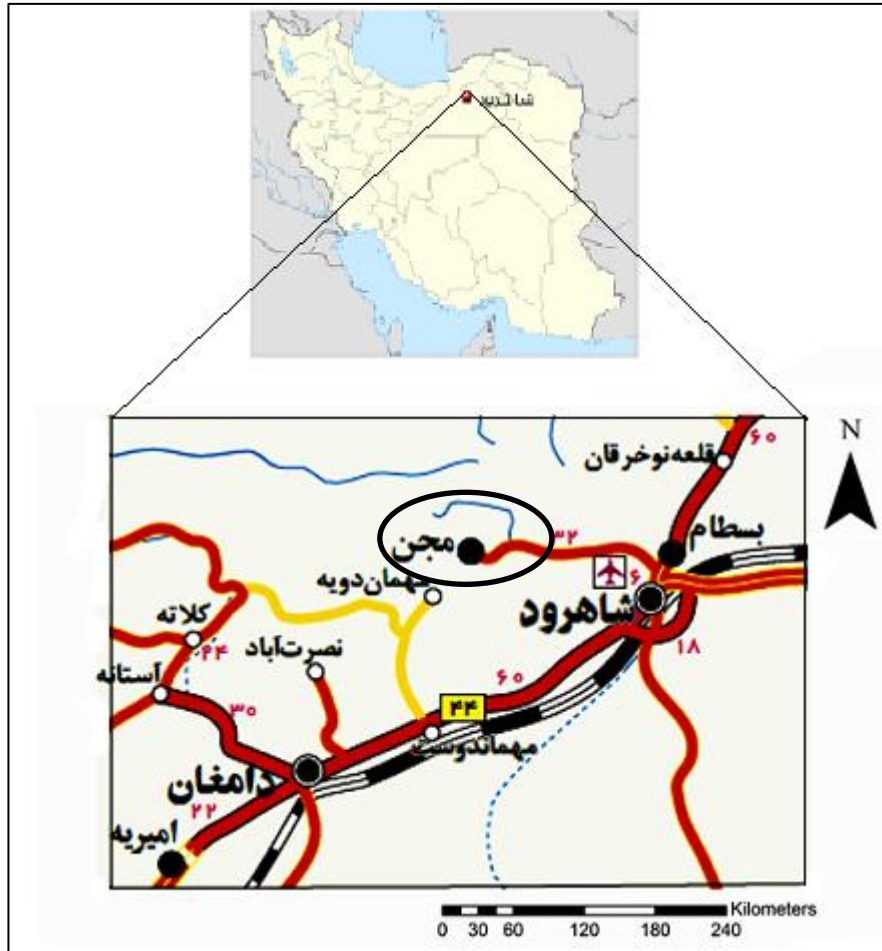
مهم‌ترین منابع انسان‌زاد ورود فلزات سنگین به محیط‌زیست عبارتند از معدنکاری، فرآوری و ذوب فلزات، احتراق سوخت‌های فسیلی و فعالیت‌های کشاورزی. در بین این عوامل، فعالیت‌های کشاورزی از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند. در اثر فعالیت‌های کشاورزی و طی استفاده از کودهای حیوانی و شیمیایی و نیز آفت‌کش‌ها، احتمال ورود فلزات سنگین به ویژه مس، روی، نیکل، کروم، سرب، آرسنیک، جیوه و کادمیم به منابع آب و خاک افزایش می‌یابد (Keskin, 2010). حضور این عناصر در کودها به علت مواد خام سازنده کودها است. به عنوان مثال آرسنیک، سرب و کادمیم موجود در ترکیب سنگ‌های فسفات به کودهای فسفاتی منتقل می‌شود (Golia, 2008). به طور کلی تحرک عناصر موجود در کودها به pH خاک و گونه‌های عناصر بستگی دارد و در شرایط مناسب، این آلاینده‌ها به بوم‌سامانه‌های دیگر از جمله به منابع آب زیرزمینی می‌رسند (Alloway, 1995).

با توجه به اهمیت منابع آب زیرزمینی و خاک برای ادامه حیات، پایش کیفیت این منابع راهکار مهمی است و اطلاعات مفیدی را برای مدیریت منابع آب و خاک و توسعه پایدار فراهم می‌کند. دشت مجن با مساحتی حدود ۱۷۰ کیلومترمربع، در شمال غربی شهرستان شاهرود واقع شده است. این دشت یکی از مناطق مهم از لحاظ توسعه کشاورزی و باغداری در شهرستان شاهرود است. مطالعه قناعتیان (۱۳۹۱) بیانگر تأثیر قابل توجه فعالیت کشاورزی بر افزایش غلظت نیترات در منابع آب زیرزمینی بعضی از مناطق دشت به بیش از حد استاندارد آب آشامیدنی (۵۰ میلی‌گرم بر لیتر) می‌باشد. با توجه به منشأ احتمالی نیترات از کودهای شیمیایی و آلی مورد استفاده در کشاورزی احتمال دارد غلظت فلزات سنگین در منابع آب و خاک این دشت نیز بالا باشد. لذا انجام پژوهشی در زمینه بررسی و ارزیابی غلظت فلزات سنگین در منابع آب زیرزمینی و خاک این دشت ضروری بوده که موضوع تحقیق حاضر است.

۱-۲- موقعیت جغرافیایی منطقه مورد مطالعه

دشت مجن در فاصله ۳۵ کیلومتری شمال غربی شهرستان شاهرود، در بخش بسطام قرار دارد. این دشت بین طول‌های جغرافیایی ۳۸° ۵۴' تا ۵۰° ۵۴' شرقی و عرض‌های ۲۵° ۳۶' تا ۳۵° ۳۶' شمالی واقع شده است.

راه دسترسی به منطقه مورد مطالعه از طریق جاده آسفالتی شاهرود- بسطام- مجن است (شکل ۱-۱).



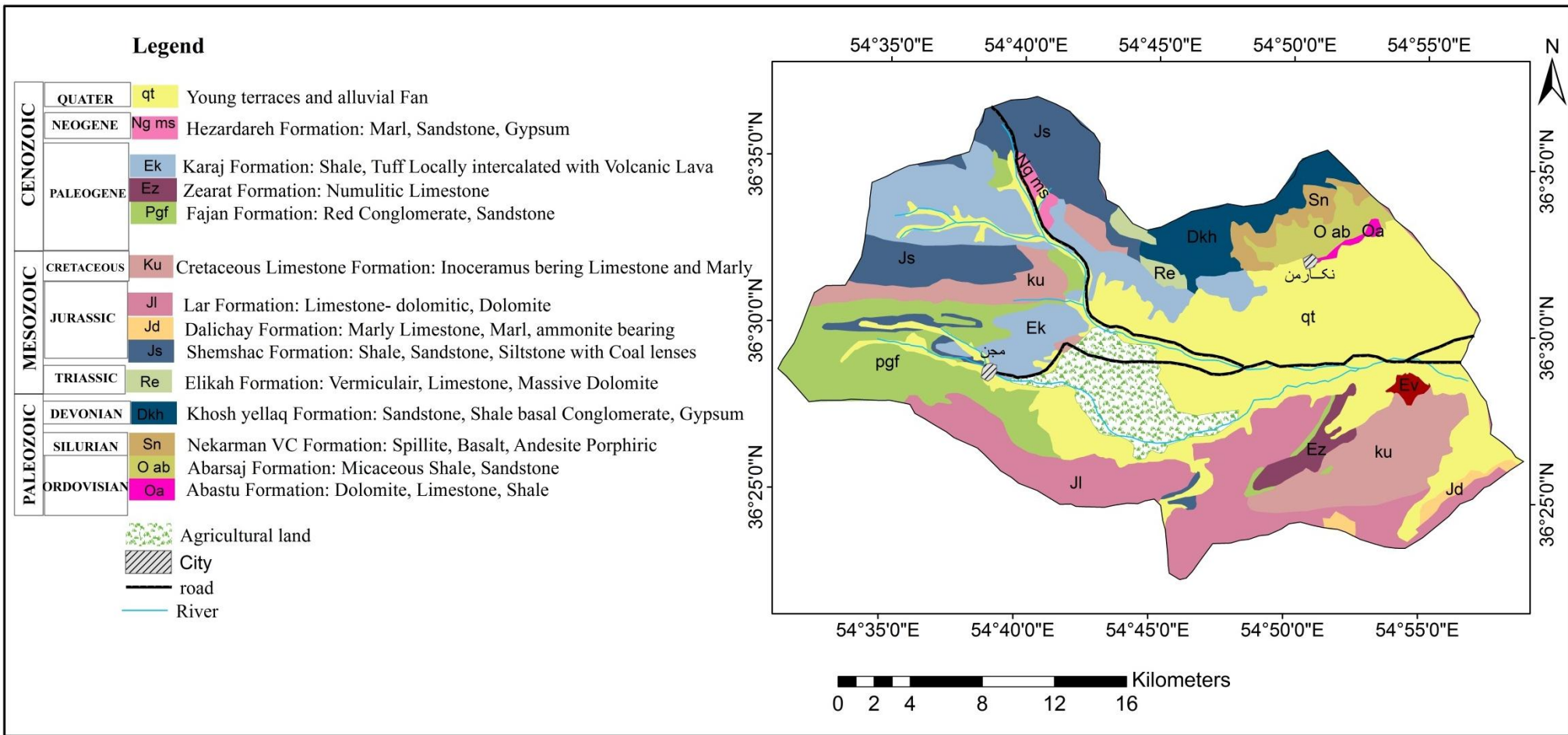
شکل ۱-۱- موقعیت جغرافیایی و راه‌های دسترسی به منطقه مورد مطالعه (برگرفته از اطلس راه‌های ایران، ۱۳۸۶)

۱-۳- آب و هوای منطقه مورد مطالعه

بر اساس داده‌های موجود هواشناسی، منطقه مورد مطالعه دارای آب و هوای نیمه‌خشک است. ارتفاع متوسط آن از سطح دریا ۲۰۶۰ متر و میانگین دمای سالیانه 13°C می‌باشد. متوسط بارندگی سالیانه در این منطقه ۲۸۲ میلی‌متر و پر باران‌ترین و کم باران‌ترین ماه‌های سال به ترتیب فروردین و مرداد ماه می‌باشند (سازمان هواشناسی استان سمنان، ۱۳۹۱).

۱-۴- زمین‌شناسی منطقه مورد مطالعه

دشت مجن از نظر زمین‌شناسی در بخش جنوبی زون ساختاری البرز شرقی قرار گرفته است. زون ساختاری البرز شامل بلندی‌های شمال صفحه ایران است که به شکل تاقدیسی مرکب در یک راستای عمومی شرقی- غربی، از آذربایجان تا خراسان امتداد دارد. این رشته‌کوه‌ها از شمال به نهشته‌های ترشیری و دشت ساحلی خزر و از جنوب به فلات مرکزی ایران محدود می‌شوند (آقاناتی، ۱۳۸۳). نقشه زمین‌شناسی منطقه مورد مطالعه در شکل (۱-۲) آورده شده است.



شکل ۱-۲- نقشه زمین‌شناسی منطقه مورد مطالعه (برگرفته از نقشه زمین‌شناسی ۱:۲۵۰۰۰۰ گرگان)

مهم‌ترین واحدهای سنگی که در منطقه مورد مطالعه رخنمون دارند، شامل سازندهای کرج، فجن، لار، زیارت، آهک کرتاسه، الیکا و واحدهای آبرفتی عهد حاضر می‌باشند. سازند کرج یکی از شاخص‌ترین واحدهای سنگی محدوده مورد مطالعه است که شامل توالی تقریباً ستبری از شیل، توف سبز و سنگ‌های آتشفشانی به سن ائوسن میانی است که با گسترش زیادی در بخش‌های شمالی و غربی دشت دیده می‌شود. سازند فجن با ترکیب کنگلومرا و ماسه‌سنگ به سن پالئوسن در بخش‌های غربی دشت رخنمون دارد. رسوبات دریایی سازند زیارت به سن ائوسن زیرین که شامل تناوب نامنظم آهک، آهک ماسه‌ای-مارنی و ماسه‌سنگ است به صورت پیوسته بر روی سازند فجن و در زیر سازند کرج قرار گرفته است. سازند آهکی-دولومیتی لار به سن ژوراسیک بالایی و همچنین واحدهای آهکی-مارنی کرتاسه بالایی با وسعت قابل توجهی در بخش‌های جنوبی و غربی دشت رخنمون دارند. سازند الیکا به سن تریاس از آهک و دولومیت توده‌ای تشکیل شده و رخنمون کمی از آن در شمال‌شرق دشت مشاهده می‌شود. رسوبات عهد حاضر که شامل تراس‌های قدیمی و جدید، مخروط‌افکنه و آبرفت‌های جدید است گسترش قابل توجهی در دشت دارد. جنس آبرفت‌ها عمدتاً از واحدهای آهکی، ماسه‌ای و رس است.

با توجه به موارد فوق‌الذکر واحدهای سنگی که بیشترین رخنمون را در منطقه دارند و کیفیت منابع آب و خاک را تحت تأثیر قرار می‌دهند، واحدهای شیلی و آهکی می‌باشند. واحدهای شیلی قابلیت بالایی برای انتشار سرب، کادمیم، نیکل، روی و کروم به منابع آب و خاک دارند (He et al., 2005). واحدهای آهکی نیز غالباً باعث کاهش غلظت عناصر در آب و تمرکز آنها در خاک می‌شوند. واحدهای آهکی کاتیون‌های دو ظرفیتی را در ساختار خود به دام می‌اندازند و باعث تجمع آنها در خاک می‌شوند. همچنین با توجه به نقشی که این واحدها در افزایش pH محیط دارند، انتظار می‌رود که تمرکز اغلب عناصر در خاک نسبت به منابع آب بیشتر باشد.

با توجه به نقشه زمین شناسی ۱:۲۵۰۰۰۰ گرگان (جمشیدی و همکاران، ۱۳۶۹)، واحدهای سنگ-چینه‌ای دشت مجن به شرح زیر است:

سازند ابستو (O^a): این واحد لیتولوژیکی از سنگ آهک، دولومیت و شیل تشکیل شده است و سن آن اردویسین است.

سازند ابرسج (O^{ab}): لیتولوژی غالب این سازند شیل و ماسه‌سنگ کوارتزیتی است و سن آن اردویسین بالایی می‌باشد.

سازند آتشفشانی نکارمن (S^n): جنس این واحد سنگی عمدتاً از اسپلیت، بازالت و آندزیت پورفیریک است و سن آن سیلورین می‌باشد.

سازند خوش‌ییلاق (Dkh): سازند خوش‌ییلاق شامل ماسه‌سنگ، ماسه‌سنگ کوارتزی، شیل، کنگلومرا قاعده‌ای، گچ، سنگ آهک، سنگ آهک مارنی و مارن است. سن این سازند دونین می‌باشد.

سازند الیکا (Re): سازند الیکا در قاعده از بوکسیت و لاتریت و در بخش بالایی، از سنگ آهک نازک لایه و دولومیت توده‌ای تشکیل شده است و سن آن تریاس است.

سازند شمشک (Js): لیتولوژی این سازند شامل ماسه‌سنگ، سیلتستون، شیل خاکستری، عدسی‌هایی از زغال و کنگلومرا است که گاهی با میان‌لایه‌هایی از سنگ‌های آتشفشانی همراه است. این سازند معرف نهشته‌های ژوراسیک پایینی در البرز می‌باشد.

سازند دلیچای (Jd): سازند دلیچای از سنگ آهک آمونیت‌دار، سنگ آهک مارنی و مارن سبز تشکیل شده است و سن آن ژوراسیک میانی است.

آهک کرتاسه بالایی (ku): این واحد سنگی از سنگ آهک تشکیل شده است.

سازند فجن (Pgf): سازند فجن به سن پالئوسن، شامل تناوب کنگلومرا قرمز رنگ و ماسه‌سنگ می‌باشد که در دشت مجن رخنمون مشخصی دارد.

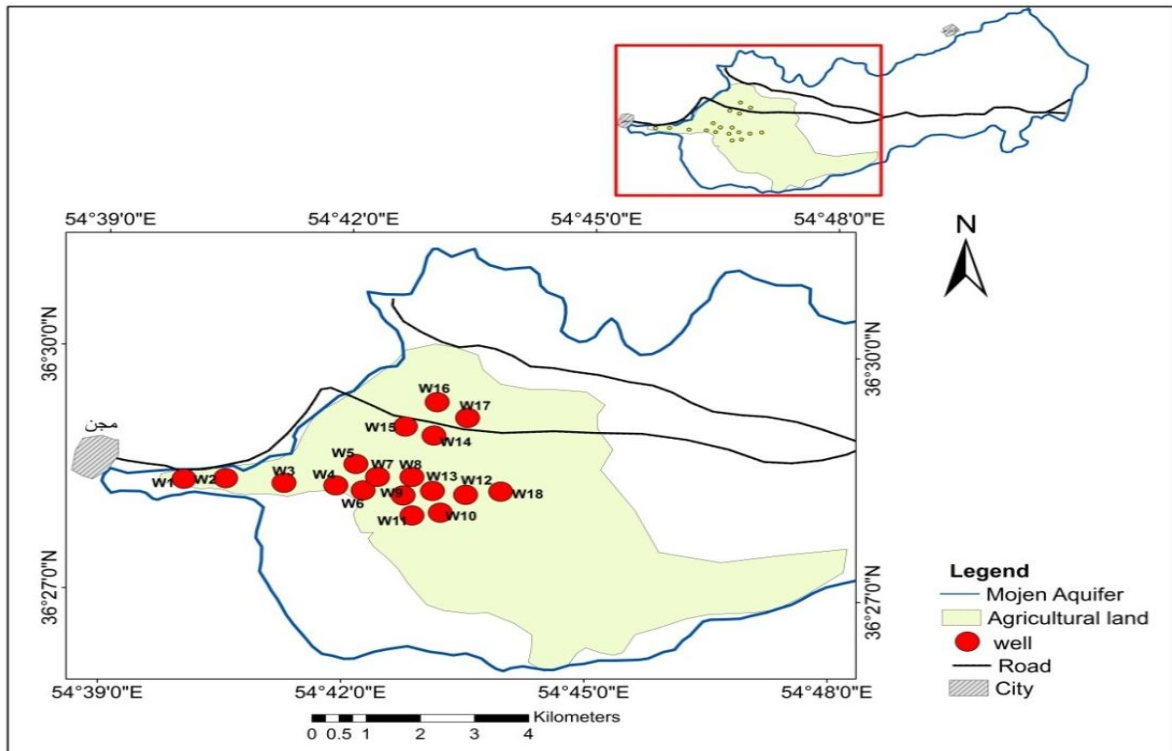
سازند زیارت (Ez, Ev): واحدهای سنگی سازند زیارت متعلق به ائوسن است و شامل ۲ بخش می‌باشد: بخش اول شامل سنگ آهک ماسه‌ای- مارنی و ماسه‌سنگ و بخش دوم شامل سنگ آهک نومولیت‌دار است.

سازند کرج (Ek): رخنمون سازند کرج در منطقه، شامل شیل، توف، شیل توفی، ماسه‌سنگ و سنگ‌های آتش‌فشانی است و سن آن ائوسن می‌باشد.

رسوبات عهد حاضر (qt): رسوبات عهد حاضر به شکل تراس‌های آبرفتی و مخروط‌افکنه در منطقه رخنمون دارند.

۱-۵- هیدروژئولوژی منطقه

آب زیرزمینی یکی از منابع مهم جهت تأمین آب مورد نیاز برای مصارف مختلف در منطقه است. آبخوان دشت مجن یک آبخوان آزاد است که در دشت آبرفتی واقع شده است. به طور کلی ۲۴ حلقه چاه با عمق متوسط ۱۶۰ متر و دبی ۲۰ لیتر بر ثانیه در منطقه وجود دارد و مصرف عمده آب برداشتی از این چاه‌ها برای آبیاری زمین‌های کشاورزی است. بر طبق مطالعه صورت گرفته (قناعتیان، ۱۳۹۱) جهت عمومی جریان آب زیرزمینی در منطقه از غرب به شرق می‌باشد و منطقه تغذیه آبخوان در بخش‌های غرب و شمال‌غرب دشت و منطقه تخلیه در بخش‌های جنوب‌شرقی واقع شده است. شکل (۱-۳) موقعیت چاه‌های مورد مطالعه در آبخوان را نشان می‌دهد.



شکل ۱-۳- موقعیت چاه‌های نمونه‌برداری در آبخوان مجن

۱-۶- هیدرولوژی منطقه

منابع آب سطحی در دشت مجن دو رودخانه تاش و مجن می‌باشد که از ارتفاعات غرب و شمال غرب سرچشمه می‌گیرند و در حوالی نعیم‌آباد به هم متصل می‌شوند. این دو رودخانه دائمی هستند و به عنوان تأمین کننده عمده آب مورد نیاز کشاورزی محسوب می‌شوند. آبراهه‌های دیگری نیز در دشت وجود دارند که آب‌های سطحی بخش‌های شمالی و غربی دشت را زهکشی و در نهایت به این دو رودخانه می‌پیوندند. از منابع دیگر آب سطحی در منطقه سد نعیم‌آباد می‌باشد که در قسمت‌های مرکزی دشت بر روی رودخانه مجن احداث شده است که میزان آب برداشتی از این رودخانه را تا میزان چشمگیری افزایش خواهد داد.

۱-۷- ضرورت انجام تحقیق

دشت مجن با دارا بودن بیش از ۵۰۰۰ هکتار سطح زیر کشت محصولات مختلف زراعی و باغی (سیب‌زمینی، گندم، سیب و زردآلو) یکی از مهم‌ترین قطب‌های کشاورزی استان سمنان است. در این منطقه کشاورزی به صورت مکانیزه و سنتی انجام می‌شود. لازم به ذکر است که میزان مصرف انواع کودها در مزارع این منطقه بالا است. مهم‌ترین کودهای مصرفی در منطقه اوره، دی‌آمونیم‌فسفات، سوپرفسفات و همچنین کود حیوانی می‌باشد. با توجه به مذاکرات صورت گرفته با کشاورزان میزان مصرف کودهای پتاسیم‌دار، نیتروژنی و فسفاتی در منطقه به ترتیب حدود ۲۵۰-۱۰۰، ۴۰۰ و ۹۰ کیلوگرم در هکتار است. همچنین مصرف کود حیوانی در این منطقه نسبت به سایر کودها بسیار بیشتر است. استفاده بیش از حد این کودها در طول زمان، باعث انتشار فلزات سنگین در خاک و آب زیرزمینی می‌گردد و در نتیجه احتمال آلودگی محصولات کشاورزی به این عناصر سمی افزایش می‌یابد. بنابراین ارزیابی شدت آلودگی خاک‌های کشاورزی و آب زیرزمینی منطقه و بررسی قابلیت انتقال آنها به محصولات کشاورزی منطقه ضروری به نظر می‌رسد.

۱-۸- اهداف تحقیق

اهداف کلی انجام این تحقیق عبارتند از:

- ۱- ارزیابی آلودگی فلزات سنگین (آرسنیک، کادمیم، مس، روی، سرب، آنتیموان، کروم، نیکل، آهن، اسکاندیم، کبالت، منگنز، مولیبدن) و همچنین آلومینیم و فسفر در خاک‌های کشاورزی دشت مجن و بررسی تأثیر خواص فیزیکوشیمیایی خاک بر روی تجمع عناصر
- ۲- ارزیابی آلودگی فلزات سنگین (آرسنیک، نیکل، کروم، سرب، مس، روی، آهن، کادمیم و کبالت) و همچنین نیترات و فسفات در منابع آب زیرزمینی دشت مجن
- ۳- بررسی تغییرات غلظت فلزات سنگین با عمق در خاک
- ۴- تعیین منشأ احتمالی فلزات سنگین در منابع آب زیرزمینی و خاک دشت مجن

۱-۹- روش انجام تحقیق

روش انجام این تحقیق شامل مراحل زیر می‌باشد:

- ۱- مطالعات پایه، شامل بررسی‌های کتابخانه‌ای و مروری بر مطالعات مشابه انجام شده در ایران و جهان، بررسی نقشه زمین‌شناسی ۱:۲۵۰۰۰۰ گرگان
- ۲- بازدید صحرائی، نمونه‌برداری از آب زیرزمینی و خاک در نقاط انتخابی و اندازه‌گیری برخی پارامترهای کیفی آب زیرزمینی (EC, pH) در صحرا
- ۳- اندازه‌گیری غلظت نیترات، فسفات و فلزات سنگین در نمونه‌های آب
- ۴- تعیین خواص کیفی خاک (pH، میزان ماده آلی، میزان کربنات و بافت)
- ۵- تعیین غلظت کل فلزات سنگین در نمونه‌های خاک
- ۶- تجزیه و تحلیل داده‌ها

فصل دوم

مروری بر مطالعات پیشین

۲-۱- مقدمه

در سال‌های اخیر به دلیل رشد جمعیت و به دنبال آن نیاز به افزایش تولید مواد غذایی، فعالیت‌های گسترده کشاورزی و مصرف انواع مواد شیمیایی و آلی در مزارع، موجب بروز مشکلات زیست‌محیطی از جمله آلودگی منابع آب، آلودگی خاک و افت کیفیت محصولات کشاورزی شده است. با توجه به محدود بودن این منابع و نقش حیاتی که در زندگی بشر دارند، نگهداری و مدیریت دقیق این منابع ضروری است. در این فصل به مرور مطالعات انجام شده درباره نقش فعالیت‌های کشاورزی و کوددهی در آلودگی منابع آب زیرزمینی و خاک پرداخته می‌شود.

۲-۲- اثرات زیست‌محیطی فعالیت‌های کشاورزی

فعالیت‌های کشاورزی اثرات زیست‌محیطی گسترده‌ای بر روی بوم‌سامانه‌های مختلف بر جای می‌گذارند. برخی از مهم‌ترین این اثرات عبارتند از تخریب زیستگاه‌های طبیعی و کاهش تنوع زیستی، فرسایش خاک و رسوب گل و لای در مخازن سد و کانال‌های انتقال نیرو، بیابان‌زایی و تخریب جنگل‌ها و مراتع، تغییر اقلیم، آلودگی هوا به ترکیبات گازی حاوی نیتروژن، افت سطح آب زیرزمینی، کاهش حاصلخیزی و مواد مغذی خاک، اسیدی و قلیایی شدن خاک، شور شدن منابع آب و خاک، پدیده پرغذایی پیکره‌های آبی، آلودگی منابع آب زیرزمینی به نترات، تجمع آلاینده‌های آلی و خطرناک مانند دی‌وکسین‌ها در خاک و آلودگی منابع آب و خاک به فلزات سنگین به ویژه مس، روی، کروم، آرسنیک، سرب، جیوه و کادمیم (Hamuda et al., 2010).

با در نظر گرفتن اثرات مذکور، آلودگی منابع آب و خاک به آلاینده‌های مختلف بسیار مهم می‌باشد، چرا که این منابع به طور مستقیم و غیر مستقیم از طریق تولید غذا بر روی سلامت عمومی جوامع تأثیر می‌گذارند (Huang et al., 2007). در سیستم‌های کشاورزی مهم‌ترین منابع آلودگی آب و خاک کودها و آفت‌کش‌ها هستند. کاربرد کودها و آفت‌کش‌ها جزء اصلی و ضروری کشاورزی بوده و کارآمدترین رهیافت برای دسترسی به محصول بیشتر می‌باشد. کودها مواد مغذی مورد نیاز برای رشد

گیاه مانند نیتروژن، کلسیم، منیزیم و فسفر را تأمین می‌کنند و حاصلخیزی خاک را افزایش می‌دهند. امروزه مصرف انواع کودها به طور نمایی در حال افزایش است به طوری که ۹۵٪ از سنگ‌های فسفاته جهان در صنعت کود مصرف می‌شود (Golia et al., 2007). در حال حاضر مهم‌ترین کودهای مصرفی، کودهای شیمیایی (کودهای فسفاتی، کودهای نیتروژن‌دار، کودهای پتاسیم‌دار) و کودهای آلی (کود حیوانی و کمپوست) هستند. ترکیب شیمیایی کودها و آفت‌کش‌ها شامل یون‌های اصلی سدیم، منیزیم، کلسیم، پتاسیم، کلر و سولفات، ترکیبات نیتروژن مانند نیتريت، نترات و آمونیم، فلزات سنگین مانند کادمیم، آرسنیک، مس، روی، سرب و جیوه می‌باشد (Keskin, 2010). استفاده بیش از حد و بدون برنامه کودها و آفت‌کش‌ها باعث تمرکز نترات و فلزات سنگین در منابع آب و خاک می‌شود. اگر چه برخی از این عناصر ریزمغذی‌های ضروری برای موجودات زنده هستند، اما در غلظت‌های بالا مسمومیت‌های شدیدی ایجاد می‌کنند. این عناصر به دلیل سمیت بالا، پیچیدگی رفتار ژئوشیمیایی، طبیعت غیر قابل تجزیه و قابلیت زیست‌انباشت، به عنوان آلاینده‌های مهم منابع آب و خاک به شمار می‌روند و با انتقال به زنجیره غذایی تأثیرات سوء بر سلامت انسان و سایر موجودات زنده می‌گذارند (Lado et al., 2008). وجود فلزات سنگین در ترکیب کودها به مواد اولیه آن‌ها مربوط می‌گردد. در بین انواع کودها، کودهای فسفاتی دارای بیشترین غلظت فلزات سنگین هستند و کودهای پتاسیم‌دار کمترین غلظت فلزات سنگین را دارا می‌باشند (داودی و همکاران، ۱۳۸۹). همچنین کودهای نیتروژن‌دار بالاترین غلظت نترات را به منابع آب وارد می‌کنند (Jalali, 2011). در ادامه به بررسی مطالعات انجام شده در ایران و جهان درباره تأثیر مصرف کودها و آفت‌کش‌ها بر آلودگی منابع آب و خاک به فلزات سنگین، تأثیر خواص فیزیکوشیمیایی خاک بر تجمع فلزات سنگین و همچنین آلودگی منابع آب زیرزمینی به نترات پرداخته می‌شود.

۲-۳- آلودگی خاک کشاورزی به فلزات سنگین در اثر استفاده از کودها و

آفت‌کش‌ها

کودها و آفت‌کش‌ها از جمله مهم‌ترین منابع ورود فلزات سنگین به خاک‌های کشاورزی می‌باشند (Yalcin et al., 2007). فلزات سنگین به طور طبیعی در بعضی از مواد معدنی که به عنوان مواد اولیه تولیدی کودها و سموم مورد استفاده قرار می‌گیرند، وجود دارد. به عنوان مثال آرسنیک، سرب و کادمیم موجود در ترکیب سنگ‌های فسفاته به کودهای فسفاتی منتقل می‌شود (Golia, 2008). همچنین مس، روی و سرب نیز از اجزای اصلی سازنده سموم و آفت‌کش‌ها هستند (Tiller and Merry, 1982) افزودن مکمل‌های غذایی حاوی مواد مغذی به غذای حیوانات نیز موجب رهاسازی فلزات سنگین به خاک کشاورزی در اثر مصرف کودهای حیوانی می‌شود (Nicholson et al., 1999). همچنین این فلزات در نتیجه مخلوط شدن بعضی از مواد با کودها نظیر فرآیند تهیه کمپوست از زباله شهری وارد چرخه تولید می‌شوند. مقدار فلز سنگین اضافه شده به خاک از طریق کود به ترکیب کود، غلظت فلز در کود و مقدار کود مصرفی بستگی دارد (داودی و همکاران، ۱۳۸۹).

نیکلسون و همکاران (Nicholson et al., 1999) با مطالعه غلظت فلزات سنگین در ترکیب طیف وسیعی از کودهای حیوانی مصرفی در انگلستان و ولز، نشان دادند که در ترکیب این کودها غلظت بالایی از مس، روی، کادمیم، سرب، کروم و نیکل وجود دارد و کاربرد این کودها در کشاورزی، باعث آلودگی خاک به این عناصر به ویژه مس و روی می‌شود.

در تحقیقی که توسط وانگ و همکاران (Wong et al., 2002) بر روی غلظت فلزات سنگین در خاک‌های کشاورزی دلتا رودخانه پارل (جنوب چین) انجام شده، آلودگی خاک‌های زراعی به کادمیم و سرب به استفاده از کودهای شیمیایی و آفت‌کش‌ها نسبت داده شد.

منتوی و همکاران (Mantovi et al., 2002) در مطالعه‌ای به ارزیابی آلودگی مس و روی در خاک‌های کشاورزی شمال ایتالیا پرداختند و غلظت بسیار بالای مس و روی در خاک را به استفاده از کودهای

حیوانی در این منطقه نسبت دادند.

دتمرمان و همکاران (Detemmerman et al., 2003) با مطالعه بر روی غلظت فلزات سنگین در خاک‌های کشاورزی در شمال بلژیک، افزایش غلظت مس و روی در خاک را به مصرف کودهای حیوانی در منطقه نسبت دادند.

کورتز و همکاران (Cortes et al., 2005) به منظور ارزیابی تأثیرات کاربری‌های مختلف زمین بر روی غلظت فلزات سنگین در خاک‌های شهری سویل (اسپانیا) آزمایش استخراج ترتیبی BCR را انجام دادند. نتایج این مطالعه نشان می‌دهد غلظت مس، سرب و روی دسترس‌پذیر در خاک باغ‌ها و پارک‌ها نسبت به سایر کاربری‌ها بالاتر بوده و علت آن به اصلاح این خاک‌ها توسط مواد آلی نسبت داده شده است.

میسو و همکاران (Mico et al., 2006) به منظور شناسایی منابع فلزات سنگین در خاک‌های کشاورزی در آلیکانته اسپانیا از آنالیزهای آماری چند متغیره استفاده کردند و به این نتیجه رسیدند که غلظت بالای مس به دلیل کاربرد گسترده اسپری‌های قارچ‌کش و غلظت بالای کادمیم و سرب به علت کاربرد دراز مدت کودهای شیمیایی در منطقه می‌باشد.

فرانکو و همکاران (Franco et al., 2006) با مطالعه اثرات کاربرد کود حیوانی در چراگاه‌های شمال غرب اسپانیا در یک دوره ۱۰۰ ساله با استفاده از تحلیل شاخص ارزیابی خطر زیست‌محیطی به این نتیجه رسیدند که مصرف کودهای حیوانی در طولانی مدت باعث تجمع کادمیم، مس، نیکل، سرب و روی در خاک می‌شود.

ژائو و همکاران (Zhao et al., 2006) با اندازه‌گیری غلظت فلزات سنگین در خاک‌های سطحی در ژاپن دریافتند که غلظت بالای مس و روی ناشی از کاربرد درازمدت کمپوست در منطقه است.

هوانگ و همکاران (Huang et al., 2007) در پژوهشی به ارزیابی غلظت فلزات سنگین در خاک‌های کشاورزی منطقه یانگ‌زون (جنوب چین) پرداختند. این مطالعه نشان می‌دهد که کادمیم و جیوه در لایه‌های سطحی خاک غنی‌شدگی قابل توجهی دارند و با افزایش عمق نیم‌رخ خاک، غلظت آنها

کاهش می‌یابد و علت آن به توسعه فعالیت‌های کشاورزی در این منطقه نسبت داده شده است. چنگ و همکاران (Cheng et al., 2007) با تهیه نقشه‌های کیفیت خاک‌های زیر کشت محصولات مختلف با استفاده از GIS در چین، به این نتیجه رسیدند که غلظت بالای فلزات سنگین به ویژه کادمیم در خاک مزارع برنج به علت استفاده زیاد از آفت‌کش‌ها و سموم در این مزارع است. پریس و همکاران (Peris et al., 2008) با مطالعه غلظت فلزات سنگین در خاک‌های کشاورزی در استان کاستلون در اسپانیا و کاربرد روش‌های آماری چند متغیره (آنالیز خوشه‌ای و تحلیل مؤلفه اصلی) دریافتند که غلظت بالای کادمیم و مس در خاک این منطقه ناشی از استفاده دراز مدت از کودهای شیمیایی است. در تحقیقی که توسط گلیا و همکاران (Golia et al., 2008) بر روی غلظت کل و غلظت دسترس‌پذیر فلزات سنگین در خاک‌های کشاورزی مرکز یونان و با محاسبه ضریب غنی‌شدگی انجام شد، غلظت بالای کادمیم دسترس‌پذیر در منطقه به استفاده از کودهای شیمیایی نسبت داده شده است. یوان و همکاران (Yuan et al., 2008) با مطالعه غلظت جیوه در خاک سه منطقه کشاورزی در چین نشان دادند که استفاده از کودهای فسفاتی در مقایسه با سایر کودها، باعث تجمع عنصر جیوه در خاک می‌شود. لی و همکاران (Li et al., 2008) با مطالعه توزیع فلزات سنگین در خاک‌های کشاورزی در منطقه گوانگ‌زون (چین) نشان دادند که غلظت کادمیم، سرب، مس، جیوه و آرسنیک با افزایش عمق کاهش می‌یابد و این عناصر غنی‌شدگی قابل توجهی در افق سطحی دارند که علت آن روش‌های مدرن کشاورزی در منطقه می‌باشد. هوانگ و جین (Huang and Jin, 2008) با استفاده از محاسبه شاخص آلودگی منفرد و کلی عناصر روی، مس، کادمیم، کروم، جیوه و سرب در خاک‌های کشاورزی شمال چین نشان دادند که غلظت عناصر مورد نظر به ویژه مس، روی و کادمیم از استانداردهای کشور چین بالاتر است و منشأ آن‌ها به استفاده دراز مدت از کودهای حیوانی در این منطقه نسبت داده شده است.

لی و همکاران (Li et al., 2009) به منظور ارزیابی منابع فلزات سنگین در خاک‌های ساحلی دشت شانگا (چین) با استفاده از روش‌های آماری چند متغیره به این نتیجه رسیدند که منشأ مس، نیکل، سرب و کادمیم انسان‌زاد است. افزایش غلظت این عناصر ناشی از فعالیت‌های کشاورزی و کاربرد کودهای حیوانی در مزارع می‌باشد.

در تحقیقی که توسط آمایا و همکاران (Amaya et al., 2009) بر روی غلظت فلزات سنگین در خاک‌های مراتع شمال غرب اسپانیا و با استفاده از روش آنالیز تحلیل مؤلفه اصلی انجام شده، آلودگی مس و روی در خاک به استفاده مکرر از کودهای حیوانی جهت بارور کردن مراتع نسبت داده شده است.

مارکویچ و همکاران (Markovic et al., 2010) در پژوهشی به ارزیابی غلظت فلزات سنگین و حشره‌کش‌ها در خاک‌های کشاورزی بلغراد (صربستان) پرداختند و غلظت بالای فلزات و همچنین ترکیبات آلی باقیمانده در خاک و اندام‌های گیاهی را به استفاده غیراصولی از حشره‌کش‌ها و علف‌کش‌ها نسبت دادند.

لیم و همکاران (Limei et al., 2010) با مطالعه بر روی آلودگی خاک‌های کشاورزی در دشت دانگیون چین و محاسبه ضریب آلودگی کل، افزایش قابل توجه غلظت کادمیم در شرق این دشت را به مصرف کودهای شیمیایی و آفت‌کش‌ها در این منطقه نسبت دادند.

مطالعه عطافر و همکاران (Atafar et al., 2010) بر روی غلظت آرسنیک، کادمیم و جیوه در خاک مزارع گندم در غرب کرمانشاه در طول دو دوره قبل از کوددهی و بعد از برداشت محصول نشان می‌دهد که غلظت این عناصر در خاک، پس از برداشت محصول بسیار بالا است. این مطالعه نشان می‌دهد که این عناصر از کودهای فسفاتی و نیتروژن‌دار در منطقه منشأ گرفته‌اند.

امواما و همکاران (Omwoma et al., 2010) با بررسی غلظت فلزات سنگین در خاک‌های سطحی مزارع نیشکر و ترکیب کودهای شیمیایی در غرب کنیا، نشان دادند که غلظت فلزات سمی در کودهای مصرفی (کودهای فسفاتی و نیتروژن‌دار) در منطقه بالاست و آلودگی خاک مزارع ناشی از مصرف این

کودها است.

مطالعه زایونگ و همکاران (Xiong et al., 2010) نشان می‌دهد که استفاده از کودهای حیوانی در جنوب چین، غلظت بسیار بالایی از مس را به خاک اضافه نموده است.

چراغی و همکاران (Cheraghi et al., 2012) با مطالعه بر روی غلظت کل فلزات سنگین در خاک‌های زیر کشت سیب‌زمینی، چغندر قند و خیار در استان همدان و با محاسبه شاخص آلودگی برای هر عنصر، نشان دادند که غلظت کادمیم در خاک‌های مزارع سیب‌زمینی بسیار بالا است و علت آن به استفاده دراز مدت از کودهای فسفاتی در این مزارع نسبت داده شده است.

هوگو و همکاران (Hugo et al., 2012) در مطالعه خود غلظت فلزات سنگین در انواع مختلف کودهای شیمیایی و آفت‌کش‌های مصرفی در مزارع جنوب برزیل را مورد بررسی قرار دادند. این مطالعه نشان می‌دهد که کودهای شیمیایی، منبع اصلی آرسنیک، کادمیم، مس، جیوه، سرب، روی، نیکل و کبالت در خاک هستند و آفت‌کش‌ها به طور مستقیم در ساقه گیاهان تجمع پیدا می‌کنند.

وو و همکاران (Wu et al., 2012) با بررسی غلظت کادمیم در خاک‌های کشاورزی شمال شرق و جنوب چین در یک دوره طولانی، دریافتند که کاربرد کود حیوانی در مقایسه با کود شیمیایی، باعث تجمع بیشتر کادمیم در خاک می‌شود و غلظت کادمیم دسترس‌پذیر نیز به شدت افزایش می‌یابد.

با توجه به مطالعات صورت گرفته می‌توان نتیجه گرفت که مصرف طولانی مدت و بی‌رویه انواع کودها، سموم و آفت‌کش‌ها موجب تمرکز فلزات سنگین در خاک‌های کشاورزی می‌شوند. کودهای حیوانی و سموم پتانسیل بالایی برای انتشار مس و روی به خاک‌ها دارند، در حالی که کادمیم، سرب و جیوه آلاینده‌های اصلی ناشی از کاربرد غیراصولی انواع کودهای شیمیایی می‌باشند.

۲-۴- پارامترهای مؤثر در تحرک فلزات سنگین در خاک

فرآیندهای فیزیکوشیمیایی که در محیط خاک رخ می‌دهد (فرسایش خاک، آبشویی، جذب توسط گیاهان و تبخیر) عوامل اصلی انتقال فلزات سنگین در این محیط هستند (Alloway, 1995). فلزات

سنگین به تجزیه شیمیایی حساس نیستند اما شرایط شیمیایی حاکم در خاک، مهم‌ترین عامل ثانویه تحرک و انتقال فلزات سنگین انسان‌زاد و زمین‌زاد می‌باشد (Omwoma et al., 2010). به طور کلی رفتار ژئوشیمیایی عناصر و توزیع آن‌ها بین اجزاء مختلف خاک متفاوت بوده و تحت تأثیر ویژگی‌های خاک (شامل pH، بافت، میزان ماده آلی، اکسیدها و هیدروکسیدها) قرار می‌گیرد. برای تعیین شدت آلودگی خاک، آگاهی از این عوامل حائز اهمیت است، چرا که سمیت و تحرک این آلاینده‌ها به شدت به فرم‌های شیمیایی و وضعیت پیوند آن‌ها بستگی دارد و فرم‌های شیمیایی نیز تابع این خواص است (Alloway, 1995). از این رو مطالعه خواص خاک و تأثیر آن بر توزیع فلزات سنگین ضروری است.

فولر (Fuller, 1977) در پژوهشی ارتباط بین pH و تحرک فلزات سنگین در خاک را مورد مطالعه قرار داد. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که در خاک‌های با pH اسیدی (۴/۲-۶/۶) عناصر کادمیم، روی و نیکل به شدت متحرک هستند، درحالی که کروم و مس به ترتیب دارای تحرک متوسط و پایین می‌باشند. در خاک‌های با pH قلیایی تا خنثی (۶/۷-۷/۸) کروم به شدت متحرک است، عناصر روی و کادمیم دارای تحرک متوسط هستند و نیکل تقریباً بدون تحرک می‌باشد.

گومز و همکاران (Gomes et al., 2001) با مطالعه توزیع فلزات سنگین در خاک‌های کشاورزی برزیل نشان دادند که pH و ظرفیت تبادل کاتیونی، جذب کروم، کادمیم، نیکل و سرب را در خاک کنترل می‌کنند، درحالی که درصد ماده آلی و رس جذب مس را در خاک تحت تأثیر قرار می‌دهند.

کابالا و ساین (Kabala and Singh, 2001) با بررسی تحرک مس، سرب و روی در نیمرخ خاک نشان دادند که بین تحرک فلزات و درصد رس خاک همبستگی منفی وجود دارد.

آیدینالپ و مارینوا (Aydinalp and Marinova, 2003) با مطالعه توزیع فلزات سنگین در خاک‌های کشاورزی ترکیه اظهار داشتند که توزیع مس و روی در خاک با میزان ماده آلی آن مرتبط است.

میسو و همکاران (Mico et al., 2006) در مطالعه خود بر روی منابع فلزات سنگین در خاک‌های کشاورزی آلیکانته (اسپانیا) با استفاده از روش آماری ماتریس همبستگی نشان دادند که همبستگی قابل توجهی بین فلزات لیتوژنیک و خصوصیات خاک (ماده آلی، میزان رس و کربنات‌ها) وجود دارد

درحالی که فلزات انسان‌زاد همبستگی ضعیفی را با خصوصیات خاک نشان داده‌اند که علت آن، باقی ماندن این فلزات در اشکال دسترس‌پذیر در این خاک‌ها می‌باشد.

یائو و همکاران (Yao et al., 2007) با مطالعه بر روی اثرات کاربرد مداوم کود حیوانی در مزارع چین نشان دادند که پس از دوره‌های متوالی کشت، غلظت کل نمک‌های محلول (عمدتاً سولفات، کلرید سدیم و کلرید پتاسیم) در خاک افزایش و pH خاک کاهش می‌یابد. این محققین شوری بالا و pH پایین خاک را به نرخ بالای مصرف کودهای حیوانی در این منطقه نسبت دادند. همچنین این شرایط تحرک فلزات سنگین در خاک را تسهیل می‌کند.

اموما و همکاران (Omwama et al., 2010) در پژوهشی اثرات کاربرد کمپوست روی شیمی خاک و تحرک فلزات سنگین در خاک سطحی مزارع نیشکر غرب کنیا را مطالعه نمودند. نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که pH خاک‌های کوددهی شده کاهش قابل توجهی داشته و باعث افزایش تحرک و انحلال‌پذیری فلزات می‌شود.

عطاغر و همکاران (Atafar et al., 2010) با بررسی غلظت فلزات سنگین و خواص فیزیکوشیمیایی خاک در مزارع ماهی‌دشت کرمانشاه اظهار داشتند که بافت سنگین و خیلی سنگین خاک در این منطقه، ظرفیت بالایی برای نگهداشت مواد معدنی و فلزات سنگین دارد.

فکری و کاوه (Fekri and Kaveh, 2011) در مطالعه‌ای، تأثیرات کمپوست زباله شهری روی خواص خاک و دسترس‌پذیری فلزات سنگین را در مقیاس آزمایشگاهی مورد بررسی قرار دادند. نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که pH خاک‌های اصلاح شده در مقایسه با خاک شاهد کاهش قابل توجهی داشته که علت آن تجزیه ماده آلی اضافه شده به خاک به وسیله جانداران و آزاد شدن CO₂ می‌باشد.

کرزیستف و همکاران (Krzysztof et al., 2012) با مطالعه تأثیر خواص فیزیکوشیمیایی خاک بر روی تحرک فلزات اظهار داشتند که خاک‌های با درصد بالای رس و ماده آلی قابلیت بالایی برای نگهداری عناصر فلزی دارند.

بر اساس مطالعات صورت گرفته خواص فیزیکوشیمیایی خاک شامل pH، درصد ماده آلی و بافت نقش

مهمی در تحرک و زیست‌دسترس‌پذیری عناصر در خاک دارند. در pHهای اسیدی تحرک فلزات سنگین در خاک افزایش می‌یابد، در حالی که درصد بالای ماده آلی و رس باعث تجمع عناصر در خاک می‌شود.

۲-۵- آلودگی منابع آب زیرزمینی به فلزات سنگین در اثر کاربرد کودها و آفت‌کش‌ها

کودها و آفت‌کش‌ها از جمله مهم‌ترین منابع آلاینده آب‌های زیرزمینی به شمار می‌روند. فلزات موجود در ترکیب کودها به طور مستقیم و یا از طریق آبشویی به منابع آب می‌رسند و در آن تجمع می‌یابند. مطالعه اسریکانت و همکاران (Srikant et al., 1994) نشان می‌دهد که کاربرد طولانی مدت کودهای سوپرفسفاتی در حیدرآباد (هند) غلظت بالایی از کادمیم را به منابع آب زیرزمینی اضافه نموده است. واسیلوس و همکاران (Vassilios et al., 1997) با مطالعه منابع آلودگی آب زیرزمینی در فلوریدا و کاربرد روش مدلسازی بر پایه GIS، استفاده از کودها به ویژه کمپوست و لجن فاضلاب را مهم‌ترین منبع آلودگی غیر نقطه‌ای آب زیرزمینی در منطقه بیان نمودند.

در پژوهشی که توسط ناش و همکاران (Nash et al., 2003) بر روی غلظت فسفر و فلزات سنگین در منابع آب زیرزمینی ویکتوریا انجام شد، همبستگی بالای بین کادمیم و استرانسیم با فسفر به نوع کودهای فسفاتی مصرفی در این منطقه نسبت داده شد. همچنین افزودن کود به مزارع، باعث افزایش تحرک فلزات سنگین به ویژه کادمیم و استرانسیم و ورود آن‌ها به منابع آب شده است.

کریشنا و همکاران (Krishna et al., 2009) با ارزیابی آلودگی فلزات سنگین با استفاده از روش‌های آماری چند متغیره در آب زیرزمینی دشت مداک (هند) اظهار داشتند که غلظت بالای فلزات سنگین به ویژه بور، نیکل و منگنز به دلیل فعالیت‌های کشاورزی در منطقه می‌باشد.

کسکین و همکاران (Keskin et al., 2010) به منظور شناسایی منابع فلزات سنگین در آب زیرزمینی دشت کربوک ترکیه اظهار داشتند که غلظت بالای فلزات سنگین به ویژه مس، روی، بور، آهن و سرب به دلیل فعالیت‌های گسترده کشاورزی در منطقه و استفاده از کودها و حشره‌کش‌ها می‌باشد.

لی و همکاران (Liu et al., 2010) با مطالعه بر روی غلظت فلزات سنگین منابع آب زیرزمینی در چین بیان داشتند که فعالیت‌های کشاورزی باعث افزایش غلظت آرسنیک، سرب و کادمیم در چاه‌های کم عمق شده است.

چامپیدی و همکاران (Champidi et al., 2011) با بررسی کیفیت آب زیرزمینی در شرق آتیکا، غلظت بالای روی، کادمیم، منگنز، سرب، نیکل، مس و کروم را به حضور کانی‌های سولفیدی و گسترش فعالیت‌های کشاورزی در منطقه نسبت دادند.

زوملوت و همکاران (Zumlot et al., 2013) در پژوهشی به ارزیابی آلودگی فلزات سنگین در منابع آب زیرزمینی شمال غرب عربستان سعودی پرداختند و غلظت بالای آرسنیک در این منابع را به استفاده از سموم و آفت‌کش‌ها در زمین‌های کشاورزی نسبت دادند.

وانساسولوک و همکاران (Wongsasuluk et al., 2013) با مطالعه آلودگی فلزات سنگین در منابع آب زیرزمینی تایلند نشان دادند که شاخص خطر فلزات سنگین برای چاه‌های واقع در مزارع با تراکم بالای کشاورزی بسیار بالا است.

بر طبق مطالعات صورت گرفته می‌توان نتیجه گرفت که کاربرد بیش از حد و بدون برنامه انواع کودها، سموم و آفت‌کش‌ها باعث تجمع فلزات سنگین به ویژه کادمیم، مس، روی، آرسنیک، سرب و کروم در منابع آب زیرزمینی می‌شود. این فلزات عمدتاً از طریق آبشویی از خاک به منابع آب راه می‌یابند.

۲-۶- آلودگی منابع آب زیرزمینی به نیترات در اثر کاربرد کودها

نیترژن یک عنصر ضروری برای رشد گیاهان است. استفاده از کودهای نیترژن‌دار بازده محصولات کشاورزی را افزایش می‌دهد، با این حال مصرف بی‌رویه این کودها موجب افزایش تلفات نیترژن از سیستم‌های کشاورزی می‌شود (Eickhout et al., 2006). نیترات بسیار محلول است و قابل استفاده‌ترین شکل نیترژن برای گیاهان می‌باشد. بازیافت کودهای نیترژن‌دار در تولید محصولات کشاورزی ۵۰٪ است و مازاد آن ممکن است از طریق مسیرهای مختلف در خاک تجمع یابد و یا به

هوا، آب‌های سطحی و زیرزمینی انتقال یابد (Krapnik et al., 2004). نیترات گسترده‌ترین آلاینده در آب‌های زیرزمینی است و مهم‌ترین منبع آن مصرف غیراصولی کودهای شیمیایی و حیوانی می‌باشد (Goulding, 2000). گسترش فعالیت‌های کشاورزی در ۳۰ سال گذشته در ایران و جهان آبشویی نیترات به آب‌های زیرزمینی را افزایش داده است (Jalali, 2005).

در تحقیقی که توسط آلماسری و کالاراجی (Almasri and Kaluarachchi, 2004) بر روی غلظت نیترات در منابع آب زیرزمینی شمال غرب آمریکا انجام شده، آلودگی نیترات در این منابع به استفاده از کودهای شیمیایی نسبت داده شده است.

جلالی (jalali, 2006) منشأ نیترات در منابع آب زیرزمینی دشت الوند (همدان) را به استفاده زیاد از کودهای نیتروژن دار و آبشویی نیترات از خاک به منابع آب نسبت داده است.

گالیندو و همکاران (Galindo et al., 2006) به منظور شناسایی منابع آلاینده‌های غیرآلی در منابع آب زیرزمینی شمال شرق آرژانتین اظهار داشتند که غلظت بالای نیترات به دلیل فعالیت‌های گسترده کشاورزی در منطقه می‌باشد.

جلالی (jalali, 2009) با مطالعه بر روی خصوصیات ژئوشیمیایی آب زیرزمینی در دشت رزن (همدان) بیان داشت که فعالیت‌های کشاورزی و استفاده ۲ تا ۳ برابر مقدار توصیه شده کودهای شیمیایی و آلی باعث افزایش غلظت نیترات و فسفات در آب زیرزمینی شده است.

آنایا و آلماسری (Anayah and Almasri, 2009) در مطالعه‌ای غلظت نیترات در آب زیرزمینی غرب فلسطین را مورد مطالعه قرار داده‌اند. نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که فعالیت‌های گسترده کشاورزی و سیستم فاضلاب نامناسب منطقه منشأ اصلی نیترات در منابع آب است.

خورانا و آلاخ (Khurana and Aulakh, 2010) منشأ نیترات و فسفات در منابع آب زیرزمینی شمال غرب هند را به آبشویی این آلاینده‌ها از مزارع و تغذیه آبخوان به وسیله آب برگشتی کشاورزی نسبت دادند.

کسکین (Keskin, 2010) در پژوهشی آلودگی منابع آب زیرزمینی دشت کربوک (ترکیه) را مورد

بررسی قرارداد. این مطالعه نشان می‌دهد که منشأ نیترات در این منابع گسترش فعالیت‌های کشاورزی و استفاده از کودها و آفت‌کش‌ها است.

چامپیدی و همکاران (Champidi et al., 2011) با بررسی کیفیت آب زیرزمینی در شرق آتیکا، غلظت بالای فسفات و نیترات را به توسعه فعالیت‌های کشاورزی در محدوده چاه‌ها نسبت دادند.

آدهیکاری و همکاران (Adhikary et al., 2011) با بررسی کیفیت منابع آب زیرزمینی دهلی (هند) با استفاده از روش‌های زمین آماری، غلظت بالای نیترات در این منابع را به فعالیت‌های کشاورزی و استفاده از کودهای نیتروژن‌دار در مزارع نسبت دادند.

در مطالعه‌ای که توسط جلالی (jalali, 2011) بر روی آلودگی منابع آب زیرزمینی توپسرکان (همدان) انجام شده، همبستگی بالای بین کلر و نیترات در آب به استفاده غیراصولی از کودهای شیمیایی و حیوانی در زمین‌های کشاورزی منطقه نسبت داده شده است.

در پژوهشی که توسط نصرتی و ایخات (Nosrati and Eeckhaut, 2012) بر روی کیفیت منابع آب زیرزمینی دشت هشتگرد و با استفاده از روش‌های آماری چند متغیره انجام شده، آلودگی نیترات در منابع آب زیرزمینی به استفاده بیش از مقدار توصیه شده آفت‌کش‌ها و کودهای شیمیایی در باغ‌ها و مزارع منطقه نسبت داده شده است.

بر طبق مطالعات صورت گرفته نیترات یکی از مهم‌ترین آلاینده‌های منابع آب زیرزمینی است که از فعالیت‌های کشاورزی منشأ می‌گیرد. به عبارتی مصرف انواع کودها به ویژه کودهای نیتروژن‌دار باعث آبسویی نیترات به منابع آب زیرزمینی می‌شود.

۲-۷- مطالعات انجام شده در منطقه

میرباقری و همکاران (۱۳۹۰) با نمونه‌برداری و آنالیز خاک‌های کشاورزی در مزارع سیب‌زمینی دشت مجن، غلظت فسفر در این خاک‌ها را مورد بررسی قرار داده‌اند. نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که غلظت فسفر در همه نمونه‌ها بسیار بالا می‌باشد و هیچ نیازی به مصرف این عنصر به صورت کود وجود

ندارد. پژوهشگران مصرف بیش از نیاز کودهای مرغی و سوپرفسفاتی در این منطقه را دلیل تجمع فسفر در خاک بیان نمودند.

قناعتیان (۱۳۹۱) در پژوهشی به منظور ارزیابی کیفیت آب زیرزمینی دشت مجن، از ۱۷ حلقه چاه کشاورزی منطقه نمونه برداری کرده و پارامترهای EC، pH، دما، غلظت کاتیون‌ها و آنیون‌های اصلی، نیتрат و فسفات را اندازه‌گیری نموده‌اند. بر اساس نتایج به دست آمده تیپ غالب آب در این منطقه بی‌کربنات کلسیم است. همچنین غلظت فسفات و نیترات در چاه‌های کم عمق بالا بوده که بیانگر منشأ انسان‌زاد این آلاینده‌ها در آب زیرزمینی مجن می‌باشد. پژوهشگران فعالیت‌های وسیع کشاورزی در منطقه را عامل افزایش غلظت نیترات و فسفات در آبخوان مجن بیان نمودند.

فصل سوم

مواد و روش‌ها

۳-۱- مقدمه

در این پژوهش، به منظور ارزیابی تغییرات غلظت فلزات سنگین در خاک مزارع و باغ‌ها و همچنین آب زیرزمینی دشت مجن پس از انجام مطالعات پایه و بررسی نقشه‌های موجود، بررسی واحدهای سنگی، مطالعه تصاویر ماهواره‌ای محدوده مورد مطالعه و نیز مطالعات میدانی، نمونه‌برداری در تیر ماه سال ۱۳۹۲ انجام شد. پس از آماده‌سازی نمونه‌ها، مهم‌ترین خواص کیفی خاک شامل pH، بافت، درصد ماده آلی، مقدار کربنات و همچنین غلظت کل فلزات سنگین تعیین شد. در نمونه‌های آب نیز EC، pH، غلظت نیترات، فسفات و فلزات سنگین اندازه‌گیری گردید. در این فصل نحوه نمونه‌برداری، چگونگی انجام آزمایش‌ها و روش‌های مورد استفاده در تحلیل داده‌ها (شاخص‌های ژئوشیمیایی و روش‌های آماری) بیان می‌شود.

۳-۲- نمونه‌برداری و آماده‌سازی نمونه‌های خاک

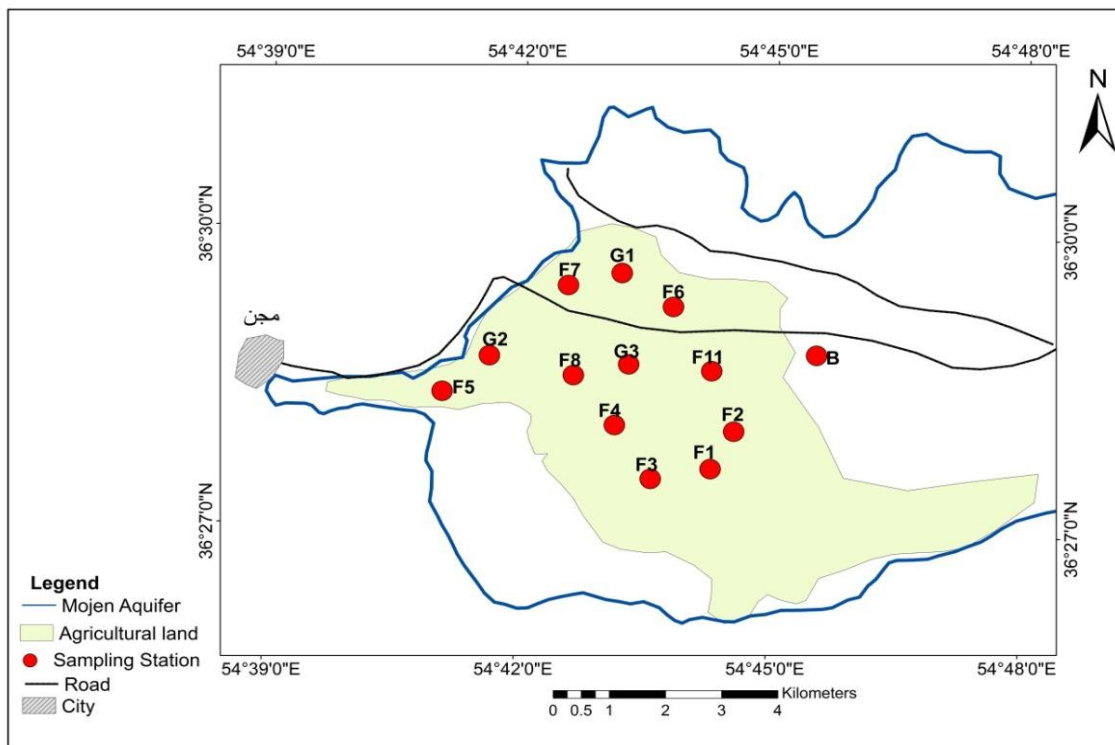
در هر ایستگاه نمونه‌برداری، یک نمونه خاک سطحی از عمق ۰ تا ۲۰ سانتی‌متر برداشت شد. هر نمونه خاک شامل پنج زیر نمونه بوده که از چهار رأس و مرکز یک مربع فرضی برداشت و مخلوط شده تا یک نمونه مرکب تهیه شود. همچنین جهت بررسی تغییرات غلظت عناصر با عمق، در یک ایستگاه سه نمونه خاک در عمق‌های ۰ تا ۲۰، ۲۰ تا ۴۰ و ۴۰ تا ۶۰ سانتی‌متر برداشت گردید. به منظور برداشت نمونه زمينه، در بخشی از منطقه با رخنمون سنگی مشابه اما بدون کاربری کشاورزی در ۱۰ نقطه از عمق ۱۰ تا ۳۰ سانتی‌متری خاک برداشت و مخلوط گردید. همه نمونه‌های برداشت شده در کیسه‌های پلی‌اتیلن جمع‌آوری شده و کدگذاری شدند. در مجموع ۱۴ نمونه خاک از مزارع سیب‌زمینی، گندم و باغ‌های میوه به صورت سیستماتیک و ۱ نمونه خاک کشت نشده به عنوان نمونه زمينه جمع‌آوری شد. موقعیت هر ایستگاه توسط دستگاه GPS ثبت گردید. در جدول (۳-۱) و شکل (۳-۱) موقعیت جغرافیایی و مکانی ایستگاه‌های نمونه برداری خاک آورده شده است.

پس از انتقال نمونه‌های برداشت شده به آزمایشگاه، نمونه‌ها در دمای آزمایشگاه خشک شده و پس از

خارج کردن سنگریزه‌ها، ضایعات گیاهی و فضولات، از الک ۱۰ مش (کوچکتر از ۲۰۰۰ میکرومتر) عبور داده شدند.

جدول ۳-۱- موقعیت و توضیحات ایستگاه‌های نمونه‌برداری خاک

توضیحات	عرض جغرافیایی	طول جغرافیایی	شماره نمونه
خاک باغ میوه	۳۶° ۲۹' ۳۵" N	۵۴° ۴۳' ۱۱" E	G1
خاک باغ میوه	۳۶° ۲۸' ۴۴" N	۵۴° ۴۱' ۳۸" E	G2
خاک باغ میوه	۳۶° ۲۸' ۵۰" N	۵۴° ۴۳' ۱۶" E	G3
خاک کشت نشده	۳۶° ۲۸' ۴۸" N	۵۴° ۴۵' ۳۲" E	B
خاک مزارع سیب‌زمینی	۳۶° ۲۷' ۳۸" N	۵۴° ۴۴' ۱۸" E	F1
خاک مزارع سیب‌زمینی	۳۶° ۲۸' ۰۱" N	۵۴° ۴۴' ۳۴" E	F2
خاک مزارع گندم	۳۶° ۲۷' ۳۲" N	۵۴° ۴۳' ۳۴" E	F3
خاک مزارع سیب‌زمینی	۳۶° ۲۸' ۰۴" N	۵۴° ۴۳' ۰۹" E	F4
خاک مزارع سیب‌زمینی	۳۶° ۲۸' ۲۱" N	۵۴° ۴۱' ۰۵" E	F5
خاک مزارع گندم	۳۶° ۲۹' ۰۸" N	۵۴° ۴۳' ۵۰" E	F6
خاک مزارع گندم	۳۶° ۲۹' ۲۴" N	۵۴° ۴۲' ۲۵" E	F7
خاک مزارع سیب زمینی	۳۶° ۲۸' ۳۳" N	۵۴° ۴۲' ۳۸" E	F8
خاک مزارع سیب زمینی	۳۶° ۲۸' ۳۳" N	۵۴° ۴۲' ۳۸" E	F9
خاک مزارع سیب زمینی	۳۶° ۲۸' ۳۳" N	۵۴° ۴۲' ۳۸" E <td F10	
خاک مزارع سیب‌زمینی	۳۶° ۲۸' ۳۷" N	۵۴° ۴۴' ۱۷" E	F11



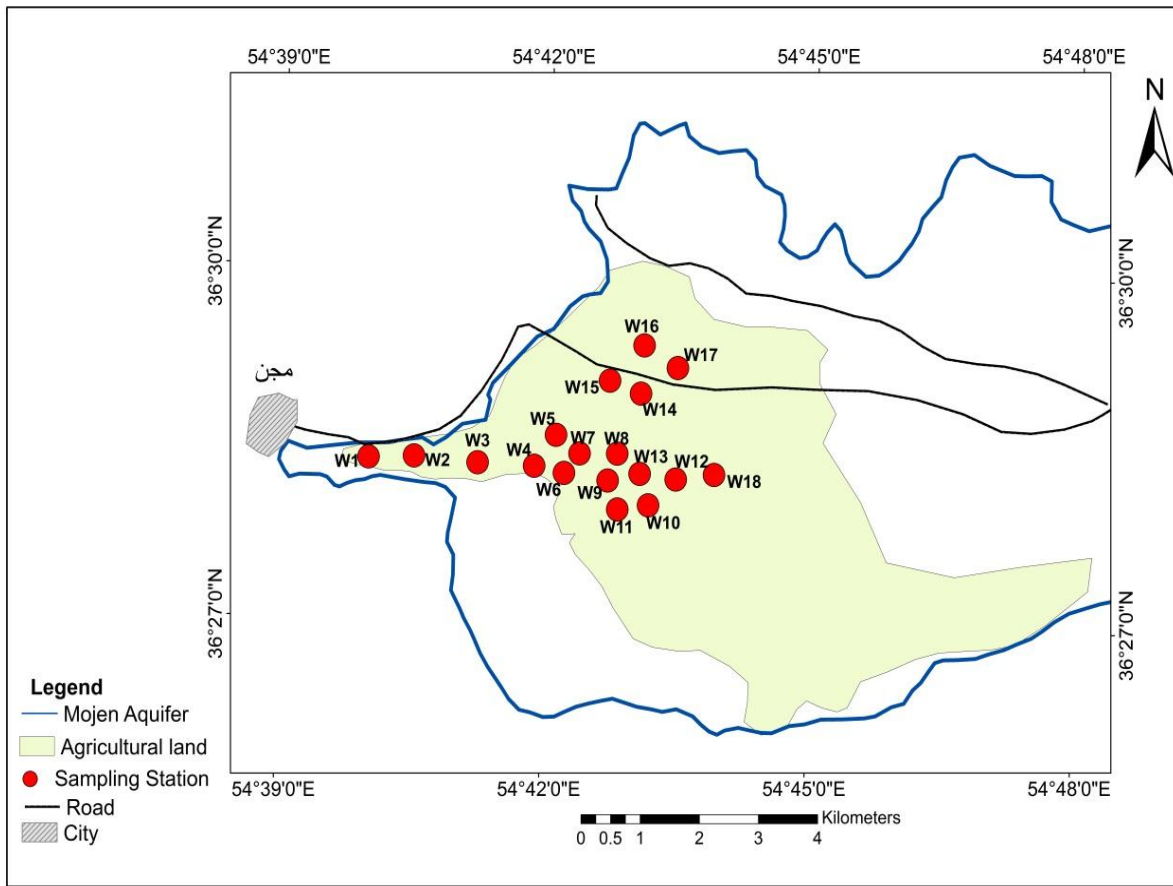
شکل ۳-۱- موقعیت ایستگاه‌های نمونه‌برداری خاک

۳-۳- نمونه‌برداری و آماده‌سازی نمونه‌های آب

نمونه‌های آب زیرزمینی از ۱۸ حلقه چاه کشاورزی موجود در منطقه برداشت شد. برای نمونه‌برداری از بطری‌های پلاستیکی ۰/۵ لیتری استفاده شد. پس از شستشو با آب چاه در محل، دو نمونه آب (یک نمونه برای اندازه‌گیری غلظت فلزات سنگین و یک نمونه برای اندازه‌گیری غلظت نیترات و فسفات) در هر ایستگاه برداشت شد. پارامترهای هدایت الکتریکی (EC) و pH در محل نمونه‌برداری اندازه‌گیری شد. هدایت الکتریکی با استفاده از دستگاه EC متر مدل YK-2001 CT با دقت ۰/۰۰۱ میکروزیمنس بر سانتی‌متر اندازه‌گیری شد. pH نمونه‌ها نیز با استفاده از دستگاه pH متر مدل YK-2001 CT با دقت ۰/۰۰۱ تعیین شد. موقعیت جغرافیایی و مکانی چاه‌های نمونه‌برداری در جدول (۳-۳) و شکل (۲-۳) آورده شده است.

جدول ۳-۲- موقعیت چاه‌های نمونه‌برداری آب

شماره نمونه	نام چاه	طول جغرافیایی	عرض جغرافیایی
W1	چله برج	۵۴° ۳۹' ۱۹" E	۳۶° ۲۸' ۲۶" N
W2	کوره	۵۴° ۴۰' ۳۱" E	۳۶° ۲۸' ۲۳" N
W3	خرابیان	۵۴° ۴۱' ۱۴" E	۳۶° ۲۸' ۲۰" N
W4	حاج آقا موسی	۵۴° ۴۱' ۵۳" E	۳۶° ۲۸' ۱۹" N
W5	باغ زندان	۵۴° ۴۲' ۰۷" E	۳۶° ۲۸' ۳۵" N
W6	صداقت ۲	۵۴° ۴۲' ۱۳" E	۳۶° ۲۸' ۱۶" N
W7	فیض	۵۴° ۴۲' ۲۳" E	۳۶° ۲۸' ۲۶" N
W8	بابایی	۵۴° ۴۲' ۴۹" E	۳۶° ۲۸' ۲۶" N
W9	صداقت ۱	۵۴° ۴۲' ۴۳" E	۳۶° ۲۸' ۱۳" N
W10	عبدالله‌خان	۵۴° ۴۳' ۱۰" E	۳۶° ۲۸' ۰۰" N
W11	علی‌محمدی	۵۴° ۴۲' ۵۰" E	۳۶° ۲۷' ۵۸" N
W12	حبیب‌مالک	۵۴° ۴۳' ۲۹" E	۳۶° ۲۸' ۱۴" N
W13	وحدت	۵۴° ۴۳' ۰۴" E	۳۶° ۲۸' ۱۶" N
W14	شهید گل‌علی	۵۴° ۴۳' ۰۴" E	۳۶° ۲۸' ۵۴" N
W15	حافظ	۵۴° ۴۲' ۴۳" E	۳۶° ۲۹' ۰۴" N
W16	قرائی	۵۴° ۴۳' ۰۶" E	۳۶° ۲۹' ۲۲" N
W17	رعیت	۵۴° ۴۳' ۲۹" E	۳۶° ۲۹' ۱۱" N
W18	شهرداری	۵۴° ۴۳' ۵۵" E	۳۶° ۲۸' ۱۷" N



شکل ۳-۲- موقعیت چاه‌های نمونه‌برداری آب

۳-۴- اندازه‌گیری خواص فیزیکوشیمیایی نمونه‌های خاک

در این پژوهش مهم‌ترین خواص فیزیکوشیمیایی خاک شامل دانه‌بندی و بافت، pH، درصد کربنات و درصد ماده آلی با استفاده از روش‌های استاندارد در آزمایشگاه آب‌شناسی و زیست‌محیطی دانشکده علوم زمین دانشگاه صنعتی شاهرود اندازه‌گیری شد.

۳-۴-۱- دانه‌بندی و بافت

بافت خاک، مقدار نسبی ماسه، سیلت و رس نمونه‌های خاک را نشان می‌دهد. برای تعیین بافت نمونه‌های خاک، از روش الک کردن و هیدرومتری استفاده شد. بر این اساس، وزن مشخصی از هر نمونه با سری الک‌های ۱۸، ۳۵، ۶۰، ۱۲۰ و ۲۳۰ مش به وسیله دستگاه شیکر به مدت ۱۵ تا ۲۰ دقیقه الک شده و درصد وزنی ذرات باقی‌مانده روی هر الک تعیین گردید. به این ترتیب انواع ذرات

ماسه‌ای (خیلی درشت، درشت، متوسط، ریز و خیلی ریز) جدا و وزن هر یک نیز تعیین گردید. برای تعیین اجزای ریز خاک (رس، سیلت و ماسه خیلی دانه ریز) از روش هیدرومتری استفاده شد. در این روش حدود ۳۰ تا ۵۰ گرم از هر نمونه با قطر کوچکتر از ۶۳ میکرون (ذرات جمع شده در ظرف زیرین الک‌ها) وزن شده و در بشر ۲۵۰ میلی‌لیتری ریخته و به آن محلول استوکس (جداکننده ذرات به هم چسبیده خاک) اضافه شد. رایج‌ترین محلول استوکس، محلول ۴ درصد هگزامتافسفات سدیم می‌باشد. پس از ۱۲ ساعت، نمونه‌ها به وسیله شیکر مخلوط شده و به استوانه مدرج ۱۰۰۰ میلی‌لیتری منتقل شدند. پس از قرار دادن هیدرومتر درون استوانه، با آب مقطر به حجم رسانده شد. استوانه حاوی محلول به مدت یک دقیقه تکان داده شد تا نمونه کاملاً ترکیب گردد. سپس استوانه در جای ثابتی قرار داده شد. هیدرومتر را به آرامی و در مدت ۱۰ ثانیه وارد استوانه کرده و با گذشت ۴۰ ثانیه اولین قرائت انجام گردید. در این مدت ماسه ته‌نشین شده و آنچه در مخلوط باقی می‌ماند، سیلت و رس است. پس از گذشت ۱ ساعت قرائت دوم صورت گرفت، در طی این مدت سیلت ته‌نشین شده و آنچه در مخلوط باقی می‌ماند، رس است، بنابراین قرائت دوم نشانگر فراوانی ذرات رس است. پس از گذشت ۲ ساعت قرائت سوم صورت گرفت. پس از قرائت‌ها، تصحیحات دمایی و چگالی انجام می‌شود. درصد ذرات دارای قطر ماسه، سیلت و رس با استفاده از روابط زیر به دست می‌آید (فرقانی، ۱۳۸۸):

$$\%Sand = 100 - F_a/M \times 100 \quad (\text{رابطه ۱-۳})$$

$$\%Coarse\ silt = F_a - F_b/M \times 100 \quad (\text{رابطه ۲-۳})$$

$$\%Fine\ silt = F_b - F_c/M \times 100 \quad (\text{رابطه ۳-۳})$$

$$\%Clay = F_c/M \times 100 \quad (\text{رابطه ۴-۳})$$

در روابط بالا، M وزن نمونه بر حسب گرم می‌باشد. با اندازه‌گیری درصد رس، سیلت و ماسه و با استفاده از نرم افزار TAL for windows 4.2 بافت خاک بر اساس رده‌بندی استاندارد کشاورزی خاک آمریکا (USDA, 1999) تعیین گردید.

۳-۴-۲- اندازه‌گیری pH

pH نشان دهنده غلظت مؤثر یون H^+ است. pH نمونه‌های خاک از روش استاندارد سازمان حفاظت محیط‌زیست آمریکا (US EPA Test Method, 1998, Method 9045) و در مخلوط ۱ به ۱ آب-خاک تعیین شد. بر طبق این روش، ۲۰ گرم از خاک عبور داده شده از الک ۰/۵ میلی‌متر در بشر ۵۰ میلی‌لیتری ریخته شد و ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر به آن اضافه شد. سپس نمونه به مدت ۳۰ دقیقه روی همزن قرار داده و مخلوط گردید. پس از این مرحله نمونه به مدت یک ساعت در حالت ساکن قرار گرفت و بعد از شفاف و زلال شدن محلول، pH توسط pH متر کالیبره شده مدل YK-2001 CT تعیین شد.

۳-۴-۳- اندازه‌گیری میزان ماده آلی

درصد ماده آلی با استفاده از روش اکسایش مرطوب و به وسیله مخلوطی از پتاسیم دی‌کرومات و سولفوریک اسید تعیین شد (Chopin and Alloway, 2007). بر طبق این روش ۱ گرم خاک عبور داده شده از الک ۳۵ مش در ارلن ۵۰۰ میلی‌لیتری ریخته شد و ۱۰ میلی‌لیتر دی‌کرومات پتاسیم ۱ نرمال به آن اضافه گردید. سپس ۲۰ میلی‌لیتر اسید سولفوریک غلیظ به محلول اضافه شد. محلول به آرامی برای مدت یک دقیقه تکان داده شد و به مدت ۳۰ دقیقه به حالت سکون قرار گرفت. سپس ۲۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر به محلول افزوده و پس از سرد شدن، ۱۰ الی ۱۵ قطره معرف ارتوفنانتروپین به آن اضافه گردید و محلول حاصل با فروآمونیم سولفات ۰/۵ مولار تیترا شد. در این روش تیتراسیون تا زمانی که رنگ محلول به قرمز تغییر کند ادامه می‌یابد. تمام مراحل فوق برای نمونه تهی (نمونه فاقد خاک) تکرار گردید. درصد ماده آلی از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$OM\% = \frac{N \times (V_1 - V_2) \times 10 \times 0.003 \times 100}{V_1 \times W} \quad (\text{رابطه ۳-۵})$$

W: وزن خاک خشک شده در هوای آزاد

V_1 : حجم فروآمونیم سولفات مصرفی برای نمونه تهی (برحسب میلی‌لیتر)

V_2 : حجم فروآمونیوم سولفات مصرفی برای نمونه خاک (برحسب میلی‌لیتر)

N : نرمالیت فروآمونیوم سولفات

۳-۴-۴- اندازه‌گیری درصد کربنات کلسیم

کلسیت فراوان‌ترین و متحرک‌ترین گونه کربنات‌های کلسیم در خاک است که بر روی pH خاک و در نتیجه رفتار عناصر جزئی در خاک تأثیر می‌گذارد. به منظور اندازه‌گیری کربنات کلسیم از روش تیتراسیون برگشتی استفاده شد. در این روش، ۱ گرم خاک (اندازه ذرات در حدود ۰/۱۵ میلی‌متر) در یک ارلن ۲۵۰ میلی‌لیتری ریخته شد و سپس ۱۰ میلی‌لیتر هیدروکلریک اسید ۱ نرمال به آن اضافه گردید. نمونه کمی تکان داده شد و به مدت یک شب در محیط آزمایشگاه قرار گرفت. سپس ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر به آن اضافه گردید و پس از سرد شدن ۲ تا ۳ قطره معرف فنل‌فتالین به محلول هر ارلن اضافه شد. در نهایت نمونه توسط محلول هیدروکسید سدیم ۱ نرمال تیتراسیون تا رنگ صورتی ظاهر شود. با استفاده از حجم هیدروکسید سدیم مصرفی درصد کربنات از رابطه زیر محاسبه می‌شود (Jaiswal, 2004):

$$\%CaCO_3 = [(10 \times N_{HCl}) - (R \times N_{NaOH})] \times 0.05 \times \frac{100}{W_t} \quad (\text{رابطه ۳-۶})$$

N_{HCl} : نرمالیت هیدروکلریک اسید

N_{NaOH} : نرمالیت هیدروکسید سدیم

R : حجم هیدروکسید سدیم مصرف شده (برحسب میلی‌لیتر)

W_t : وزن خاک خشک مصرف شده (برحسب گرم)

۳-۵- تعیین غلظت کل عناصر در نمونه‌های خاک

غلظت کل^۱ عناصر در نمونه‌های خاک پس از هضم با تیزاب سلطانی (HCl: HNO₃, 3:1) توسط دستگاه ICP-MS آزمایشگاه شرکت زرآزما اندازه‌گیری شد. تیزاب سلطانی همه اجزا به جز

^۱. Total Concentration

سیلیکات‌ها را هضم می‌کند. بنابراین اجزای باقیمانده در روش هضم تیزاب سلطانی عمدتاً متصل به کانی‌های سیلیکاته هستند که به دلیل تحرک پایین و عدم دسترس‌پذیری زیستی، جزء اجزای کم اهمیت زیست‌محیطی محسوب می‌شوند (Ming and Lena, 2001).

۳-۶- اندازه‌گیری غلظت فلزات سنگین در نمونه‌های آب

نمونه‌ها پس از انتقال به آزمایشگاه با استفاده از کیف و کاغذ صافی فیلتر شدند. به منظور تثبیت نمونه‌ها جهت تعیین فلزات سنگین، نمونه‌های فیلتر شده توسط اسید نیتریک رقیق اسیدی شدند تا pH آن‌ها به کمتر از ۳ کاهش یابد. سپس نمونه‌ها برای تجزیه دستگاهی، به آزمایشگاه هیدروشیمی دانشگاه زنجان فرستاده شد و غلظت فلزات سنگین (کادمیم، مس، روی، سرب، آرسنیک، آهن، آلومینیم، کروم، نیکل و کبالت) در آب با استفاده از دستگاه ICP-OES تعیین گردید.

۳-۷- اندازه‌گیری غلظت نیترات و فسفات در نمونه‌های آب

آنیون‌های فسفات و نیترات مهم‌ترین اجزای غیرآلی آلاینده آب‌های زیرزمینی می‌باشند. نمونه‌های برداشت شده جهت تعیین غلظت این آلاینده‌ها به آزمایشگاه میکروشیمی دامغان فرستاده شد و با استفاده از روش اسپکتروفتومتری اندازه‌گیری شد.

۳-۸- ارزیابی کمی آلودگی نمونه‌های خاک

به منظور ارزیابی کمی شدت آلودگی خاک‌ها، از شاخص‌های ژئوشیمیایی مختلف مانند ضریب غنی‌شدگی^۲، ضریب زمین‌انباشت^۳، ضریب آلودگی^۴، درجه آلودگی^۵، شاخص بار آلودگی^۶ و شاخص

^۲. Enrichment Factor

^۳. Geo accumulation Index

^۴. Contamination Factor

^۵. Contamination Degree

^۶. Pollution load Index

خطر بالقوه زیست‌محیطی^۷ استفاده می‌شود (Krupadam et al., 2006).

۳-۸-۱- ضریب غنی‌شدگی

یکی از روش‌های مناسب برای تفکیک منشأ عناصر در خاک (طبیعی یا انسان‌زاد) محاسبه ضریب غنی‌شدگی است. این ضریب نشان‌دهنده میزان افزایش غلظت یک عنصر نسبت به غلظت طبیعی آن در پوسته، سنگ بستر یا خاک است (Bourennane et al., 2010) و توسط رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$EF = \frac{\frac{C_n(\text{sample})}{C_{ref}(\text{sample})}}{\frac{B_n(\text{background})}{B_{ref}(\text{background})}} \quad (\text{رابطه ۷-۳})$$

که در آن EF ضریب غنی‌شدگی، $C_n(\text{sample})$ غلظت عنصر مورد نظر در نمونه خاک، $C_{ref}(\text{sample})$ غلظت عنصر بهنجارکننده در نمونه خاک، $B_n(\text{background})$ غلظت عنصر مورد نظر در ماده زمینه و $B_{ref}(\text{background})$ غلظت عنصر بهنجارکننده در ماده زمینه است. عنصر بهنجارکننده، عنصری با توزیع نرمال است که تغییرات اندکی در محیط داشته و غلظت آن در اثر فعالیت‌های انسان‌زاد، تغییر زیادی نمی‌کند و تحرک شیمیایی و حلالیت آن نیز ناچیز است (Zoller et al., 1974). مهم‌ترین عناصر بهنجارکننده عبارتند از: آلومینیم، زیرکنیم، اسکاندیم، لیتیم، آهن و منگنز (Bourennane et al., 2010). ماده مرجع مورد استفاده برای محاسبه ضریب غنی‌شدگی می‌تواند ترکیب پوسته قاره‌ای، پوسته فوقانی و خاک غیرآلوده منطقه مورد مطالعه باشد. در این مطالعه برای بهنجار کردن عناصر مورد بررسی، از عنصر آلومینیم استفاده شد، زیرا بررسی توزیع داده‌ها توسط نرم‌افزار SPSS نشان داد که توزیع آلومینیم در نمونه‌های مورد مطالعه نرمال است. همچنین از ترکیب پوسته میانگین نیز به عنوان ماده مرجع استفاده گردید. در جدول (۳-۳) رده‌بندی ساترلند (Sutherland, 2000) برای توصیف درجه غنی‌شدگی ارائه شده است.

^۷. Potential ecological risk Index

جدول ۳-۳- رده‌بندی مقادیر ضریب غنی‌شدگی

شدت غنی‌شدگی	EF
فاقد غنی‌شدگی تا غنی‌شدگی اندک	$EF < 2$
غنی‌شدگی متوسط	$2 < EF < 5$
غنی‌شدگی قابل توجه	$5 < EF < 20$
غنی‌شدگی بسیار بالا	$20 < EF < 40$
غنی‌شدگی بی‌نهایت بالا	$EF > 40$

۳-۸-۲- ضریب زمین‌انباشت

جهت ارزیابی شدت آلودگی فلزی در محیط خاک از ضریب زمین‌انباشت استفاده می‌شود. این ضریب توسط رابطه زیر محاسبه می‌شود (Muller, 1969):

$$I_{geo} = \log_2 C_n / 1.5 \times B_n \quad (\text{رابطه ۳-۸})$$

که در آن، I_{geo} ضریب زمین‌انباشت، C_n غلظت عنصر مورد مطالعه در نمونه و B_n غلظت زمینه عنصر مورد مطالعه (ترکیب شیل میانگین) است. ضریب ۱/۵ برای تصحیح نوسانات طبیعی در آنالیز عناصر، تأثیرات ناچیز انسان‌زاد و تغییرات محلی در مقایسه با زمینه به کار می‌رود (Ji et al., 2008). بر اساس ضریب زمین‌انباشت، خاک‌ها به ۷ رده تقسیم می‌شوند (جدول ۳-۴).

جدول ۳-۴- رده‌بندی شاخص زمین‌انباشت (Muller, 1969)

شدت آلودگی	مقدار I_{geo}	درجه آلودگی
بدون آلودگی	$I_{geo} < 0$	۰
بدون آلودگی تا آلودگی متوسط	$0 < I_{geo} < 1$	۱
آلودگی متوسط	$1 < I_{geo} < 2$	۲
آلودگی متوسط تا شدید	$2 < I_{geo} < 3$	۳
آلودگی شدید	$3 < I_{geo} < 4$	۴
آلودگی شدید تا بی‌نهایت	$4 < I_{geo} < 5$	۵
آلودگی بی‌نهایت	$I_{geo} > 5$	۶

۳-۸-۳- ضریب آلودگی و درجه آلودگی

ضریب آلودگی یک شاخص تک عنصری است و برای بیان وضعیت آلودگی خاک نسبت به یک عنصر خاص استفاده می‌شود. این ضریب توسط رابطه زیر تعیین می‌شود (Hakanson, 1980):

$$C_f = \frac{C_0}{C_n} \quad (\text{رابطه ۳-۹})$$

در این فرمول C_f ضریب آلودگی، C_0 غلظت فلز در خاک مورد مطالعه و C_n غلظت فلز در ماده مرجع می‌باشد که در این مطالعه از ترکیب پوسته میانگین استفاده شد. جدول ۳-۵ رده‌بندی ضریب آلودگی هاکنسون را نشان می‌دهد.

جدول ۳-۵- رده‌بندی مقدار ضریب آلودگی (Hakanson, 1980)

مقدار C_f	ضریب آلودگی خاک
$C_f < 1$	ضریب آلودگی پایین
$1 \leq C_f < 3$	ضریب آلودگی متوسط
$3 \leq C_f < 6$	ضریب آلودگی قابل توجه
$C_f \geq 6$	ضریب آلودگی بسیار بالا

مجموع ضرایب آلودگی فلزات مورد مطالعه، درجه آلودگی زیست‌محیطی خاک را بیان می‌کند (Hakanson, 1980). رده‌بندی خاک بر مبنای درجه آلودگی در جدول ۳-۶ ارائه شده است.

جدول ۳-۶- رده بندی مقدار درجه آلودگی (Hakanson, 1980)

مقدار C_d	کیفیت خاک
$C_d < 8$	درجه آلودگی پایین
$8 \leq C_d < 16$	درجه آلودگی متوسط
$16 \leq C_d < 32$	درجه آلودگی قابل توجه
$C_d \geq 32$	درجه آلودگی بسیار بالا

۳-۸-۴- شاخص بار آلودگی

شاخص بار آلودگی برای ارزیابی اثرات آلودگی کل ناشی از فلزات مختلف محاسبه می‌شود و توسط رابطه زیر تعیین می‌شود (Angulo, 1996):

$$PLI = \sqrt[n]{CF_1 \times CF_2 \times CF_3 \times \dots \times CF_n} \quad (\text{رابطه ۳-۱۰})$$

در این رابطه PLI شاخص بار آلودگی و CF ضریب آلودگی عناصر مختلف است. اگر مقدار PLI کمتر از یک باشد، غلظت طبیعی و غیر آلوده را نشان می‌دهد و اگر این شاخص بزرگتر از یک باشد، نشان‌دهنده آلودگی فلزی است (Thomilson et al., 1980).

۳-۸-۵- شاخص خطر بالقوه زیست‌محیطی

شاخص خطر بالقوه زیست‌محیطی (RI) برای اولین بار توسط هاکنسون (Hakanson, 1980) معرفی شد و به طور گسترده‌ای برای ارزیابی و کنترل آلودگی خاک و رسوبات مورد استفاده قرار می‌گیرد (Krupadam et al., 2006; Madiseh et al., 2009; Li et al., 2011). این شاخص برای بیان کمی خطرات بالقوه زیست‌محیطی آلاینده‌های مختلف استفاده می‌شود و شدت آسیب‌های زیست‌محیطی ترکیبی از آلاینده‌های فلزی مختلف بر روی یک بوم‌سامانه را نشان می‌دهد. این شاخص توسط رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$RI = \sum_{i=1}^n E_i = \sum_{i=1}^n T_i \times C_i \quad (\text{رابطه ۳-۱۱})$$

در این رابطه RI شاخص خطر بالقوه زیست‌محیطی برای نمونه مورد مطالعه، E_i خطر بالقوه زیست‌محیطی برای آلاینده i و T_i عامل پاسخ سمیت برای آلاینده‌های مختلف است که مقدار آن توسط هاکنسون محاسبه شده است (جدول ۳-۷). C_i نیز ضریب آلودگی فلزات مدنظر است. در جدول (۳-۸) رده‌بندی هاکنسون برای توصیف شدت خطرات بالقوه زیست‌محیطی ارائه شده است:

جدول ۳-۷- مقادیر عامل پاسخ سمیت (T_i) برای آلاینده‌ها (Hakanson, 1980)

فلز	کادمیم	آرسنیک	مس	روی	سرب	کروم
T_i	۳۰	۱۰	۵	۱	۵	۲

جدول ۳-۸- رده‌بندی شاخص خطر بالقوه زیست‌محیطی (Hakanson, 1980)

مقدار RI	شدت خطر بالقوه زیست‌محیطی
$RI < 150$	خطر زیست‌محیطی پایین
$150 \leq RI < 300$	خطر زیست‌محیطی متوسط
$300 \leq RI < 600$	خطر زیست‌محیطی قابل توجه
$RI \geq 600$	خطر زیست‌محیطی بسیار بالا

۳-۹- ارزیابی کمی آلودگی نمونه‌های آب

به منظور ارزیابی شدت آلودگی آب و همچنین بررسی کیفیت آن برای مصارف شرب از شاخص

فلزی^۸ و شاخص آلودگی فلزات سنگین^۹ استفاده می‌شود.

۳-۹-۱- شاخص فلزی

این شاخص اولین بار توسط تاماسی و سینی (Tamasi and Cini, 2003) معرفی شده است و تأثیر فلزات سنگین بر کیفیت آب آشامیدنی را نشان می‌دهد. این شاخص توسط رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$MI = \sum \frac{C_i}{MAC_i} \quad (\text{رابطه ۳-۱۲})$$

در این رابطه MI شاخص فلزی، C غلظت هر فلز در نمونه آب، MAC بیشینه غلظت مجاز برای هر فلز و i شماره نمونه می‌باشد. کیفیت آب‌هایی که غلظت بالاتری فلز نسبت به مقادیر بیشینه غلظت مجاز برای هر فلز دارند، نامناسب است. به طور کلی اگر غلظت فلز خاصی از MAC بیشتر باشد ($MI > 1$) آب غیر قابل شرب خواهد بود، اگر $MI = 1$ باشد، آب از نظر شرب در آستانه خطر قرار دارد و در صورتی که $MI < 1$ باشد آب قابل شرب است. مقادیر MAC بر اساس استانداردهای بیان شده توسط سازمان بهداشت جهانی (WHO, 2011) در نظر گرفته شده است.

۳-۹-۲- شاخص آلودگی فلزات سنگین

جهت ارزیابی کیفیت آب آشامیدنی از نظر بار فلزی و تأثیر آن بر سلامت انسان از شاخص آلودگی فلزات سنگین (HPI) استفاده می‌شود. این شاخص توسط رابطه زیر محاسبه می‌شود (Mohan et al., 1996):

$$HPI = \frac{\sum W_i \times q_i}{\sum W_i} \quad (\text{رابطه ۳-۱۳})$$

در این رابطه W_i نسبت وزنی فلز مورد نظر بوده که از طریق معکوس مقادیر استانداردهای مورد استفاده محاسبه می‌شود ($W_i = 1/S_i$). q_i نرخ کیفی مولفه i است که توسط رابطه ۳-۱۴ تعیین

^۸ Metal Index

^۹ Heavy Metal Pollution Index

می‌شود:

$$q_i = \sum \frac{(M_i(-)I_i)}{(S_i - I_i)} \times 100 \quad (\text{رابطه ۳-۱۴})$$

در رابطه فوق M_i غلظت فلز سنگین محاسبه شده، I_i مقدار ایده‌آل آن و S_i مقدار استاندارد فلز مورد نظر که هر دو پارامتر بر اساس استانداردهای سازمان بهداشت جهانی (WHO, 2011) می‌باشد. اگر HPI بیشتر از ۱۰۰ باشد آب به فلزات سنگین آلوده است، در صورتی که $HPI = 100$ باشد آب در آستانه خطر آلودگی به فلزات سنگین قرار دارد و اگر HPI کمتر از ۱۰۰ باشد آب فاقد آلودگی فلزی از نظر شرب است.

۳-۱۰- روش‌های آماری تحلیل داده‌ها

در مطالعات ژئوشیمی زیست‌محیطی، به منظور ارزیابی ارتباط میان آلاینده‌ها با یکدیگر، تعیین منابع احتمالی آن‌ها و همچنین تأثیر عوامل محیطی و انسان‌زاد بر منابع آب و خاک، از روش‌های آماری به طور گسترده‌ای استفاده می‌شود (Galan et al., 2008). ضریب همبستگی^{۱۰}، آنالیز خوشه‌ای^{۱۱} و تحلیل مؤلفه اصلی^{۱۲} رایج‌ترین روش‌های آماری در تحقیقات زیست‌محیطی هستند.

۳-۱۰-۱- ضریب همبستگی

آنالیز همبستگی یک روش مؤثر برای آشکار کردن ارتباط بین متغیرهای متعدد و درک تأثیر عوامل مختلف روی متغیرها است. ضریب همبستگی (r)، درجه یا شدت رابطه بین متغیرها را نشان می‌دهد و میزان اهمیت این رابطه را بیان می‌کند (Mico et al., 2006). مقدار r بین $+1$ و -1 تغییر می‌کند. به عبارتی اگر مقادیر متغیرها بر روی یک نمودار ترسیم شود، تمام آن‌ها بر روی یک خط مستقیم با شیب مثبت ($r = +1$) و منفی ($r = -1$) قرار می‌گیرند. هر چه این ضریب همبستگی به $+1$ نزدیک‌تر

^{۱۰}. Correlation Coefficient

^{۱۱}. Cluster Analysis

^{۱۲}. Principle Component Analysis

باشد رابطه خطی همبستگی قوی‌تر بوده، یعنی با افزایش یک متغیر، دیگری نیز افزایش می‌یابد. اگر مقادیر این ضریب به ۱- نزدیک‌تر شود، در این صورت دو متغیر همبستگی منفی داشته و با افزایش یکی، دیگری کاهش می‌یابد و در نهایت اگر ضریب همبستگی صفر باشد هیچ‌گونه رابطه خطی بین متغیرها وجود نخواهد داشت (خوش‌اقبال و همکاران، ۱۳۹۰). برای داده‌های با توزیع نرمال از ضریب همبستگی پیرسون و برای توزیع‌های غیرنرمال از ضریب همبستگی اسپیرمن استفاده می‌شود (Varol et al., 2013). همبستگی بالای بین فلزات سنگین می‌تواند نشان‌دهنده منشأ مشترک فلزات یا رفتار ژئوشیمیایی مشابه آن‌ها باشد (Li et al., 2009).

۳-۱۰-۲- تحلیل مؤلفه اصلی

تحلیل مؤلفه اصلی (PCA) یک روش آماری چند متغیره است که توسط Hotelling در سال ۱۹۳۳ مطرح شد. در این روش تعداد زیادی متغیر به چندین گروه جداگانه کاهش می‌یابد و از این طریق، بررسی ارتباط بین آن‌ها و واریانس تغییرات داده‌ها ممکن می‌شود. هدف اصلی این روش آماری تعیین متغیرهای اصلی کنترل‌کننده مجموعه‌ای از داده‌ها و استخراج متغیرهایی است که بیشترین واریانس را در بین مجموعه داده‌های موجود نشان می‌دهند (Wei et al., 2011). در این روش به مؤلفه‌هایی که دارای بیشترین مقدار واریانس از واریانس کل هستند امتیاز (Eigenvalue) بیشتر از ۱ تعلق می‌گیرد و به عنوان مؤلفه‌های اصلی برای تحلیل در نظر گرفته می‌شوند. همبستگی متغیرهایی که در هر مؤلفه قرار می‌گیرند از طریق ضرایب بارگذاری (Loading Factor) مشخص می‌شود. به طور کلی این تکنیک دارای قابلیت بررسی ارتباط بین متغیرهای مختلف از طریق استخراج تعداد کمی فاکتورهای پنهان (pc_s) می‌باشد و به وسیله پژوهشگران زیادی در سراسر جهان به کار گرفته شده است (Garcia et al., 1996; Nicholson et al., 2003; Tahri et al., 2005; Mico' et al., 2006; Franco-Urri'a et al., 2009; Zamani et al., 2012).

۳-۱۰-۳- تحلیل خوشه‌ای

این روش آماری شامل یک فرآیند طبقه‌بندی است که بر مبنای اندازه‌گیری شباهت بین متغیرها استوار می‌باشد، به عبارتی متغیرهایی که دارای رفتار و یا ویژگی‌های مشابهی هستند در یک خوشه قرار می‌گیرند به طوری که داخل هر خوشه، حداکثر شباهت و در بین خوشه‌ها حداکثر تفاوت وجود داشته باشد. در مطالعات ژنوشیمیایی، آنالیز خوشه‌ای برای تفکیک عناصر برحسب منشأ یا خواص شیمیایی استفاده می‌شود و در نهایت یک نمودار خوشه‌ای ایجاد می‌شود که همبستگی میان عناصر و همچنین تفاوت‌های قابل توجه آن‌ها را به آسانی نشان می‌دهد (Praveena et al., 2007).

فصل چهارم

ارزیابی آلودگی خاک‌های کشاورزی

دشت مچن به فلزات سنگین

۴-۱- مقدمه

خاک یک مخزن طولانی مدت برای فلزات سنگین است و تجمع بالای فلزات سنگین در خاک، از معضلات بسیار جدی زیست محیطی است که می تواند خطرات بالقوه ای برای سیستم های کشاورزی و سلامت انسان ها در پی داشته باشد (Kabata-pendias, 2001). فلزات سنگین در خاک به صورت یون های آزاد، کمپلکس های حل شده، یون های قابل تبادل، ترکیبات غیرمحلول و پیوند یافته با مواد آلی، اکسیدها، کربنات ها و هیدروکسیدها یافت می شوند و یا اینکه ممکن است بخشی از ساختمان مواد سیلیکاتی خاک را تشکیل دهند (Kabata-Pendias and Pendias, 2011). شکل های مختلف فلزات سنگین در خاک منعکس کننده میزان انحلال پذیری و دسترس پذیری آن ها برای گیاهان است (Golia et al., 2008).

غلظت طبیعی فلزات سنگین در خاک های کشاورزی به وسیله ترکیب سنگ های منشأ و نیز فرآیندهای هوازدگی و فرسایش کنترل می شود، اما کاربرد بیش از حد و بدون برنامه انواع کودها، سموم و آفت کش ها در کشاورزی تعادل طبیعی این عناصر را بر هم زده و باعث تجمع زیانبار آن ها در خاک های کشاورزی می شود (Parkpian et al., 2003).

در این فصل ابتدا خواص فیزیکوشیمیایی نمونه های خاک مورد مطالعه (شامل pH، بافت، میزان ماده آلی و کربنات) بررسی می شود. این ویژگی ها بر روی تحرک و دسترس پذیری زیستی فلزات سنگین در خاک اثر مهمی دارند. همچنین به بررسی وضعیت آلودگی خاک به فلزات سنگین و مقایسه میانگین غلظت ها با مقادیر استاندارد پرداخته می شود. سپس همبستگی بین فلزات مورد مطالعه با پارامترهای فیزیکوشیمیایی خاک تجزیه و تحلیل می شود و در پایان شدت آلودگی خاک مورد ارزیابی قرار می گیرد و با استفاده از محاسبه شاخص های ژئوشیمیایی و تجزیه و تحلیل های آماری، منبع احتمالی عناصر تعیین می شود.

۴-۲- بررسی خواص فیزیکوشیمیایی نمونه‌های خاک

در مطالعات مربوط به ارزیابی‌های زیست‌محیطی، بررسی خواص فیزیکوشیمیایی خاک ضروری است، زیرا تمرکز، زیست‌دسترس‌پذیری و تحرک فلزات سنگین با ویژگی‌های ذاتی خاک در ارتباط است. مهم‌ترین ویژگی‌های مؤثر بر رفتار فلزات سنگین در خاک عبارتند از: pH، میزان ماده آلی، مقدار کربنات و بافت (Sanchez-Camazano et al., 1998).

۴-۲-۱- بررسی pH نمونه‌های خاک

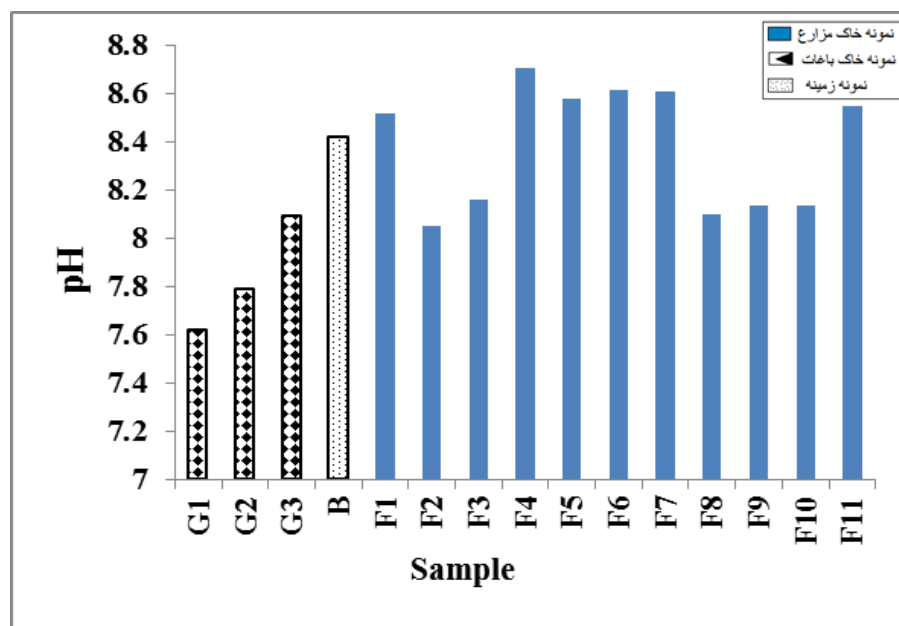
pH نمونه‌های مورد مطالعه از ۷/۶۲ تا ۸/۷۱ (میانگین ۸/۲۶) تغییر می‌کند (شکل ۴-۱). بر اساس رده‌بندی استاندارد انجمن علوم خاک آمریکا (USDA, 1999)، pH نمونه‌های مورد مطالعه در محدوده کمی قلیایی تا بسیار قلیایی قرار دارد که با توجه به زمین‌شناسی منطقه (حضور گسترده سازندهای آهکی زیارت، آهک کرتاسه بالایی، لار و الیکا) قابل توجیه است. مقادیر pH با درصد کربنات در نمونه‌ها مطابقت دارد و همبستگی بالایی نشان می‌دهد، به عبارتی بالاتر بودن pH نمونه‌ها به دلیل بالاتر بودن درصد کربنات آن‌ها است (شکل ۴-۲).

پایین‌تر بودن مقادیر pH خاک باغ‌های مورد مطالعه (میانگین ۷/۸۳) نسبت به خاک مزارع (میانگین ۸/۳۸) را می‌توان به استفاده بیشتر از کودهای آلی و کمپوست در باغ‌ها در مقایسه با مزارع نسبت داد، چرا که تجزیه کودهای آلی در خاک به وسیله میکروارگانیسم‌ها باعث انتشار CO₂ و کاهش pH خاک می‌شود (Fekri and Kaveh, 2011).

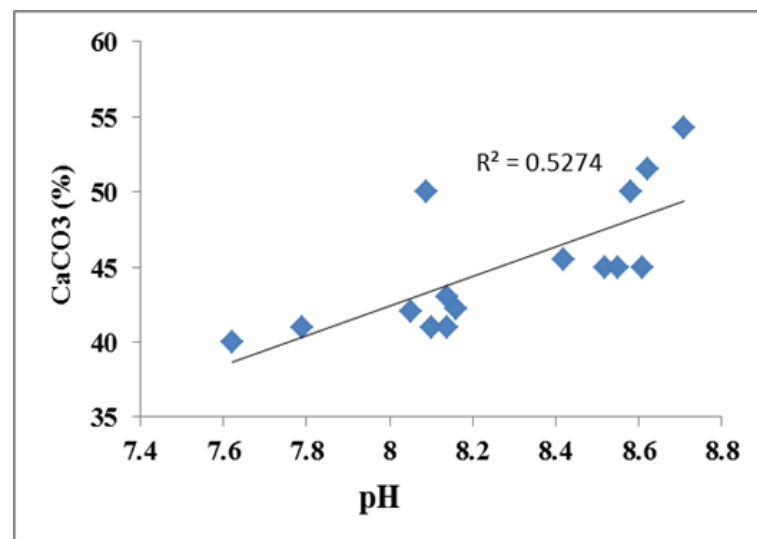
تغییرات pH با عمق خاک در شکل (۴-۳) آورده شده است. pH در افق‌های مختلف خاک تقریباً ثابت است و تغییر قابل توجهی نشان نمی‌دهد.

به طور کلی با توجه به pH قلیایی خاک منطقه، احتمالاً تحرک فلزات مورد مطالعه (به استثنای آرسنیک، آنتیموان، کروم و مولیبدن) با محدودیت روبه‌رو است، زیرا در pH‌های قلیایی، با کاهش یونیزاسیون عناصر در خاک، تحرک و انحلال‌پذیری آن‌ها کاهش می‌یابد و کمپلکس‌های پایدار عناصر

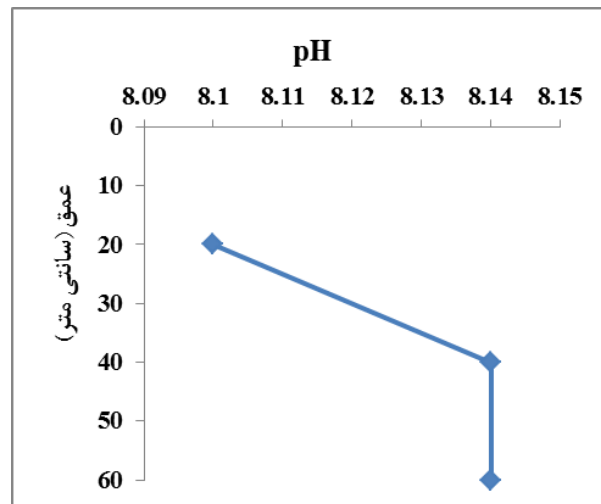
در خاک تجمع می‌یابند (Kabata-Pendias, 2011). عناصر آرسنیک، آنتیموان، کروم و مولیبدن به دلیل تشکیل اکسی‌آنیون، در pH های قلیایی تحرک بالایی دارند، به عبارتی جذب و نگهداری این عناصر در خاک با کاهش pH افزایش می‌یابد، زیرا کلوئیدهای خاک به طور فزاینده‌ای بارهای مثبت را جذب می‌کنند (Hooda, 2010). ارتباط بین pH و غلظت فلزات مورد مطالعه در نمونه‌های خاک در بخش (۳-۴) بررسی خواهد شد.



شکل ۴-۱- تغییرات pH در نمونه‌های خاک



شکل ۴-۲- همبستگی بین pH و درصد کربنات کلسیم در نمونه‌های خاک

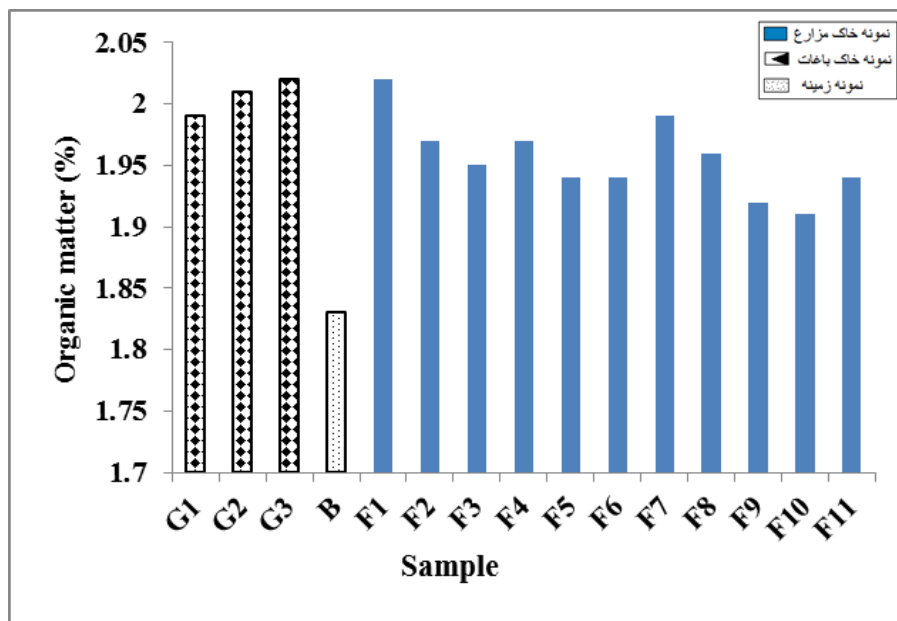


شکل ۴-۳- تغییرات pH با عمق در نمونه خاک

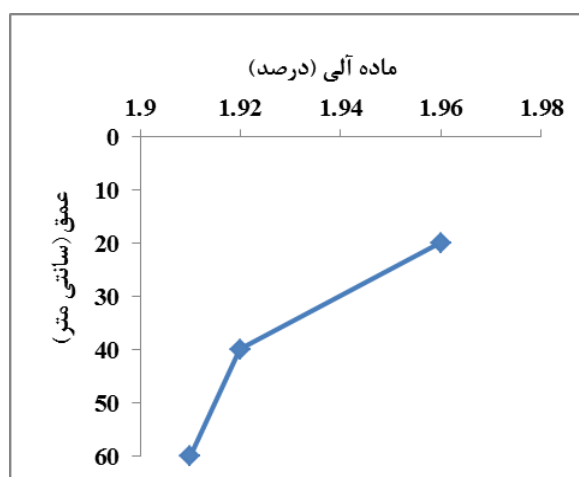
۴-۲-۲- بررسی مقدار ماده آلی نمونه‌های خاک

مقدار ماده آلی در نمونه‌های مورد مطالعه بین ۱/۹۱ تا ۲/۰۲ (میانگین ۱/۹۶) درصد متغیر است (شکل ۴-۴). میانگین مقدار ماده آلی در نمونه‌های مربوط به باغ‌ها (۲ درصد) نسبت به مزارع (۱/۹۵ درصد) اندکی بالاتر است. کمترین میزان ماده آلی مربوط به نمونه زمینه (۱/۸۳ درصد) است. مقادیر بالاتر ماده آلی در نمونه‌های خاک کشاورزی در مقایسه با نمونه زمینه به دلیل استفاده از انواع کودها به ویژه کودهای حیوانی و کمپوست در مزارع و باغ‌های منطقه است. کودهای حیوانی و کمپوست حاوی مقادیر بالایی مواد آلی هستند و می‌توانند به عنوان لیگاندهای آلی مؤثر، کمپلکس‌هایی با فلزات سنگین تشکیل دهند (Ashwort and Alloway, 2004). بنابراین ماده آلی با تشکیل پیوند با فلزات سنگین و ایجاد ترکیبات پایدار، نقش مهمی در نگهداری و تجمع این فلزات در خاک ایفا می‌کند (Bradl, 2005).

تغییرات میزان ماده آلی با عمق در شکل (۴-۵) آورده شده است. میزان ماده آلی در افق‌های مختلف خاک تقریباً یکسان است و تفاوت قابل توجهی در افق‌های مختلف خاک نشان نمی‌دهد. به طور کلی زمانی که عناصر از منابع مختلف به خاک اضافه می‌شوند، به صورت کمپلکس‌های محلول فلزات-ماده آلی در محلول خاک نگهداری می‌شوند و در افق‌های سطحی که غنی از ماده آلی هستند، تجمع می‌یابند (Ashwort et al., 2004).



شکل ۴-۴- تغییرات درصد ماده آلی در نمونه‌های خاک



شکل ۴-۵- تغییرات درصد ماده آلی با عمق در نمونه خاک

۴-۲-۳- بررسی بافت نمونه‌های خاک

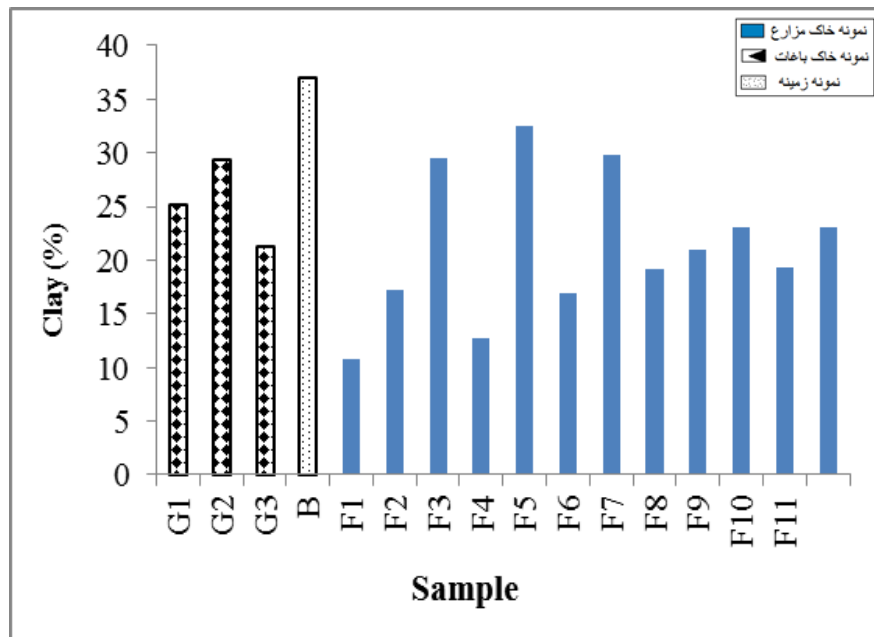
درصد اجزاء رس، سیلت و ماسه نمونه‌های خاک مورد مطالعه در جدول (۴-۱) ارائه شده است. به طور کلی در نمونه‌ها، میانگین مقدار رس ۲۳/۰۹ درصد، میانگین مقدار سیلت ۱۳/۵۹ درصد و میانگین مقدار ماسه ۶۳/۳۰ درصد است. بر طبق رده‌بندی استاندارد خاک کشاورزی آمریکا (USDA, 1999) بافت نمونه‌های مورد مطالعه از نوع متوسط (شنی و رسی درشت) تا سنگین (رسی و شنی درشت) است و بنابراین ظرفیت بالایی برای نگهداشت فلزات سنگین دارند (Mico et al., 2006). اجزای ریز دانه به ویژه رس‌ها با داشتن بار سطحی منفی و سطح واکنش‌پذیری بالا می‌توانند بسیاری از

کاتیون‌های چند ظرفیتی و تک ظرفیتی را از طریق پیوندهای الکترواستاتیکی جذب کنند و باعث افزایش تجمع و نگهداری فلزات سنگین در خاک شوند (Hooda, 2010).

با توجه به نتایج به دست آمده درصد رس در نمونه‌های مربوط به خاک باغ‌ها (میانگین ۲۵/۳۶ درصد) در مقایسه با نمونه‌های خاک مزارع (میانگین ۲۱/۴۴ درصد) بالاتر است (شکل ۴-۶). بنابراین نمونه‌های خاک برداشت شده از باغ‌های منطقه مورد مطالعه پتانسیل بالاتری برای جذب و نگهداری فلزات سنگین دارند.

جدول ۴-۱- بافت نمونه‌های خاک بر اساس رده‌بندی استاندارد خاک کشاورزی آمریکا (USDA)

نمونه	ماسه (%)	سیلت (%)	رس (%)	بافت خاک
G1	۴۹/۵۱	۲۵/۲۱	۲۵/۲۸	رسی و شنی درشت
G2	۶۵/۳۱	۵/۲۳	۲۹/۴۶	شنی و رسی درشت
G3	۷۶/۴۴	۲/۲۱	۲۱/۳۵	رسی و شنی درشت
B	۵۴/۴۹	۸/۴۸	۳۷/۰۳	رسی و شنی درشت
F1	۵۵/۷۴	۳۳/۴۲	۱۰/۸۴	شنی و رسی درشت
F2	۷۱/۸۰	۱۰/۹۷	۱۷/۲۳	شنی و رسی درشت
F3	۶۵/۳۱	۵/۲۳	۲۹/۴۶	رسی و شنی درشت
F4	۶۹/۴۴	۱۷/۸۳	۱۲/۷۳	شنی و رسی درشت
F5	۵۶/۰۲	۱۱/۵۵	۳۲/۴۶	رسی درشت
F6	۷۱/۰۰	۱۲/۱۴	۱۶/۸۶	شنی و رسی درشت
F7	۶۳/۵۳	۶/۷۳	۲۹/۷۴	رسی و شنی درشت
F8	۶۸/۹۰	۱۲/۰۰	۱۹/۱۰	رسی و شنی درشت
F9	۶۵/۰۰	۱۴/۰۰	۲۱/۰۰	رسی و شنی درشت
F10	۶۲/۶۱	۱۴/۳۹	۲۳/۰۰	رسی و شنی درشت
F11	۷۲/۷۶	۷/۹۳	۱۹/۳۱	رسی و شنی درشت
میانگین	۶۳/۳۰	۱۳/۵۹	۲۳/۰۹	-



شکل ۴-۶- تغییرات درصد رس در نمونه‌های خاک

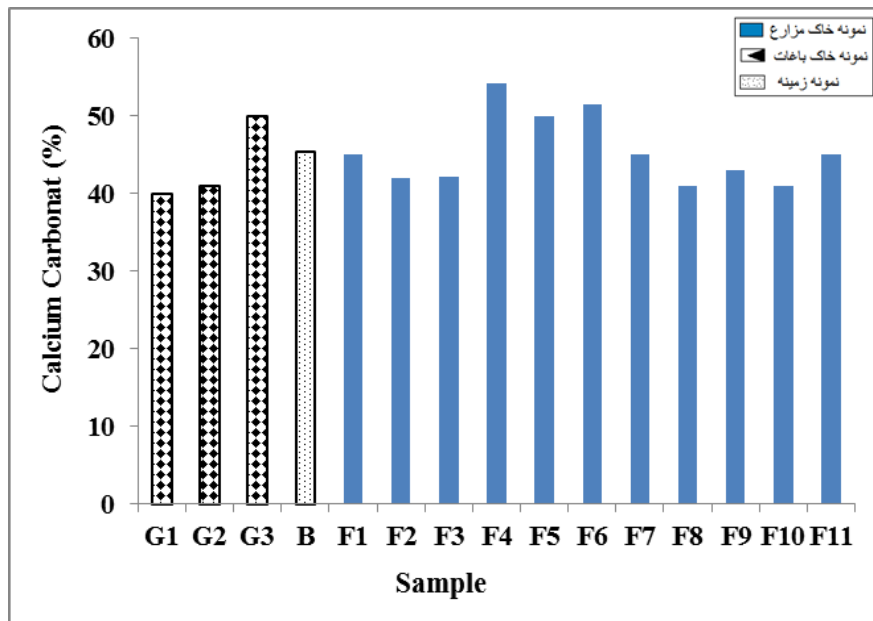
۴-۲-۴- بررسی مقدار کربنات کلسیم نمونه‌های خاک

میزان کربنات کلسیم نمونه‌های خاک بین ۴۰ تا ۵۴/۳ (میانگین ۴۵/۰۷) درصد متغیر است (شکل ۴-۷). مقدار بالای کربنات در نمونه‌های مورد مطالعه با رخنمون گسترده سازندهای آهکی (زیارت، آهک کرتاسه بالایی، لار و الیکا) در منطقه مطابقت دارد.

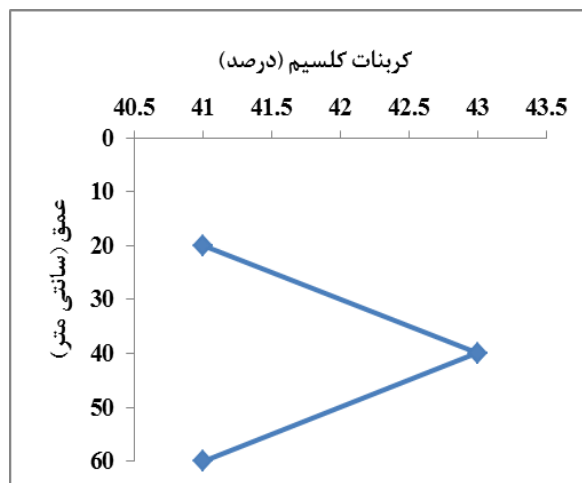
درصد کربنات کلسیم در نمونه‌های برداشت شده از باغ‌ها (میانگین ۴۸ درصد) و مزارع (میانگین ۴۸/۵ درصد) تقریباً برابر است و تغییرات قابل توجهی بین آن‌ها مشاهده نمی‌شود. در خاک‌های خنثی و قلیایی، فلزات سنگین می‌توانند با کربنات‌ها پیوند تشکیل دهند و به شکل کمپلکس‌های CdCO_3 ، $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ، $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)$ رسوب کنند (Bradl, 2005). به طور کلی بسیاری از عناصر به ویژه کادمیم، مس، آهن، منگنز، نیکل، سرب، استرانسیم و روی می‌توانند جانشین کلسیم شوند و در خاک تجمع یابند (Kabata-Pendias, 2001).

تغییرات میزان کربنات کلسیم با عمق در شکل (۴-۸) ارائه شده است. درصد کربنات کلسیم در نمونه برداشت شده از افق‌های مختلف خاک تقریباً با یکدیگر برابر است. با توجه به ماهیت آهکی خاک‌های منطقه مورد مطالعه، کربنات کلسیم نقش مهمی در غیر متحرک کردن فلزات سنگین و تبدیل آن‌ها از

شکل‌های محلول و تبدالی به شکل‌های نامحلول و یا با حلالیت کمتر دارد.



شکل ۴-۷- تغییرات درصد کربنات کلسیم در نمونه‌های خاک



شکل ۴-۸- تغییرات درصد کربنات کلسیم با عمق در نمونه خاک

۴-۳- ارزیابی غلظت فلزات سنگین در نمونه‌های خاک

غلظت کل^{۱۳} ۱۵ عنصر مورد مطالعه (کادمیم، آرسنیک، مس، آنتیموان، سرب، روی، آهن، نیکل، کروم، منگنز، آلومینیم، اسکاندیم، فسفر، مولیبدن و کبالت) در نمونه‌های خاک در جدول ۴-۲ ارائه شده است.

^{۱۳}. Total Concentration

جدول ۴-۲- غلظت کل عناصر مورد مطالعه در نمونه‌های خاک (برحسب میلی‌گرم بر کیلوگرم)

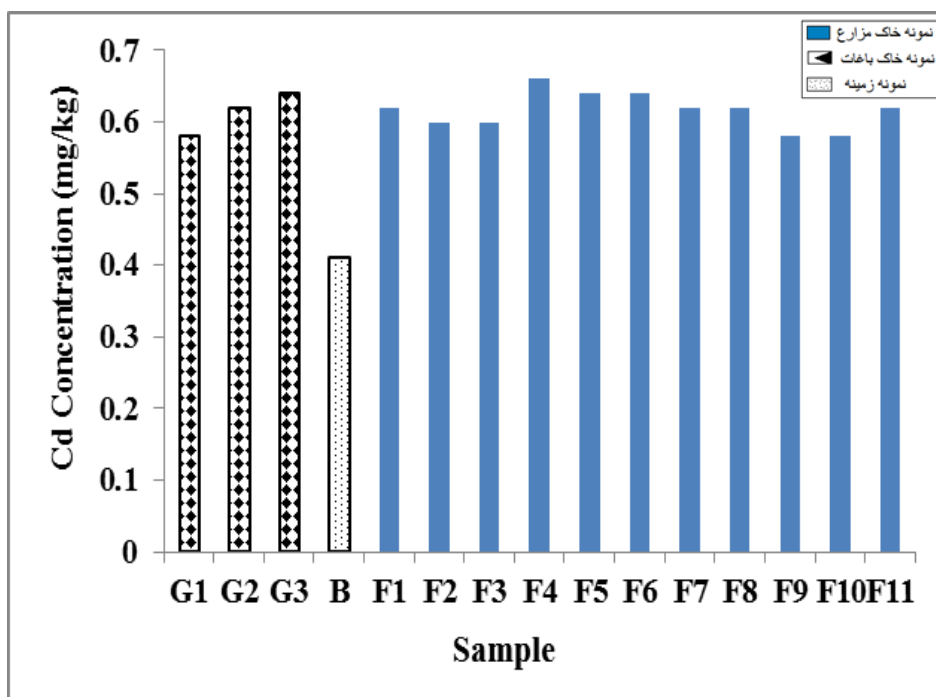
P	Ni	Al	Fe	Sb	Sc	Pb	Mo	Co	Mn	Cr	Zn	Cu	As	Cd	عمق نمونه برداری (cm)	نمونه
۱۲۵۰	۱۸	۳۷۶۵۳	۱۵۱۲۲	۱/۰۷	۴/۴	۶	۱/۲۰	۶	۳۰۶	۲۹	۷۱	۱۹	۱۰/۹	۰/۱۵۸	۰-۲۰	G1
۱۶۹۵	۲۰	۴۱۴۰۴	۱۲۸۳۵	۱/۰۱	۴/۷	۸	۱/۰۸	۷	۴۲۴	۲۹	۹۰	۲۱	۱۰/۵	۰/۶۲	۰-۲۰	G2
۱۱۵۸	۲۲	۳۸۴۴۵	۱۷۵۱۸	۱/۱۰	۴/۱	۷	۰/۹۴	۵	۳۶۱	۲۶	۹۲	۲۵	۸/۶	۰/۶۴	۰-۲۰	G3
۶۱۶	۱۱	۴۰۴۲۳	۲۸۰۲۳	۱/۰۴	۴/۶	۶	۱/۱۲	۶	۲۳۹	۱۲	۴۲	۱۲	۶/۲	۰/۴۱	۱۰-۳۰	B
۱۷۳۸	۲۴	۴۱۸۵۰	۱۶۰۲۱	۱/۰۷	۴/۳	۷	۱/۱۱	۶	۳۵۰	۲۵	۷۹	۲۰	۶/۸	۰/۶۲	۰-۲۰	F1
۱۷۳۴	۱۸	۳۹۹۱۹	۱۶۳۵۳	۱/۱۰	۴/۳	۷	۱/۰۱	۴	۲۷۷	۲۵	۵۴	۱۶	۸/۰	۰/۶۰	۰-۲۰	F2
۱۳۲۳	۲۳	۳۸۵۴۵	۱۲۲۳۹	۱/۰۱	۵/۰	۶	۱/۰۹	۷	۲۴۱	۲۷	۵۶	۱۳	۸/۸	۰/۶۰	۰-۲۰	F3
۱۵۶۹	۲۷	۴۲۰۶۲	۱۵۵۲۲	۱/۰۵	۵/۲	۷	۱/۰۵	۶	۳۳۶	۱۹	۵۷	۱۷	۷/۲	۰/۶۶	۰-۲۰	F4
۱۵۶۱	۲۶	۴۲۹۹۸	۱۵۶۲۶	۱/۰۴	۵/۱	۷	۰/۹۷	۷	۳۲۸	۲۹	۵۳	۱۴	۱۲/۴	۰/۶۴	۰-۲۰	F5
۱۵۶۴	۲۸	۴۰۵۴۵	۱۴۹۰۸	۱/۰۲	۴/۹	۶	۱/۰۱	۶	۳۱۵	۲۵	۵۳	۱۵	۶/۸	۰/۶۴	۰-۲۰	F6
۱۲۱۳	۲۴	۴۱۲۷۴	۱۷۰۱۰	۱/۱۰	۴/۸	۷	۰/۹۳	۷	۳۵۲	۲۹	۶۶	۱۷	۱۲/۲	۰/۶۲	۰-۲۰	F7
۱۱۱۸	۲۷	۳۹۱۴۰	۱۳۲۸۰	۱/۰۷	۵/۱	۸	۰/۹۷	۴	۲۵۹	۲۸	۵۷	۱۶	۹/۲	۰/۶۲	۰-۲۰	F8
۱۰۲۳	۲۰	۳۹۴۰۳	۱۳۵۸۵	۱/۰۸	۵/۳	۷	۱/۰۰	۴	۲۵۱	۲۷	۵۶	۱۳	۸/۸	۰/۵۸	۲۰-۴۰	F9
۱۰۲۰	۱۹	۳۹۰۱۹	۱۳۳۲۵	۱/۰۶	۵/۳	۵	۰/۹۳	۵	۲۴۲	۲۷	۵۰	۱۲	۱۴/۴	۰/۵۸	۴۰-۶۰	F10
۱۲۵۳	۲۵	۴۱۰۶۵	۱۶۴۴۲	۱/۰۹	۴/۸	۷	۰/۹۴	۷	۳۰۰	۲۵	۵۳	۱۶	۹/۴	۰/۶۲	۰-۲۰	F11

۴-۳-۱- کادمیم

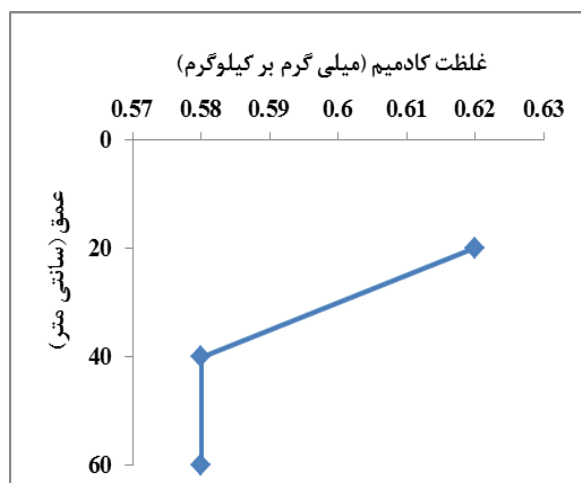
غلظت کادمیم در نمونه‌های خاک مورد مطالعه بین ۰/۵۸ تا ۰/۶۶ (میانگین ۰/۶۱) میلی‌گرم بر کیلوگرم متغیر است (شکل ۴-۹) که تقریباً مساوی با میانگین غلظت آن در ترکیب خاک‌های جهانی (۰/۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم) است و نسبت به میانگین غلظت آن در پوسته (۰/۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم) بیشتر می‌باشد. غلظت کادمیم در همه نمونه‌ها نسبت به غلظت آن در نمونه زمینه (۰/۴۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم) بالاتر است. توزیع غلظت کادمیم در نمونه‌ها نسبتاً یکنواخت است و تغییرات مشخصی بین نمونه‌های خاک مزارع و باغ‌ها مشاهده نمی‌شود.

تغییرات غلظت کادمیم با عمق در شکل (۴-۱۰) آورده شده است. غلظت کادمیم در لایه سطحی خاک (عمق ۲۰-۰ سانتی‌متر) نسبت به لایه‌های زیرین اندکی بالاتر است. یکی از دلایل احتمالی افزایش غلظت کادمیم در افق سطحی pH قلیایی خاک (۸/۱) است، زیرا در خاک‌های با pH قلیایی، تشکیل و رسوب ترکیبات حاوی کادمیم، فرآیند شیمیایی غالب در کنترل و کاهش تحرک این عنصر و جلوگیری از آبشویی آن است و در نتیجه باعث تمرکز کادمیم در افق سطحی خاک می‌شود (Cavallaro and McBride, 1998). همچنین درصد بالاتر ماده آلی و هوموس در افق سطحی نسبت به افق‌های با عمق بیشتر نیز باعث انباشت کادمیم در سطح خاک می‌شود (Bradl, 2005). غلظت بالاتر کادمیم در نمونه‌ها نسبت به نمونه زمینه را می‌توان به فعالیت‌های گسترده کشاورزی و استفاده زیاد از کودها به ویژه کودهای فسفاتی و حیوانی و همچنین آفت‌کش‌ها در این منطقه نسبت داد. کادمیم یک عنصر اصلی در ترکیب کودهای فسفاتی است و زمانی که یون‌های آزاد یا فلزات کمپلکس شده موجود در کودهای فسفاتی به خاک اضافه می‌شوند، سریعاً از طریق تبادل کاتیونی، توسط سطوح جامد خاک جذب می‌شوند و در خاک تجمع می‌یابند (Carbonella et al., 2011). همچنین فرسایش شیل و مارن‌های شیل‌دار سازند کرج و رگه‌های زغال‌دار سازند شمشک می‌تواند باعث انتشار کادمیم به خاک منطقه شده باشند، زیرا نهشته‌های شیلی، مارنی و زغال مقادیر بالایی کادمیم دارند. واحدهای شیلی در ترکیب خود کانی‌های رسی دارند که به دلیل سطح جذب

بالای این کانی‌ها، کادمیم در خاک تجمع می‌یابد (Kabata-Pendias and Pendias, 2001). همچنین واحدهای تخریبی سازند فجن نیز پتانسیل انتشار کادمیم به خاک را دارا می‌باشند. واحدهای آهکی نیز که گسترش زیادی در منطقه دارند باعث نگهداشت کادمیم در خاک می‌شوند. بنابراین با توجه به غلظت نسبتاً بالای کادمیم در نمونه زمينه و نمونه‌های عمقی، واحدهای سنگی منطقه را نیز می‌توان از منابع ورود کادمیم به خاک دانست و غنی‌شدگی این عنصر در خاک‌های سطحی مزارع و باغ‌ها به دلیل مصرف بالای کودهای فسفاتی و آفت‌کش‌ها است، زیرا بیش از ۹۰ درصد کادمیم انتشار یافته از منابع مختلف انسان‌زاد در ۱۵ سانتی‌متر بالایی خاک تجمع می‌یابد (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007).



شکل ۴-۹- تغییرات غلظت کادمیم در نمونه‌های خاک



شکل ۴-۱۰- تغییرات غلظت کادمیم با عمق

خواص فیزیکوشیمیایی خاک (pH، درصد کربنات، درصد ماده آلی و بافت) تأثیرات قابل توجهی بر روی غلظت، تحرک و زیست‌دسترس‌پذیری کادمیم دارند (Kabata-Pendias, 2001).

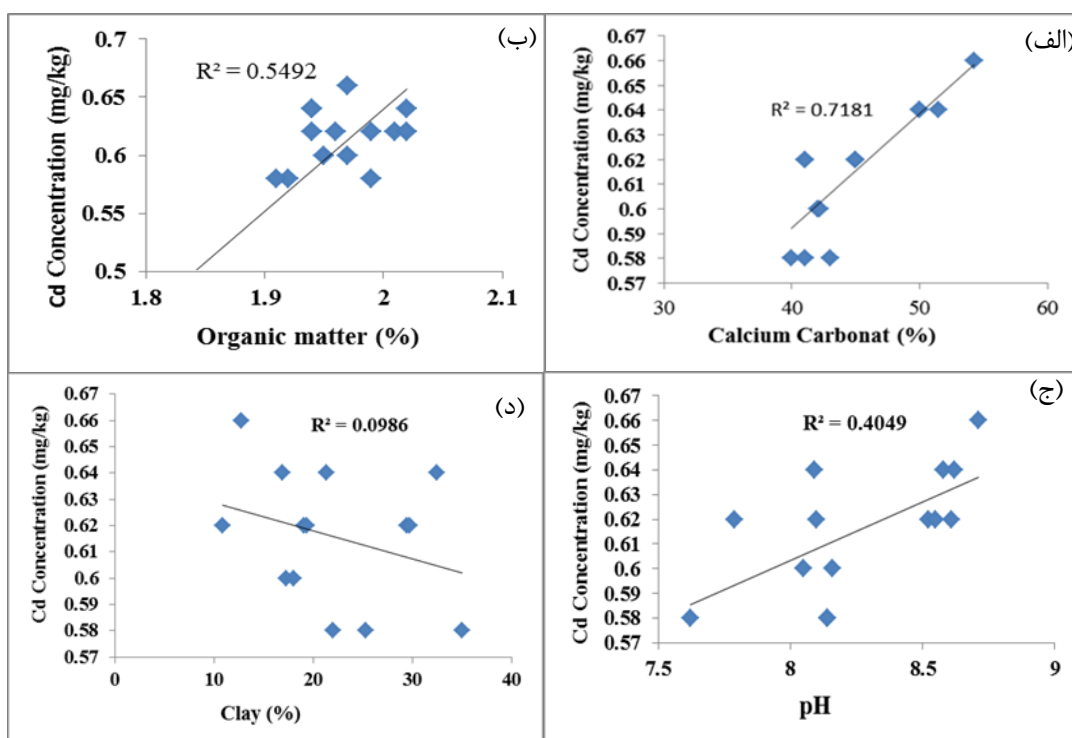
با توجه به شکل (۴-۱۱ الف) کادمیم همبستگی مثبت بالایی ($r^2=0.7$) با کربنات کلسیم نشان می‌دهد و غلظت آن در نمونه‌ها با افزایش مقدار کربنات کلسیم افزایش می‌یابد. به طور کلی با توجه به گسترش سازندهای آهکی و ماهیت آهکی خاک‌های منطقه، کربنات کلسیم نقش مهمی در تجمع کادمیم در خاک دارد. به دلیل میل ترکیبی شدید کادمیم با ترکیبات کربناتی خاک‌های حاوی کربنات کلسیم، کادمیم را جذب کرده و باعث تجمع آن در خاک می‌شوند. جایگزینی کلسیم به وسیله کادمیم در سطح کریستال‌های کلسیت مسئول جذب شیمیایی کادمیم در غلظت‌های پایین است، درحالی که در غلظت‌های بالا، رسوب $CdCO_3$ فرآیند شیمیایی غالب برای تجمع کادمیم در خاک می‌باشد (Isenbeck et al., 2002).

با توجه به شکل (۴-۱۱ ب) همبستگی معناداری ($r^2=0.5$) بین غلظت کادمیم و ماده آلی در نمونه‌ها وجود دارد. مواد آلی با برقراری پیوند با کادمیم و تشکیل کمپلکس‌های پایدار به عنوان مخازن مهمی برای کادمیم در خاک مطرح می‌باشند (Basta et al., 2000).

با توجه به شکل (۴-۱۱ ج) غلظت کادمیم در نمونه‌ها همبستگی نسبتاً بالایی با pH ($r^2=0.4$) نشان می‌دهد. مطالعات صورت گرفته نشان می‌دهد که ظرفیت جذب خاک برای کادمیم به ازای یک واحد

افزایش pH (در محدوده pH قلیایی) تا سه برابر افزایش می‌یابد و محیط قلیایی باعث رسوب کادمیم در خاک می‌شود (Bradl, 2005).

غلظت کادمیم در نمونه‌ها همبستگی معناداری با میزان رس نشان نمی‌دهد اما بر طبق تحقیقات صورت گرفته بر روی تأثیر بافت بر روی تجمع کادمیم در خاک، محدوده غلظت کادمیم از ۰/۰۱ تا ۰/۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم در خاک‌های با بافت ماسه‌ای و ۰/۲ تا ۰/۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم در خاک‌های لومی متغیر است (Kabata-Pendias, 2011). با توجه به بافت غالباً لومی نمونه‌ها، غلظت‌های اندازه‌گیری شده کادمیم در نمونه‌ها با نتایج این مطالعات مطابقت دارد (شکل ۴-۱۱ د).



شکل ۴-۱۱- همبستگی بین غلظت کادمیم با کربنات کلسیم (الف)، ماده آلی (ب)، pH (ج)، رس (د) در نمونه‌ها

۴-۳-۲- آرسنیک

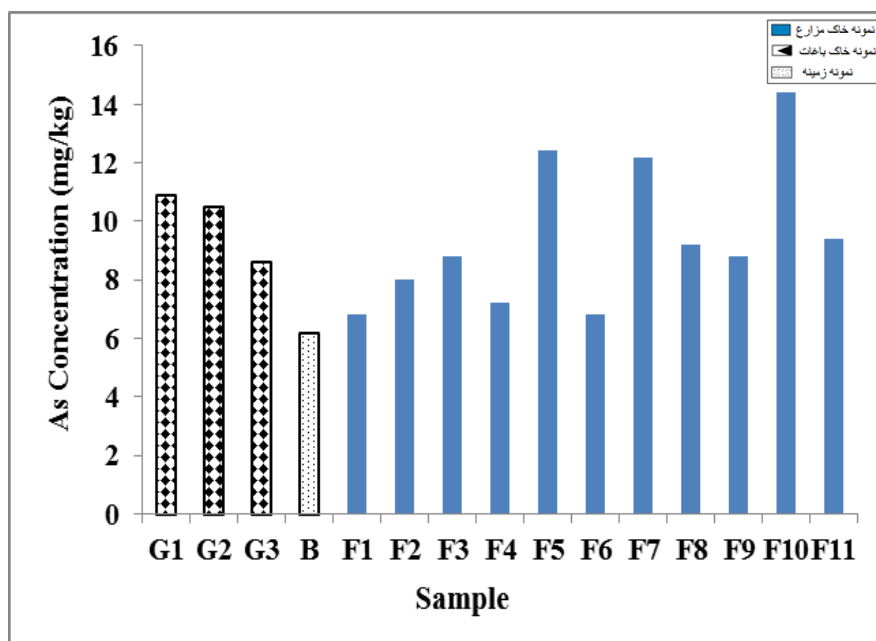
غلظت آرسنیک در نمونه‌های خاک مورد مطالعه بین ۶/۸ تا ۱۴/۴ (میانگین ۹/۵۷) میلی‌گرم بر کیلوگرم تغییر می‌کند (شکل ۴-۱۲). غلظت آرسنیک در همه نمونه‌ها نسبت به میانگین غلظت آن در پوسته (۱/۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم) و نمونه زمینه (۶/۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم) بالاتر است. همچنین غلظت آن در ۲۰ درصد نمونه‌ها از میانگین غلظت آن در ترکیب خاک‌های جهانی (۱۱/۳ میلی‌گرم بر

کیلوگرم) نیز بالاتر می‌باشد. واحدهای شیلی، آهکی و ماسه‌سنگی که گسترش زیادی در منطقه دارند، قابلیت بالایی برای انتشار آرسنیک به خاک ندارند (غلظت آرسنیک در واحدهای ماسه‌سنگی و آهکی به ترتیب $0.5-1/2$ و $1-2/5$ میلی‌گرم بر کیلوگرم است (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007)) و واحدهای آتشفشانی و توفهای سازند کرج در مقایسه با سایر واحدهای سنگی منطقه پتانسیل نسبتاً بالاتری برای رهاسازی آرسنیک به خاک دارند. به این ترتیب می‌توان غلظت زمینه آرسنیک در خاک منطقه را به این واحدها نسبت داد. تمرکز بالای آرسنیک در خاک‌های زراعی و باغی منطقه به دلیل استفاده زیاد از انواع کودها، آفت‌کش‌ها و سموم است.

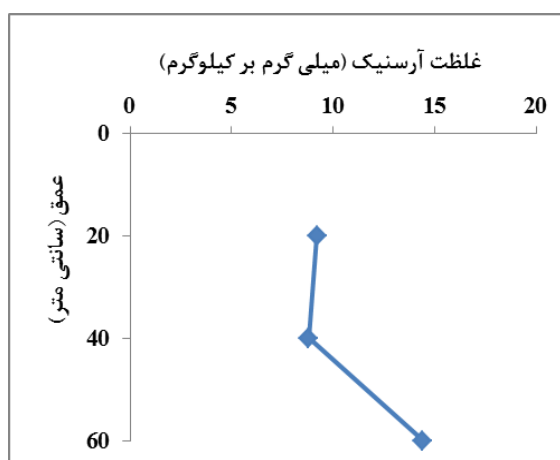
غلظت آرسنیک در نمونه‌های مربوط به باغ‌ها (میانگین 10 میلی‌گرم بر کیلوگرم) بیشتر از غلظت آن در مزارع (میانگین $9/45$ میلی‌گرم بر کیلوگرم) است. غلظت بالاتر این عنصر در خاک باغ‌ها در مقایسه با خاک مزارع احتمالاً به دلیل نرخ بالاتر مصرف آفت‌کش‌ها و سموم در خاک باغ‌ها است. آفت‌کش‌های پر مصرفی مانند سدیم‌آرسنات و دیوکسیدآرسنیک بسیار سمی هستند و باعث تجمع آرسنیک در طول زمان در خاک می‌شوند (Atafar et al., 2010). همچنین تحرک آرسنیک در pHهای بالا و قلیایی بیشتر است، با توجه به pH پایین‌تر خاک باغ‌ها در مقایسه با خاک مزارع، تجمع آرسنیک در باغ‌ها بیشتر است.

تغییرات غلظت آرسنیک با عمق در شکل (۴-۱۳) آورده شده است. بالاترین غلظت آرسنیک در افق $40-60$ سانتی‌متری مشاهده می‌شود. آرسنیک و اجزای آن به آسانی در خاک به ویژه در pHهای قلیایی محلول هستند (Wong et al., 2002). بنابراین غلظت بالای آرسنیک در افق زیرین خاک احتمالاً به دلیل آبشویی آرسنیک است. همچنین درصد بالاتر رس در لایه‌های زیرین خاک نیز دلیلی دیگر بر افزایش غلظت آرسنیک در خاک منطقه است. به طور کلی با توجه به غلظت بالای آرسنیک در نمونه‌های مورد مطالعه می‌توان نتیجه گرفت که استفاده از کودها، سموم و آفت‌کش‌ها باعث تجمع آرسنیک در خاک منطقه شده است و به دلیل تحرک بالای آرسنیک در محیط‌های قلیایی به لایه‌های زیرین نیز مهاجرت کرده است. بنابراین با توجه به غلظت نسبتاً بالای آرسنیک در نمونه زمینه،

می‌توان نتیجه گرفت که آرسنیک به طور طبیعی در خاک منطقه وجود دارد اما غنی‌شدگی آن در نمونه‌های کشاورزی به دلیل کاربرد انواع کودها و آفت‌کش‌ها است.



شکل ۴-۱۲- تغییرات غلظت آرسنیک در نمونه‌های خاک



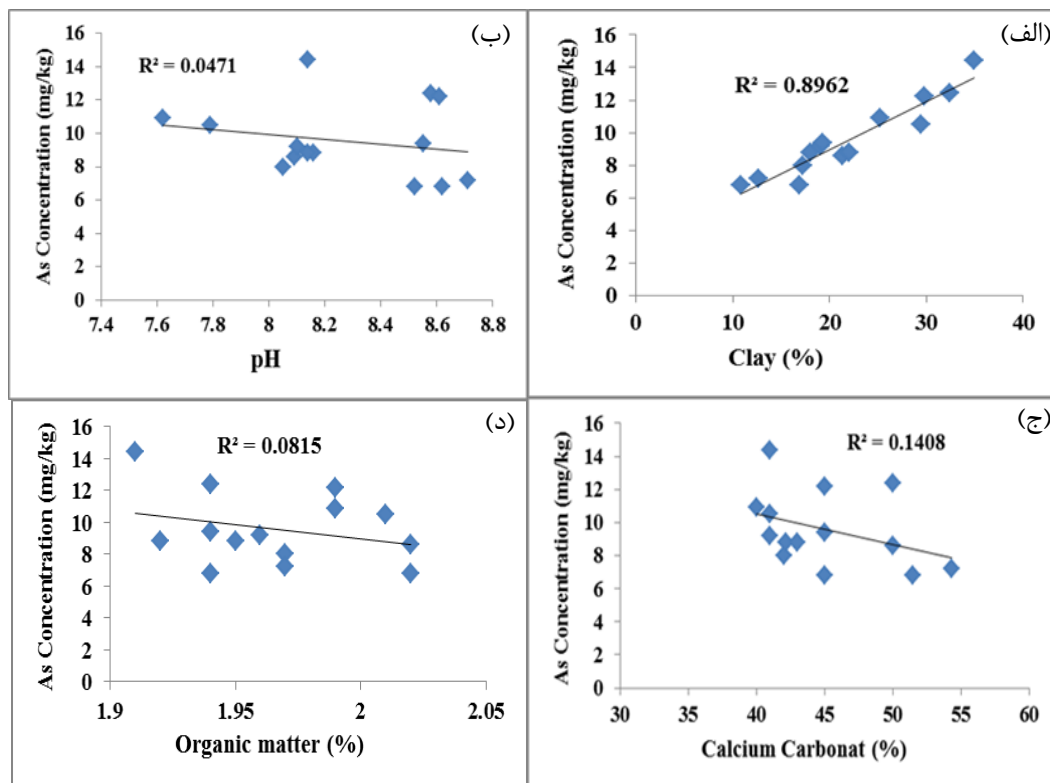
شکل ۴-۱۳- تغییرات غلظت آرسنیک با عمق

خواص فیزیکوشیمیایی خاک اثرات قابل توجهی بر روی ظرفیت خاک برای جذب آرسنیک دارند. با توجه به شکل (۴-۱۴ الف) غلظت آرسنیک در نمونه‌ها با افزایش میزان رس خاک افزایش می‌یابد. به طور کلی بخش قابل توجهی از کل آرسنیک آزاد شده از منابع مختلف در خاک‌ها به وسیله جزء دانه ریز رس در خاک جذب می‌شود (Manaka, 2006). بافت خاک از عوامل مهم در تحرک و سمیت آرسنیک است به گونه‌ای که در خاک‌های با بافت سنگین سمیتی که ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم

آرسنیک ایجاد می‌کند، در خاک‌های با بافت سبک به وسیله ۱۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم آرسنیک ایجاد می‌شود (Kabata-Pendias, 2001). به این ترتیب می‌توان گفت که بافت لومی و سنگین خاک‌های مورد مطالعه نقش مهمی در نگهداری آرسنیک در خاک دارد.

با توجه به شکل (۴-۱۴ ب) تغییرات غلظت آرسنیک در نمونه‌ها با مقادیر pH همبستگی معناداری نشان نمی‌دهد اما غلظت آرسنیک در نمونه‌های خاک مزارع که pH بالاتری نسبت به خاک باغ‌ها دارند، کمتر است زیرا تحرک آرسنیک به ویژه آرسنیک غیرآلی در محیط‌های قلیایی بالا است و کمپلکس‌های AsO_2 و AsO_4 رایج‌ترین فرم‌های آرسنیک در محیط قلیایی هستند که تحرک بالایی دارند (Kabata-Pendias, 2011)، به عبارتی تشکیل این کمپلکس‌ها در محیط قلیایی خاک باعث افزایش تحرک و در نتیجه کاهش غلظت آن‌ها در خاک می‌شود. غلظت آرسنیک نسبت به مقادیر کربنات کلسیم و ماده آلی همبستگی معنادار و روند مشخصی نشان نمی‌دهد (شکل‌های ۴-۱۴ ج و ۴-

۱۴ د).



شکل ۴-۱۴- همبستگی بین غلظت آرسنیک با رس (الف)، pH (ب)، کربنات کلسیم (ج)، ماده آلی (د) در نمونه‌ها

۴-۳-۳- مس

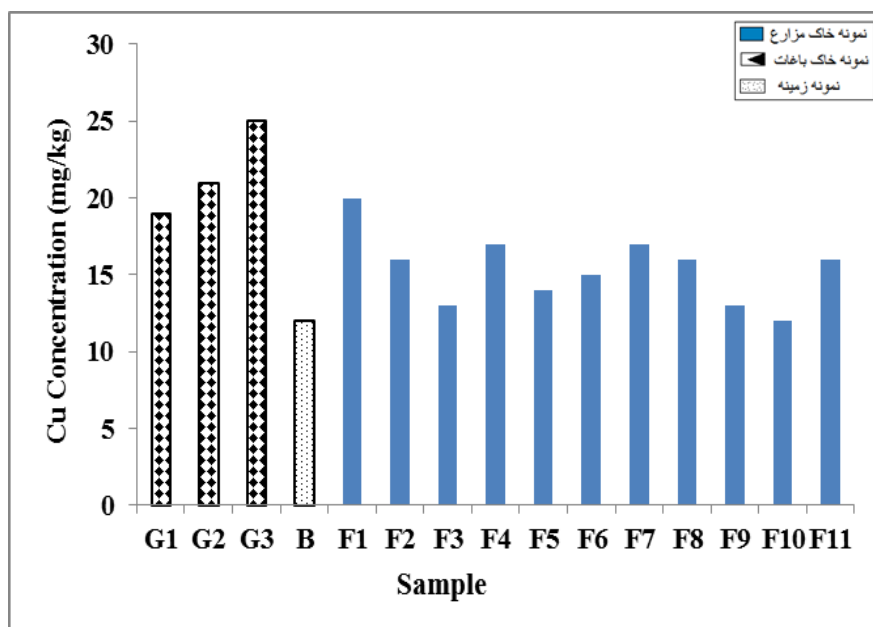
غلظت مس در نمونه‌های خاک مورد مطالعه بین ۱۲ تا ۲۵ (میانگین ۱۶/۷۱) میلی‌گرم بر کیلوگرم متغیر است (شکل ۴-۱۵) که نسبت به میانگین غلظت آن در ترکیب خاک‌های جهانی (۲۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم) و پوسته (۵۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم) پایین‌تر و نسبت به نمونه زمینه (۱۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم) بالاتر است. به طور کلی غلظت مس در خاک منطقه پایین است و غلظت بالای مس در نمونه‌ها نسبت به نمونه زمینه به دلیل استفاده از کودها به ویژه کودهای حیوانی در منطقه است. کودهای حیوانی مقادیر بالایی مس وارد زمین‌های کشاورزی می‌کنند، زیرا مکمل‌های غذایی مصرفی برای حیوانات، غنی از ریزمغذی‌هایی از قبیل مس هستند (Nicholson et al., 2003). همچنین مس جزء اصلی سازنده اسپری‌ها و ترکیبات قارچ‌کش و حشره‌کش است که در اثر مصرف این مواد به طور مستقیم روی سطح خاک و یا غیرمستقیم از طریق برگ‌ها به خاک می‌رسد (Mico et al., 2006).

میانگین غلظت مس در نمونه‌های مربوط به خاک باغ‌ها (۲۱/۶۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم) بیشتر از نمونه‌های خاک مزارع (۱۵/۳۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم) است. غلظت بالاتر مس در خاک باغ‌ها احتمالاً به دلیل استفاده بیشتر از سموم و آفت‌کش‌ها در باغ‌ها است.

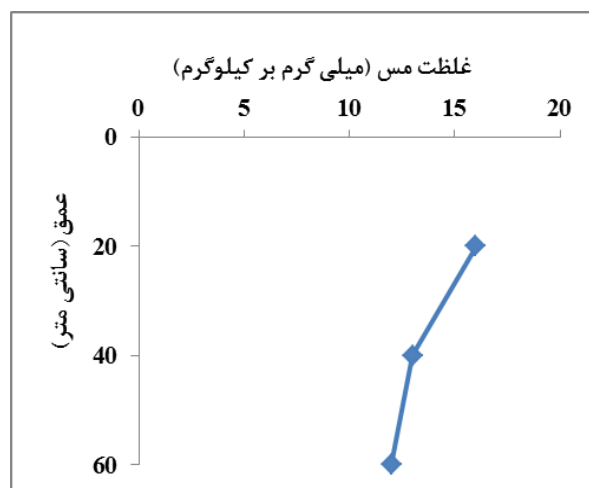
تغییرات غلظت مس با عمق خاک نیز نشان‌دهنده غلظت بالاتر مس در افق سطحی خاک می‌باشد (شکل ۴-۱۶). مس عنصری با تحرک بسیار پایین است و در محیط‌های قلیایی تقریباً بدون تحرک می‌باشد (Kabata-Pendias, 2001). بنابراین در نمونه مورد مطالعه pH قلیایی خاک و همچنین مقدار نسبتاً بالاتر ماده آلی در افق سطحی باعث تجمع و نگهداری مس انتشار یافته از کودها و آفت‌کش‌ها در سطح شده است. به طور کلی مس آزاد شده از فعالیت‌های انسان‌زاد در افق سطحی خاک (۰ تا ۱۵ سانتی‌متری) تجمع می‌یابد (Bradl, 2005).

غلظت بالاتر مس در نمونه‌ها نسبت به نمونه زمینه و همچنین غلظت بالاتر آن در افق سطحی خاک منشأ انسان‌زاد مس ناشی از فعالیت‌های کشاورزی را تأیید می‌کند. از میان واحدهای سنگی منطقه، شیل‌های سازند کرج و واحدهای تخریبی سازند فجن پتانسیل بالاتری برای انتشار مس دارند. گستره

غلظت مس در ماسه‌سنگ و سنگ آهک، به ترتیب ۱۰-۵ و ۱۰-۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم است (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007).



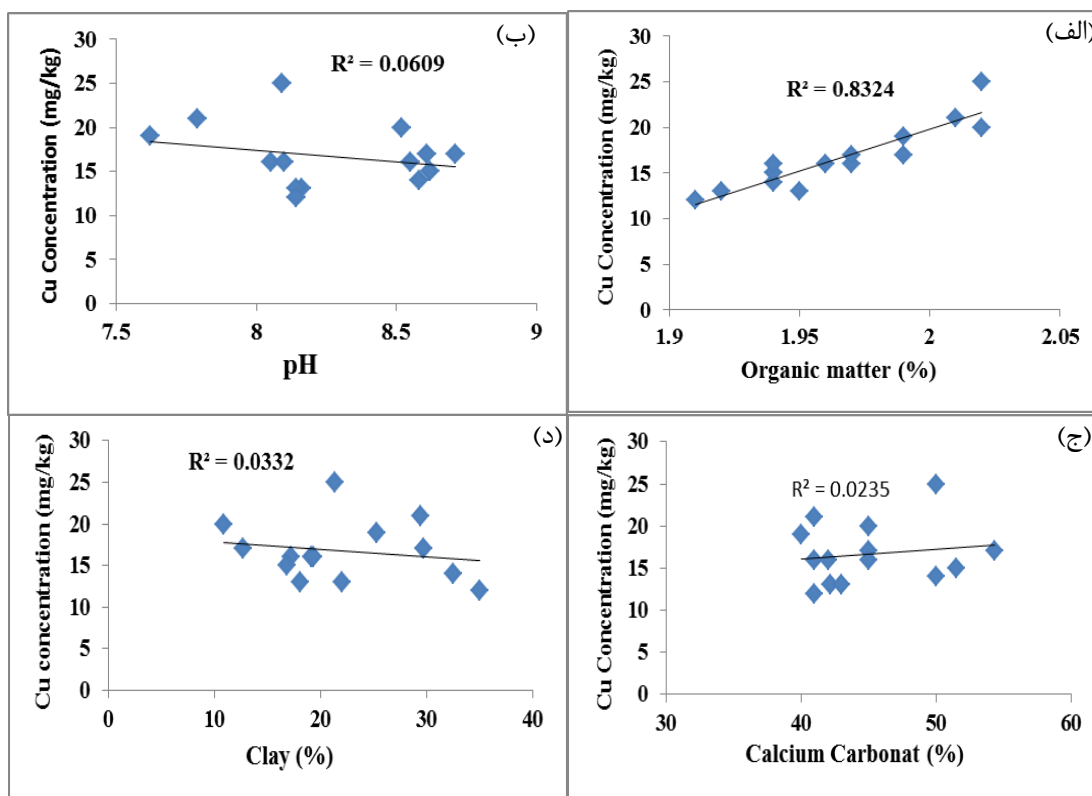
شکل ۴-۱۵- تغییرات غلظت مس در نمونه‌های خاک



شکل ۴-۱۶- تغییرات غلظت مس با عمق

بررسی اثرات خواص فیزیکوشیمیایی خاک بر روی غلظت مس نشان می‌دهد که از بین خواص بررسی شده ماده آلی بالاترین همبستگی مثبت ($r^2 = 0.8$) را با غلظت مس در نمونه‌ها دارد و با افزایش مقدار ماده آلی، مقدار مس نیز در نمونه‌ها افزایش می‌یابد (شکل ۴-۱۷ الف). بنابراین ماده آلی به عنوان یک مخزن مناسب برای نگهداری مس در نمونه‌ها می‌باشد. سایر پارامترها همبستگی معناداری با غلظت

مس در خاک نشان نمی‌دهند (شکل‌های ۱۷-۴ ب، ۱۷-۴ ج و ۱۷-۴ د).



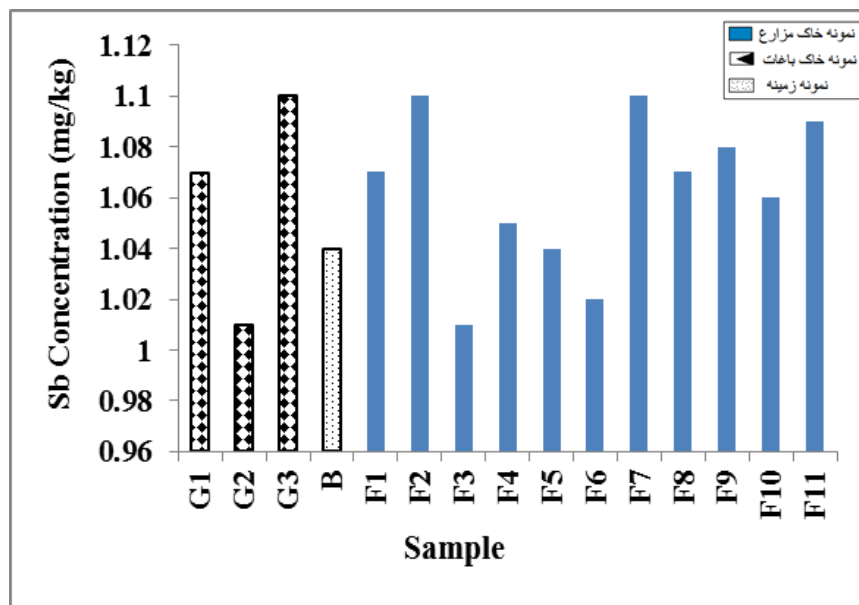
شکل ۱۷-۴- همبستگی بین غلظت مس با ماده آلی (الف)، pH (ب)، کربنات کلسیم (ج)، رس (د) در نمونه‌ها

۴-۳-۴- آنتیموان

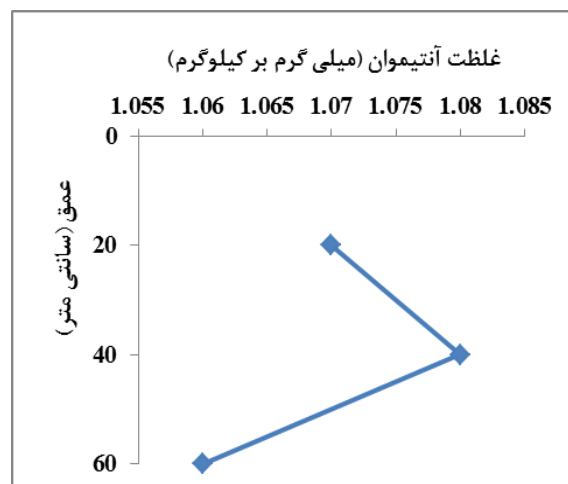
غلظت آنتیموان در نمونه‌های خاک مورد مطالعه از ۱/۰۱ تا ۱/۱ (میانگین ۱/۰۶) میلی‌گرم بر کیلوگرم متغیر است (شکل ۱۸-۴). غلظت آنتیموان در همه نمونه‌ها نسبت به میانگین غلظت آن در ترکیب خاک‌های جهانی (۱/۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم) پایین‌تر و نسبت به میانگین غلظت آن در پوسته (۰/۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم) بسیار بالاتر است. غلظت آنتیموان در خاک‌های مزارع و باغ‌ها و نمونه زمینه تفاوت قابل توجهی نشان نمی‌دهد و غلظت اندکی بالاتر برخی نمونه‌ها در مقایسه با نمونه زمینه احتمالاً به دلیل مصرف کودهای شیمیایی در مزارع و باغ‌ها است. کودهای شیمیایی پتانسیل انتشار آنتیموان به خاک را دارند اما میزان و آهنگ انتشار این عنصر از کودها به خاک بسیار اندک است (Hooda, 2010). غلظت آنتیموان در واحدهای رسوبی بیشتر از واحدهای آذرین و بین ۰/۹ تا ۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم متغیر است (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007). با توجه به گسترش

واحدهای رسوبی در منطقه غلظت آنتیموان در نمونه‌ها با این مقادیر مطابقت دارد.

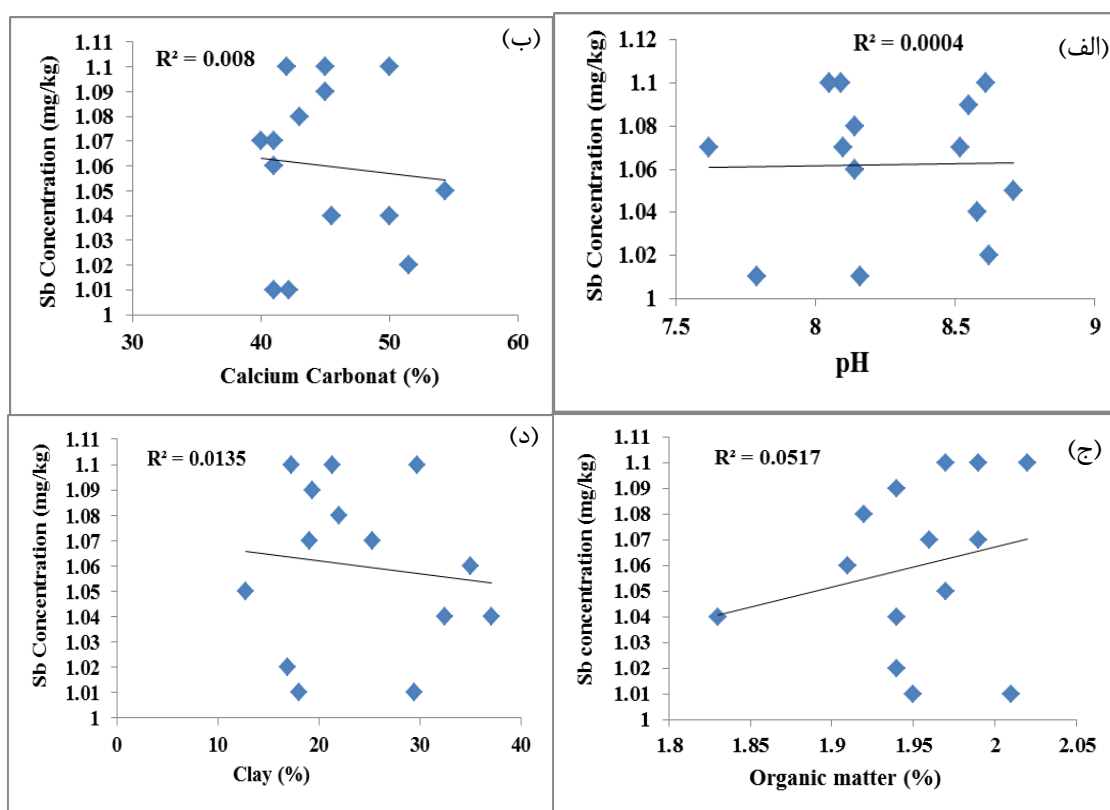
تغییرات غلظت آنتیموان با عمق در شکل (۴-۱۹) آورده شده است. غلظت آنتیموان در افق‌های مختلف خاک تقریباً برابر است. این عنصر به دلیل تشکیل اکسی‌آنیون در pH‌های قلیایی می‌تواند از خاک سطحی شسته شود و به افق‌های زیرین منتقل گردد (Hooda, 2010). به طور کلی منشأ اصلی آنتیموان در نمونه‌ها احتمالاً زمین‌زاد بوده و غلظت آن در اثر فعالیت‌های کشاورزی اندکی افزایش یافته است. آنتیموان با هیچ یک از خواص فیزیکوشیمیایی خاک همبستگی معناداری نشان نمی‌دهد (شکل‌های ۴-۲۰ الف، ۴-۲۰ ب، ۴-۲۰ ج و ۴-۲۰ د).



شکل ۴-۱۸- تغییرات غلظت آنتیموان در نمونه‌های خاک



شکل ۴-۱۹- تغییرات غلظت آنتیموان با عمق



شکل ۴-۲۰- همبستگی بین غلظت آنتیموان با pH (الف)، کربنات کلسیم (ب)، ماده آلی (ج)، رس (د) در نمونه‌ها

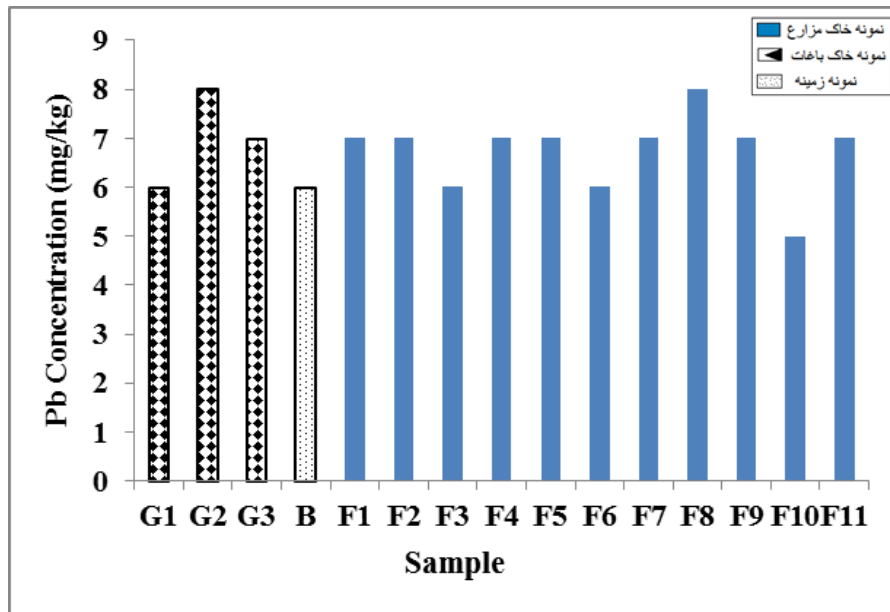
۴-۳-۵- سرب

غلظت سرب در نمونه‌های خاک مورد مطالعه بین ۵ تا ۸ (میانگین ۶/۷۸) میلی‌گرم بر کیلوگرم متغیر است که نسبت به میانگین غلظت آن در ترکیب خاک‌های جهانی (۲۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم) و پوسته (۱۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم) پایین‌تر است. تغییرات غلظت سرب در نمونه‌ها بسیار ناچیز است و تقریباً یکنواخت می‌باشد (شکل ۴-۲۱). غلظت سرب در نمونه زمینه نیز مشابه سایر نمونه‌ها است.

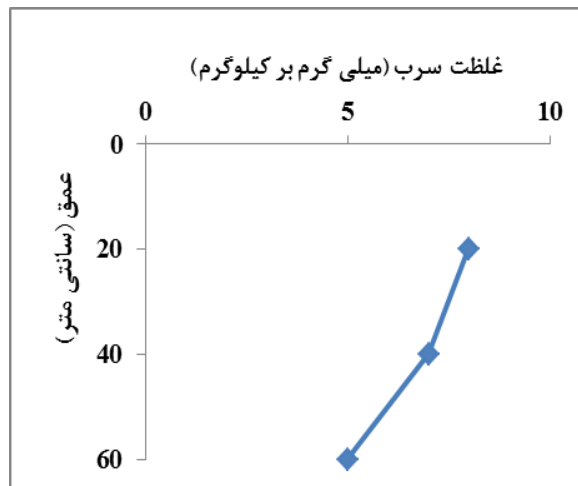
با توجه به شکل (۴-۲۲) غلظت سرب در افق‌های مختلف خاک تقریباً برابر است، بنابراین منشأ سرب در خاک منطقه عمدتاً از منابع طبیعی است. واحدهای شیلی و توف‌های سازند کرج و همچنین سنگ‌های تخریبی سازند فجن مهم‌ترین منشأ طبیعی سرب در خاک منطقه است، میانگین غلظت سرب در واحدهای آهکی و ماسه‌سنگی، پایین و حدود ۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم است (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007).

ترکیب کودهای فسفاتی، حاوی سرب است اما میزان انتشار این عنصر از کودهای فسفاتی بسیار ناچیز

و حدود ۲ گرم در هر هکتار است (Mclaughlim et al., 1996). به این ترتیب فعالیت‌های کشاورزی در این منطقه تأثیر مهمی بر روی غلظت سرب در خاک ندارد. کمترین مقدار سرب در نمونه‌ها مربوط به نمونه افق ۴۰-۶۰ سانتی‌متری خاک است که با توجه به تحرک پایین سرب به ویژه در محیط‌های قلیایی قابل توجیه است (Kabata-Pendias and Pendias, 2001).

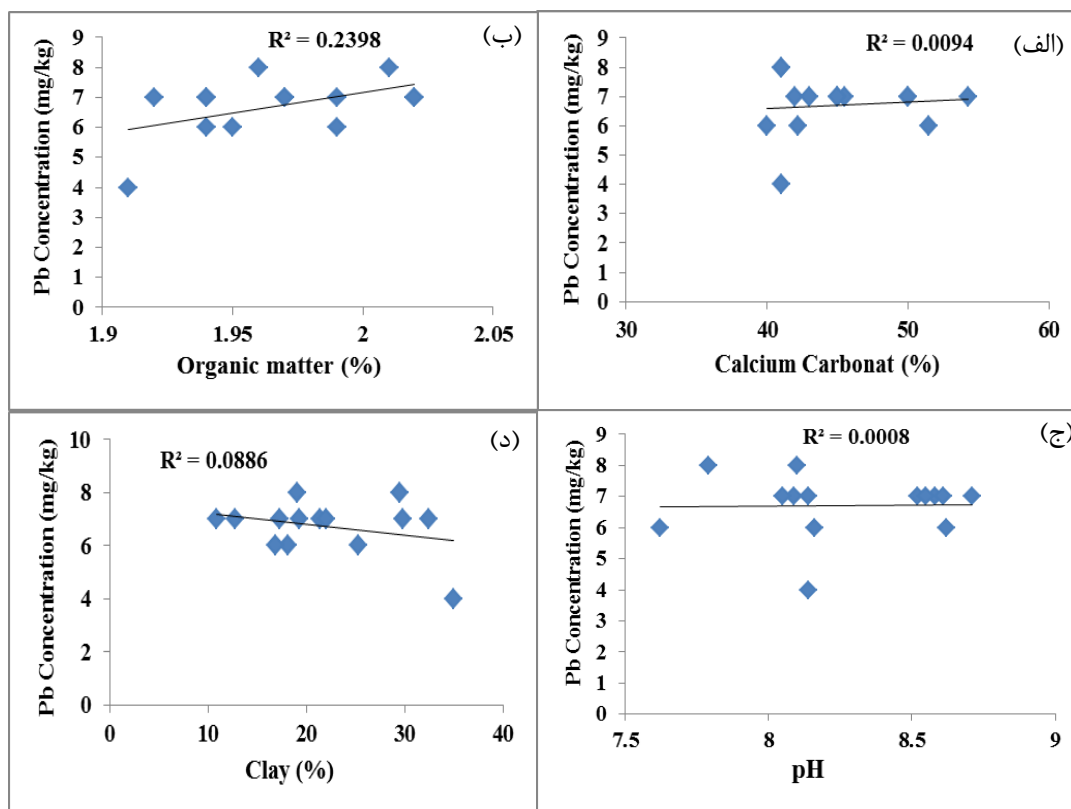


شکل ۴-۲۱- تغییرات غلظت سرب در نمونه‌های خاک



شکل ۴-۲۲- تغییرات غلظت سرب با عمق

سرب با خواص فیزیکوشیمیایی خاک همبستگی معناداری نشان نمی‌دهد (شکل‌های ۴-۲۳ الف، ۴-۲۳ ب، ۴-۲۳ ج و ۴-۲۳ د) که احتمالاً به دلیل بازه کم تغییرات آن در نمونه‌ها می‌باشد.



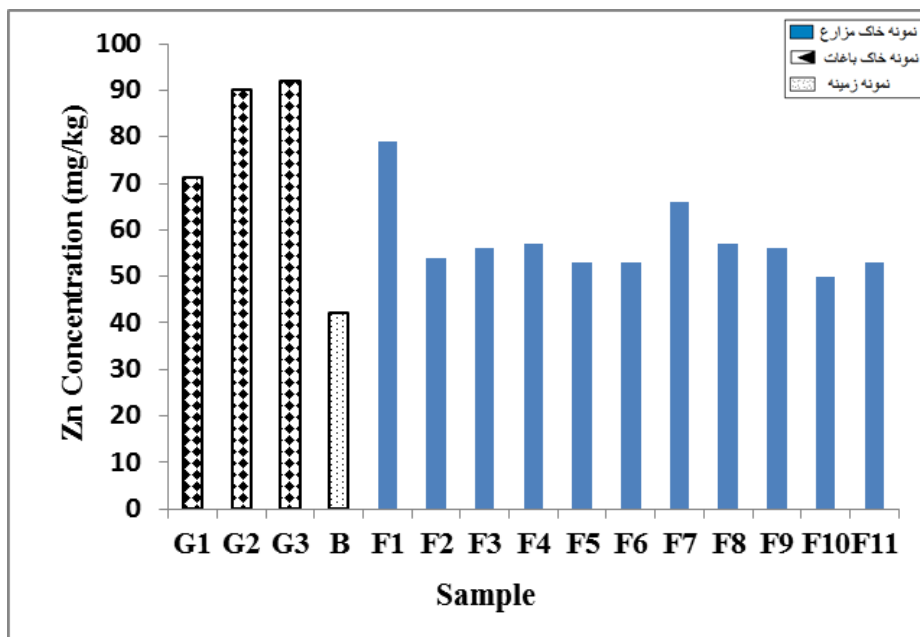
شکل ۴-۲۳- همبستگی بین غلظت سرب با کربنات کلسیم (الف)، ماده آلی (ب)، pH (ج)، رس (د) در نمونه‌ها

۴-۳-۶- روی

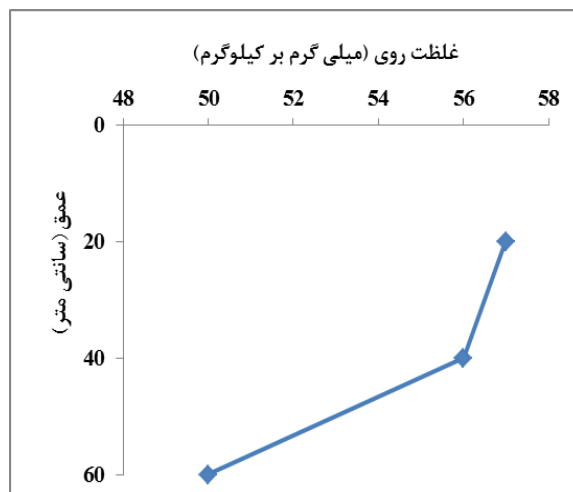
غلظت روی در نمونه‌های خاک مورد مطالعه بین ۵۳ تا ۹۲ (میانگین ۶۳/۳۵) میلی‌گرم بر کیلوگرم تغییر می‌کند (شکل ۴-۲۴) که نسبت به میانگین غلظت آن در ترکیب خاک‌های جهانی (۶۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم) اندکی بالاتر و نسبت به پوسته (۷۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم) پایین‌تر است. همچنین غلظت روی در همه نمونه‌ها نسبت به نمونه زمینه (۴۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم) بالاتر است. با توجه به رخنمون وسیع واحدهای رسوبی و نبود واحدهای مافیک، غلظت طبیعی روی در خاک‌های منطقه پایین است. به طور کلی میانگین غلظت روی در خاک‌های مشتق شده از واحدهای رسوبی ۴۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم است (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007). واحدهای شیلی و توف‌های سازند کرج مهم‌ترین منشأ طبیعی روی در خاک منطقه است.

غلظت روی در نمونه‌های مربوط به خاک باغ‌ها (میانگین ۸۴/۳۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم) بالاتر از خاک

مزارع (میانگین ۵۷/۶۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم) است. غلظت بالاتر روی در خاک باغ‌ها در مقایسه با خاک مزارع به دلیل استفاده بیشتر از سموم و آفت‌کش‌ها در باغ‌های منطقه است. تغییرات غلظت روی با عمق در شکل (۴-۲۵) آورده شده است. با توجه به این شکل غلظت روی در سطح خاک بالاتر از افق‌های عمیق‌تر است. بنابراین با توجه به غلظت بالاتر روی در نمونه‌ها نسبت به نمونه زمینه و غنی‌شدگی این عنصر در سطح نسبت به عمق، منشأ روی در خاک‌های منطقه عمدتاً انسان‌زاد می‌باشد و در اثر کاربرد کودها به ویژه کودهای حیوانی و همچنین سموم و آفت‌کش‌ها در خاک تجمع یافته است. کودهای حیوانی مقادیر قابل توجهی روی دارند، زیرا مکمل‌های غذایی مصرفی برای حیوانات سرشار از روی هستند (Xoing et al., 2011). همچنین روی یک جزء اصلی ترکیب سموم و آفت‌کش‌ها است (Mico et al., 2006).



شکل ۴-۲۴- تغییرات غلظت روی در نمونه‌های خاک

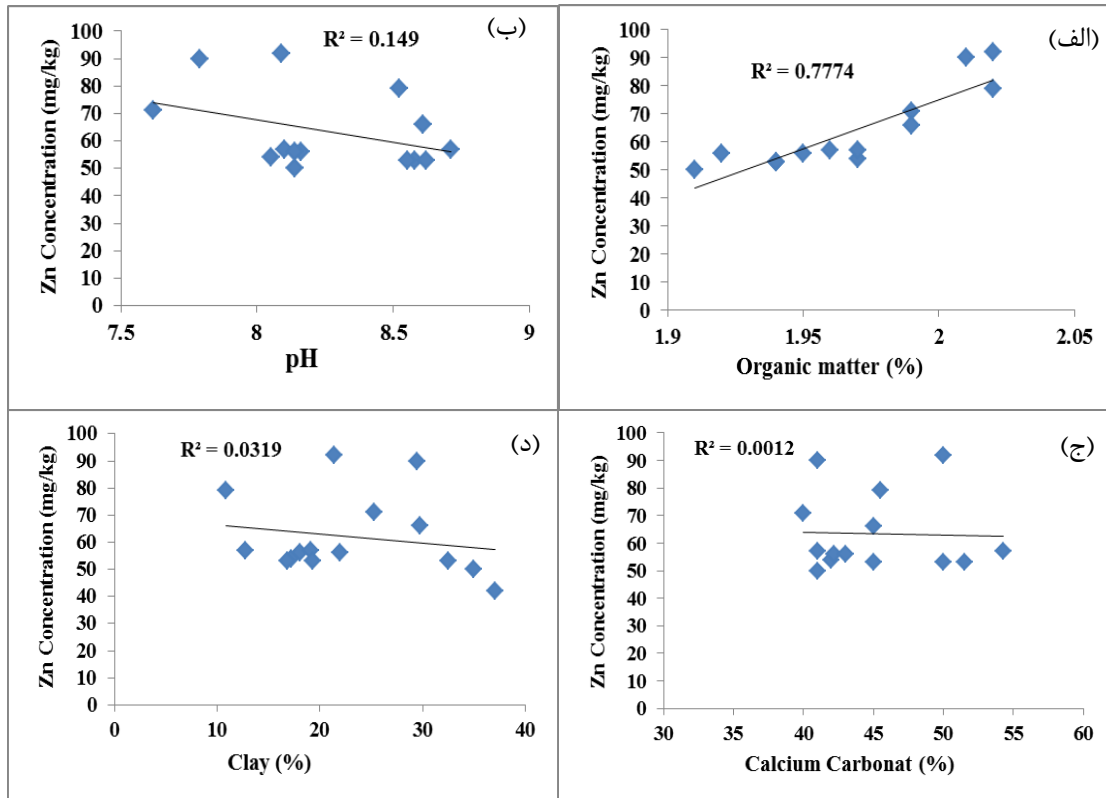


شکل ۴-۲۵- تغییرات غلظت روی با عمق

غلظت روی در خاک نیز تحت تأثیر خواص فیزیکوشیمیایی خاک قرار دارد. با توجه به شکل (۴-۲۶ الف) غلظت روی در نمونه‌ها همبستگی مثبت بالایی ($r^2 = 0.7$) با مقدار ماده آلی خاک نشان می‌دهد و با افزایش مقدار ماده آلی، غلظت روی نیز افزایش می‌یابد، به عبارتی ماده آلی در این نمونه‌ها به عنوان مخازن مهمی برای نگهداری روی می‌باشند. اگر چه روی عنصری بسیار متحرک است اما مواد آلی در خاک به ویژه در شرایط قلیایی و خنثی قادر به نگهداری روی در خاک هستند (Peganova, 2004). (and Edler, 2004) به عبارتی جذب شیمیایی روی به وسیله لیگاندهای آلی یکی از سازوکارهای مهم جذب روی در خاک‌های قلیایی است (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007).

با توجه به شکل (۴-۲۶ ب) تغییرات غلظت روی با pH همبستگی معناداری نشان نمی‌دهد، اما در نمونه‌های خاک باغ‌ها که pH کمتری نسبت به نمونه‌های زراعی دارند غلظت روی بالاتر است که احتمالاً به دلیل تشکیل کمپلکس‌های روی-آلی می‌باشد که حتی در pHهای پایین در خاک پایدارند (Kabata-Pendias, 2011). غلظت روی با کربنات‌ها و میزان رس همبستگی معناداری نشان

نمی‌دهد (شکل‌های ۴-۲۶ ج و ۴-۲۶ د)



شکل ۴-۲۶- همبستگی بین غلظت روی با ماده آلی (الف)، pH (ب)، کربنات کلسیم (ج)، رس (د) در نمونه‌ها

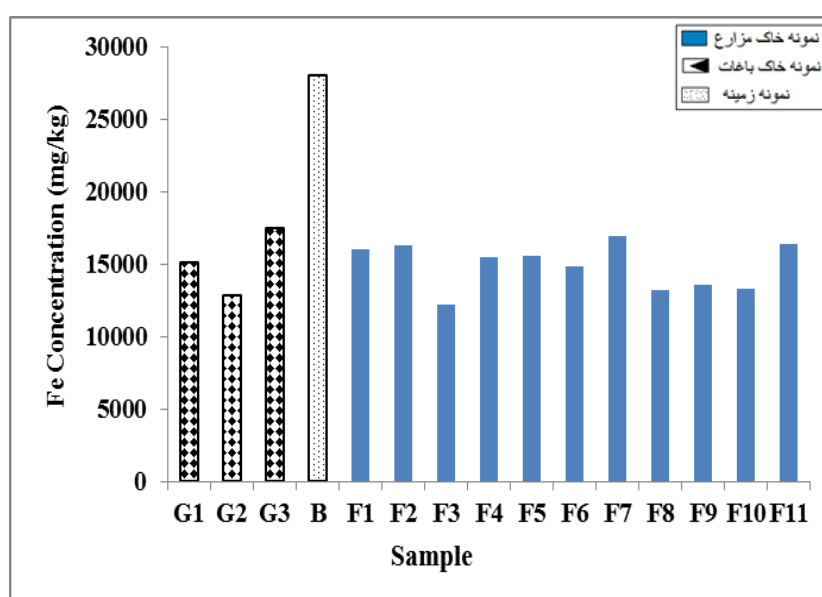
۴-۳-۷- آهن

غلظت آهن در نمونه‌های خاک مورد مطالعه از ۱۲۲۳۹ تا ۱۷۵۱۸ (میانگین ۱۴۹۸۶) میلی‌گرم بر کیلوگرم تغییر می‌کند (شکل ۴-۲۷) که در مقایسه با میانگین غلظت آن در ترکیب خاک‌های جهانی (۳۲۰۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم) و پوسته (۴۱۰۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم) بسیار پایین‌تر است. از میان واحدهای سنگی منطقه، شیل‌ها و توف‌های سازند کرج و همچنین واحدهای تخریبی سازند فجن پتانسیل بالاتری برای انتشار آهن به خاک دارند. به طور کلی با توجه به گسترش واحدهای رسوبی در محدوده مورد مطالعه و نبود واحدهای مافیک و اولترامافیک، غلظت‌های پایین آهن در منطقه قابل توجیه می‌باشد، زیرا گستره غلظت آهن در واحدهای رسوبی ۲۰۰۰۰-۴۰۰۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم است (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007). همچنین پایین بودن غلظت آهن در خاک منطقه می‌تواند به دلیل نابالغ بودن خاک باشد، میزان پایین رس خاک نیز این موضوع را توجیه می‌کند.

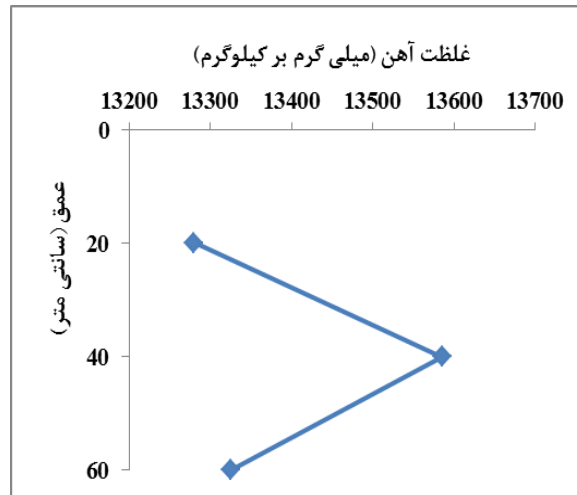
همچنین غلظت آهن در همه نمونه‌ها نسبت به غلظت آن در نمونه زمینه (۲۸۰۲۳ میلی‌گرم بر

کیلوگرم) نیز پایین تر است که احتمالاً به دلیل آبشویی آهن از خاک و ورود آن به منابع آب زیرزمینی است. غلظت نسبتاً بالای آهن در منابع آب زیرزمینی منطقه (بخش ۵-۱) این موضوع را تأیید می کند. میانگین غلظت آهن در نمونه های مربوط به خاک باغها (میانگین ۱۴۷۱۹ میلی گرم بر کیلوگرم) نسبت به خاک مزارع (میانگین ۱۵۰۳۳/۰۹ میلی گرم بر کیلوگرم) کمتر است. درختان میوه برای رشد و بارور شدن مقادیر بالایی آهن نیاز دارند و در نتیجه آهن بالایی را از خاک جذب می کنند (سیلسپور، ۱۳۸۶). بنابراین کمبود آهن در خاک باغها نسبت به خاک مزارع بیشتر است.

تغییرات غلظت آهن با عمق در شکل (۴-۲۸) آورده شده است. با توجه به شکل، غلظت آهن در لایه های زیرین نسبت به لایه سطحی بالاتر است و بیشترین غلظت آهن در افق ۴۰-۲۰ سانتی متری مشاهده می شود. آهن با اتصال به مواد آلی و تشکیل ترکیباتی به نام کلیت (Chelate) به صورت محلول در می آید و به افق های زیرین آبشویی می شود. کلیت های تشکیل شده در اثر عواملی مانند تغییرات غلظت یونی محلول در عمق بیشتر ناپایدار می شوند و آهن از کمپلکس جدا می شود و به صورت اکسید آهن رسوب می کند و باعث تجمع آهن در افق های زیرین می شود (Eby, 2004). به طور کلی با توجه به بالا بودن غلظت آهن در نمونه زمینه و افق های عمقی نسبت به سطح منشأ اصلی آهن در منطقه زمین زاد است.

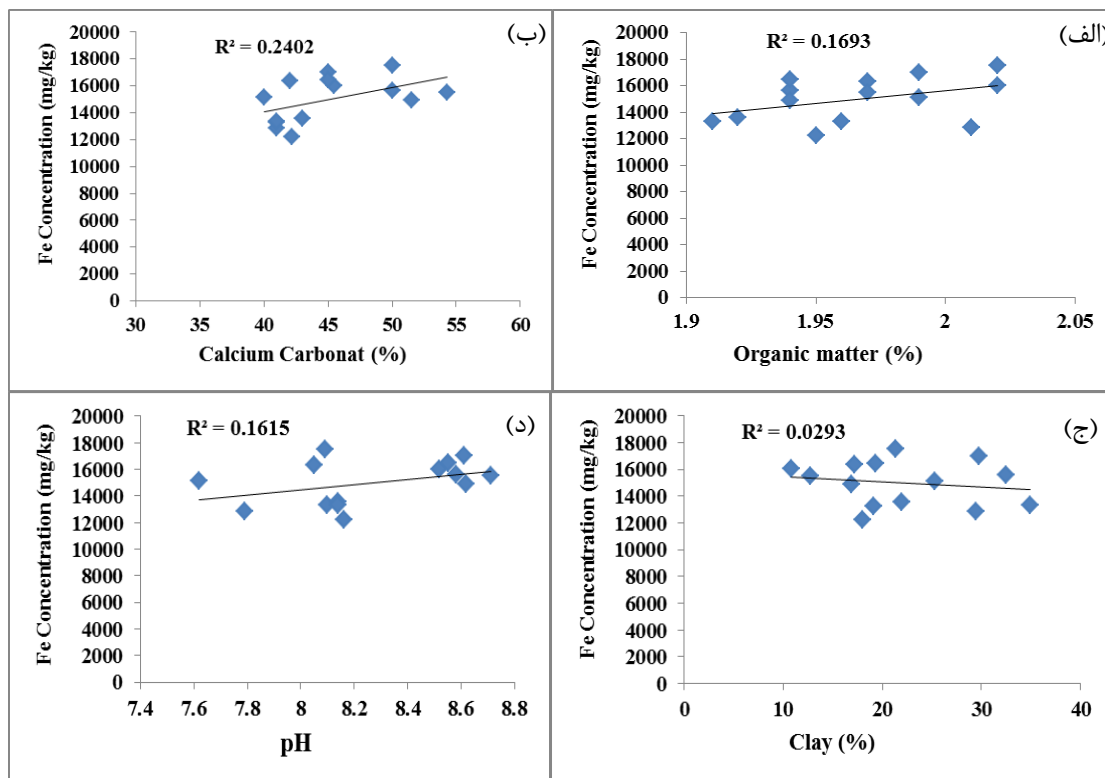


شکل ۴-۲۷- تغییرات غلظت آهن در نمونه های خاک



شکل ۴-۲۸- تغییرات غلظت آهن با عمق

آهن با خواص فیزیکوشیمیایی خاک همبستگی معناداری نشان نمی‌دهد (شکل‌های ۴-۲۹ الف، ۴-۲۹ ب، ۴-۲۹ ج و ۴-۲۹ د)



شکل ۴-۲۹- همبستگی بین غلظت آهن با کربنات کلسیم (الف)، ماده آلی (ب)، pH (ج)، رس (د) در نمونه‌ها

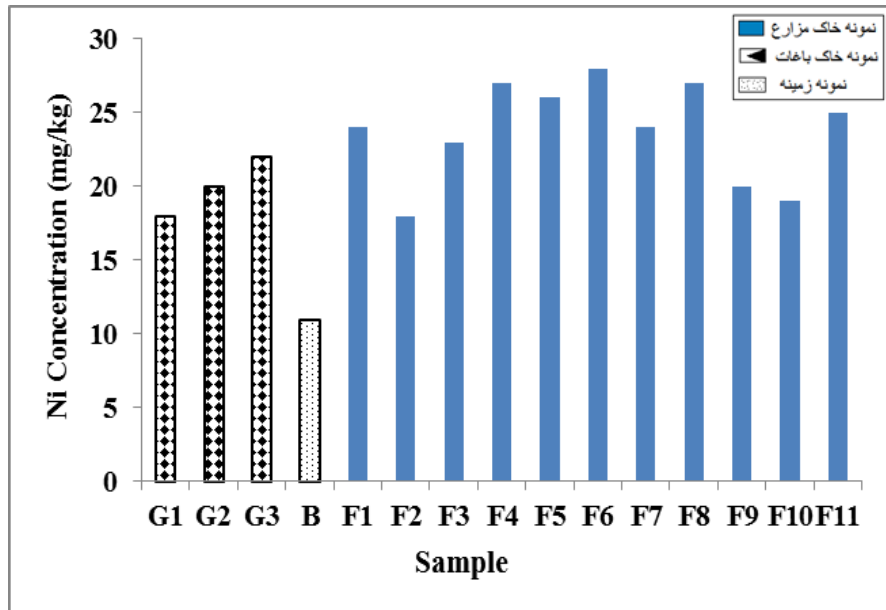
۴-۳-۸- نیکل

محدوده غلظت نیکل در نمونه‌های خاک مورد مطالعه از ۱۸ تا ۲۸ (میانگین ۲۲/۹۲) میلی‌گرم بر کیلوگرم متغیر است (شکل ۴-۳۰) که در مقایسه با میانگین غلظت آن در ترکیب خاک‌های جهانی

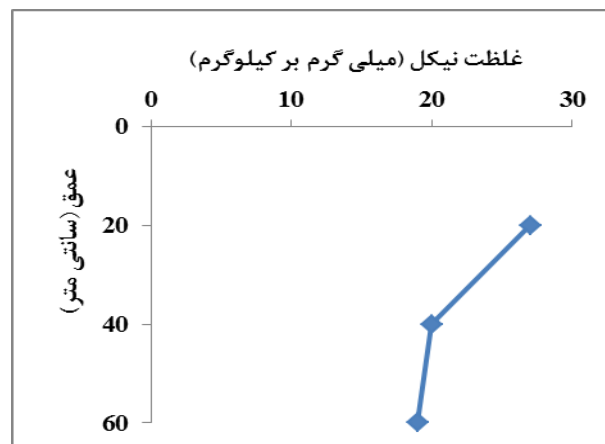
(۳۴ میلی گرم بر کیلوگرم) و پوسته (۸۰ میلی گرم بر کیلوگرم) پایین تر است. همچنین غلظت نیکل در نمونه‌های مورد مطالعه نسبت به نمونه زمینه (۱۲ میلی گرم بر کیلوگرم) بالاتر است. از میان واحدهای رسوبی منطقه واحدهای شیلی سازند کرج و واحدهای تخریبی سازند فجن قابلیت بالاتری برای انتشار نیکل به خاک دارا می‌باشند. میانگین غلظت نیکل در واحدهای آهکی و ماسه‌سنگی که در منطقه گسترش بسیاری دارند ۱۱ میلی گرم بر کیلوگرم است (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007).

میانگین غلظت نیکل در نمونه‌های مربوط به خاک مزارع (۲۴/۴۱ میلی گرم بر کیلوگرم) بالاتر از خاک باغ‌ها (۲۰ میلی گرم بر کیلوگرم) است.

تغییرات غلظت نیکل با عمق در شکل (۴-۳۱) آورده شده است. غلظت نیکل در لایه سطحی نسبت به لایه‌های زیرین بیشتر است که بر اساس آن می‌توان یک منشأ انسان‌زاد برای نیکل در نظر گرفت. همچنین با توجه به pH قلیایی خاک منطقه و وجود درصد بالای کربنات کلسیم در خاک احتمال انتقال نیکل به لایه‌های زیرین خاک کم بوده و این عنصر بیشتر در افق سطحی تجمع یافته است. بنابراین با توجه به غلظت بالاتر نیکل در نمونه‌ها نسبت به نمونه زمینه و همچنین غنی‌شدگی آن در لایه سطحی، منشأ نیکل در خاک مزارع و باغ‌ها عمدتاً استفاده از کودهای فسفاتی و حیوانی است. کودها به ویژه کودهای حیوانی مقادیر بالایی نیکل به خاک وارد می‌کنند (Franco et al., 2006).



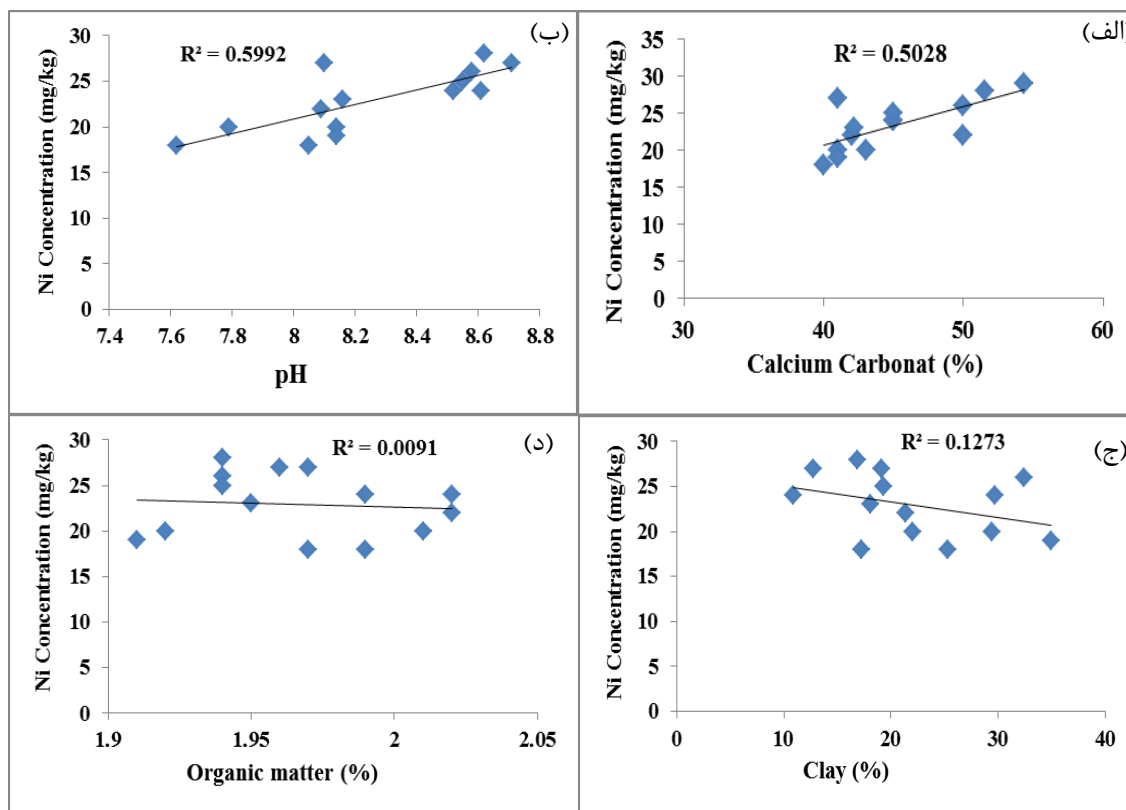
شکل ۴-۳۰- تغییرات غلظت نیکل در نمونه‌های خاک



شکل ۴-۳۱- تغییرات غلظت نیکل با عمق

ارتباط بین خواص فیزیکوشیمیایی خاک و غلظت نیکل نیز مورد بررسی قرار گرفت. بر طبق شکل (۴-۳۲ الف) بین غلظت نیکل و درصد کربنات نمونه‌ها ارتباط مستقیمی وجود دارد، به عبارتی با افزایش میزان کربنات، غلظت نیکل در نمونه‌ها افزایش می‌یابد. به طور کلی در خاک‌های آهکی جذب شیمیایی نیکل به وسیله CaCO_3 و رسوب NiCO_3 نقش مهمی در انباشت نیکل در خاک دارد (Purcell and Peters, 1998). همچنین غلظت نیکل در خاک با مقادیر pH همبستگی معناداری ($r^2=0.5$) نشان می‌دهد و با افزایش pH غلظت آن در نمونه‌ها بالا می‌رود. به عبارتی در pH قلیایی تحرک نیکل کاهش یافته و در خاک رسوب می‌کند (شکل ۴-۳۲ ب). نیکل با درصد رس و ماده آلی

خاک همبستگی معناداری نشان نمی‌دهد (شکل‌های ۳۲-۴ ج و ۳۲-۴ د).



شکل ۳۲-۴- همبستگی بین غلظت نیکل با کربنات کلسیم (الف)، pH (ب)، رس (ج)، ماده آلی (د) در نمونه‌ها

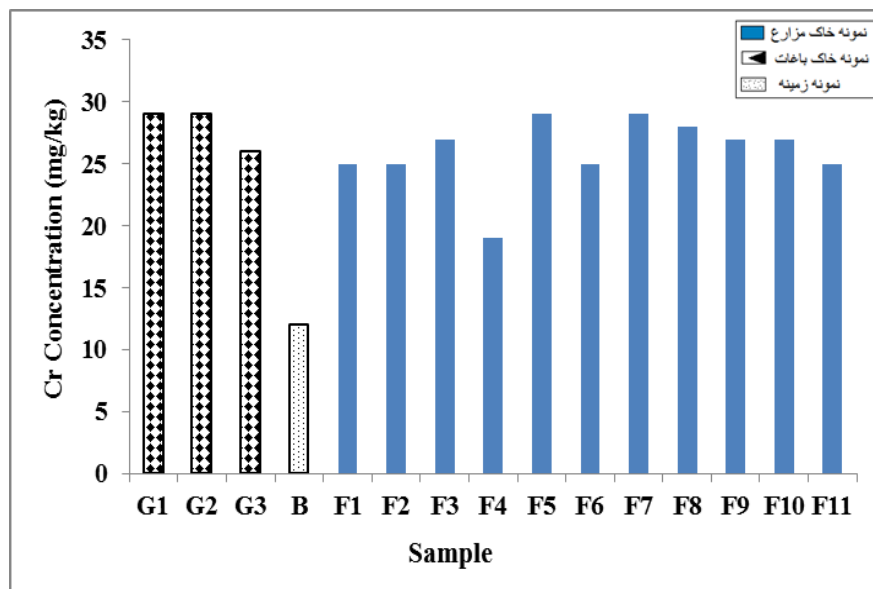
۴-۳-۹- کروم

غلظت کروم در نمونه‌های خاک مورد مطالعه بین ۱۹ تا ۲۹ (میانگین ۲۶/۴۲) میلی‌گرم بر کیلوگرم متغیر است (شکل ۳۳-۴). غلظت کروم در همه نمونه‌ها نسبت به میانگین غلظت آن در ترکیب خاک‌های جهانی (۸۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم) و پوسته (۱۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم) پایین‌تر است. همچنین غلظت آن در همه نمونه‌ها در مقایسه با نمونه زمینه (۱۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم) بالاتر است. تغییرات غلظت کروم با عمق در شکل (۳۴-۴) آورده شده است. غلظت کروم در لایه سطحی بالاتر است، هر چند اختلاف بین غلظت کروم در لایه سطحی با لایه‌های عمیق‌تر اندک است. با توجه به pH قلیایی خاک احتمال انتقال کروم به لایه‌های زیرین خاک بالا بوده و این عنصر به لایه‌های زیرین منتقل شده است، زیرا کروم در pH‌های قلیایی در محلول خاک اکسی‌آنیون تشکیل می‌دهد و در این شرایط تحرک آن بسیار بالا می‌باشد و با کاهش pH تحرک آن کمتر می‌شود (Hooda, 2010).

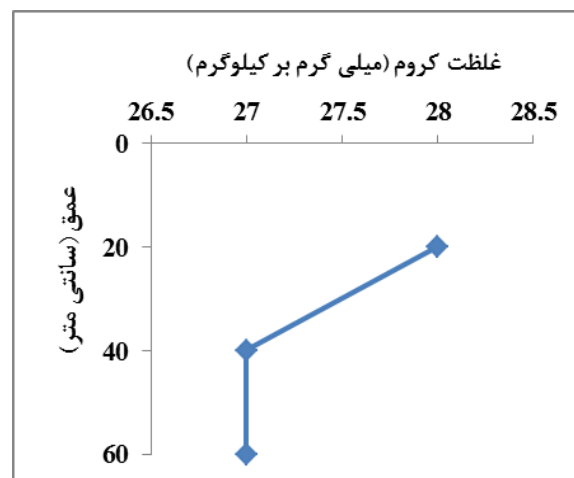
بنابراین دلیل اختلاف اندک بین غلظت آن در عمق‌های مختلف احتمالاً تحرک بالای آن در pH قلیایی و حرکت آزادانه آن در خاک می‌باشد.

به طور کلی با توجه به غلظت بالاتر کروم در نمونه‌ها نسبت به نمونه زمینه و همچنین بالاتر بودن غلظت آن در لایه‌های سطحی خاک، منشأ اصلی کروم فعالیت‌های کشاورزی و استفاده از کودهای فسفاتی است، زیرا این کودها در ترکیب خود مقادیر بالایی کروم دارند (Kabata-Pendias, 2001).

مهم‌ترین منشأ طبیعی کروم در منطقه واحدهای شیلی سازند کرج است، چرا که شیل‌ها منابع مهمی برای انتشار کروم به شمار می‌روند (He et al., 2005).

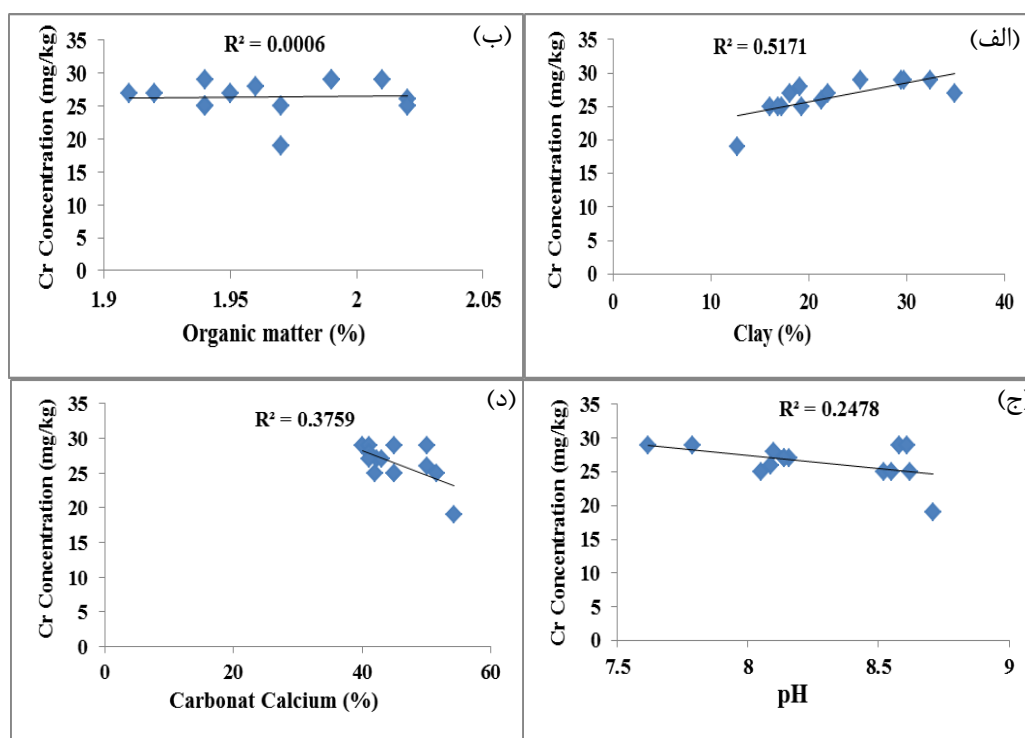


شکل ۴-۳۳- تغییرات غلظت کروم در نمونه‌های خاک



شکل ۴-۳۴- تغییرات غلظت کروم با عمق

با بررسی ارتباط غلظت کروم در نمونه‌ها با خواص فیزیکوشیمیایی خاک، همبستگی معناداری ($r^2 = 0.5$) بین کروم و کانی‌های رسی مشاهده می‌شود (شکل ۴-۳۵ الف). کروم به سرعت به وسیله کانی‌های رسی جذب می‌شود به گونه‌ای که ۹۰ درصد از کروم رها شده به خاک از منابع مختلف توسط کانی‌های رسی جذب می‌گردد (Hooda, 2010). کروم با سایر پارامترهای فیزیکوشیمیایی خاک همبستگی معناداری نشان نمی‌دهد (شکل‌های ۴-۳۵ ب، ۴-۳۵ ج و ۴-۳۵ د)



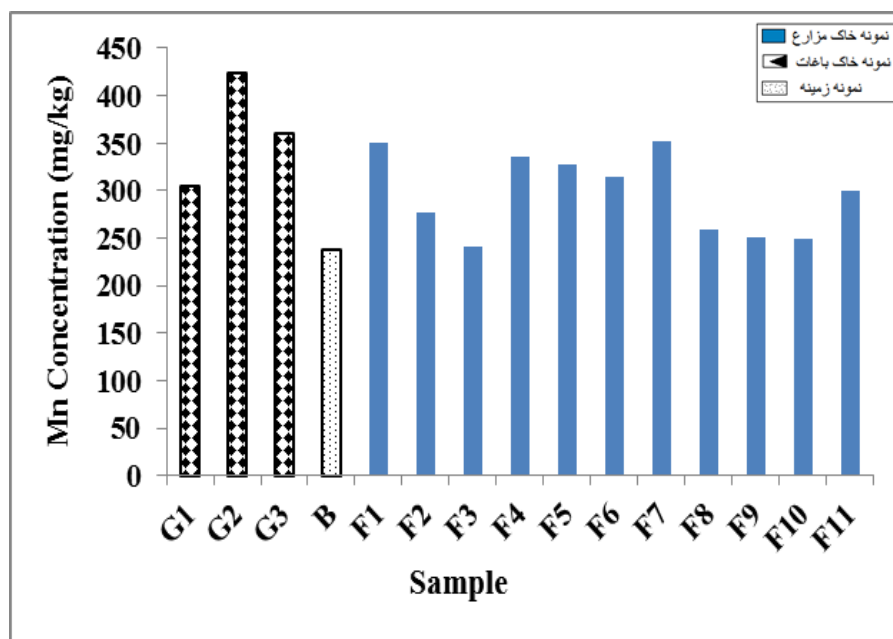
شکل ۴-۳۵- همبستگی بین غلظت کروم با رس (الف)، ماده آلی (ب)، pH (ج)، کربنات کلسیم (د) در نمونه‌ها

۴-۳-۱۰- منگنز

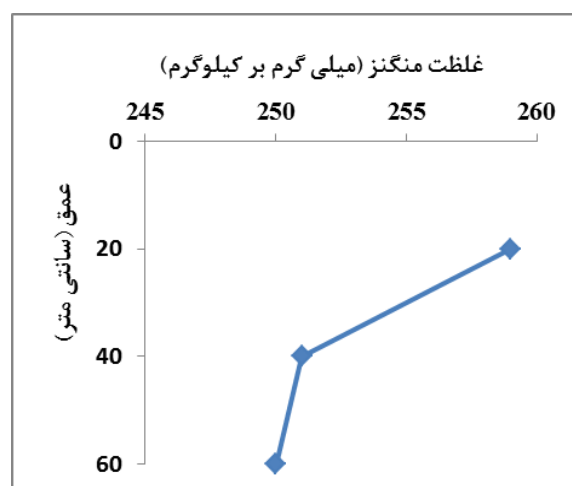
غلظت منگنز در نمونه‌های خاک مورد مطالعه بین ۲۴۱-۴۲۴ (میانگین ۳۱۰/۷۱) میلی‌گرم بر کیلوگرم تغییر می‌کند (شکل ۴-۳۶) که نسبت به میانگین غلظت آن در ترکیب خاک‌های جهانی (۷۶۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم) و پوسته (۹۵۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم) پایین‌تر است. همچنین میانگین غلظت منگنز در نمونه‌ها نسبت به نمونه زمینه (۲۳۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم) بالاتر است.

شکل (۴-۳۷) تغییرات غلظت منگنز با عمق را نشان می‌دهد. منگنز در افق سطحی غنی‌شدگی نشان می‌دهد. کمپلکس‌های منگنز- ماده آلی در افق سطحی خاک که ماده آلی بیشتر است تجمع می‌یابد

(Bradl, 2005)، به این ترتیب منشأ منگنز در نمونه‌ها با کاربرد کودها در کشاورزی مرتبط است، زیرا کاربرد کودها در مزارع می‌تواند باعث انتشار ریزمغذی‌ها از جمله منگنز به خاک‌ها شود (Domingo et al., 2009). همچنین غلظت زمینه منگنز در منطقه نیز احتمالاً به حضور واحدهای شیلی مرتبط است، زیرا این واحدها پتانسیل انتشار منگنز دارند (He et al., 2005).



شکل ۴-۳۶- تغییرات غلظت منگنز در نمونه‌های خاک

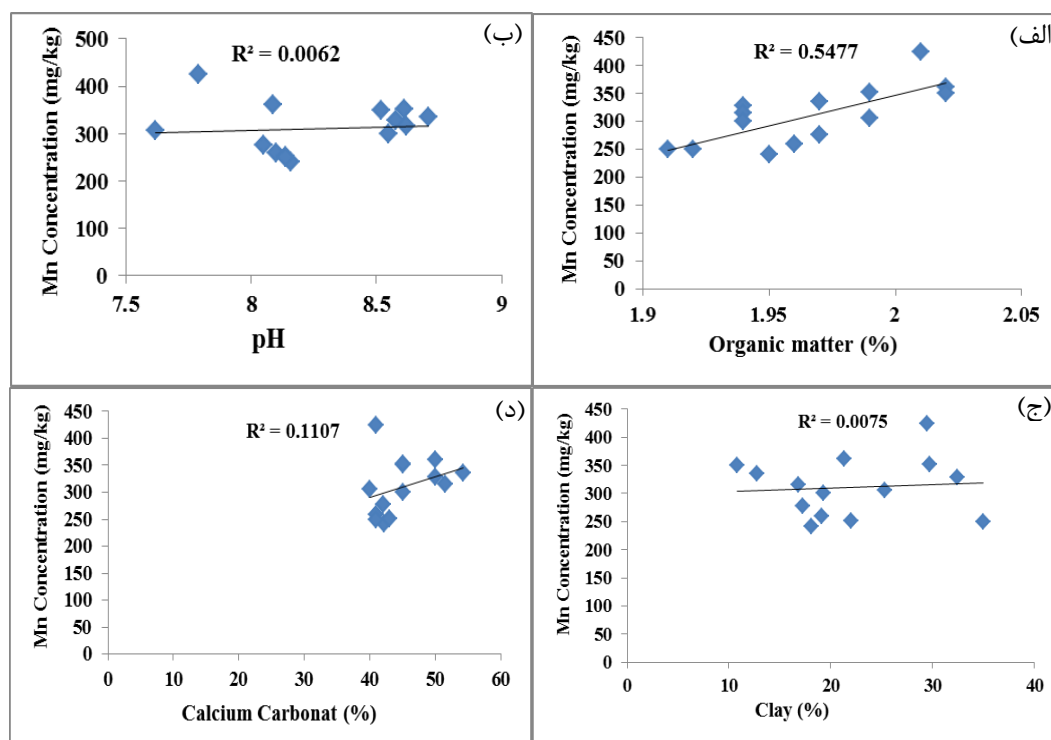


شکل ۴-۳۷- تغییرات غلظت منگنز با عمق

با بررسی تأثیر خواص فیزیکوشیمیایی خاک بر روی غلظت منگنز در نمونه‌ها همبستگی معناداری بین ماده آلی و منگنز ($r^2 = 0.5$) در نمونه‌ها مشاهده می‌شود (شکل ۴-۳۸ الف). منگنز با ایجاد پیوند با ماده آلی و ایجاد کمپلکس‌های پایدار در خاک به ویژه در لایه‌های سطحی غنی از ماده آلی تجمع

می‌یابد و تثبیت می‌شود (Bradl, 2005). غلظت منگنز با سایر پارامترها همبستگی نشان نمی‌دهد

(شکل‌های ۳۸-۴ ب، ۳۸-۴ ج و ۳۸-۴ د)



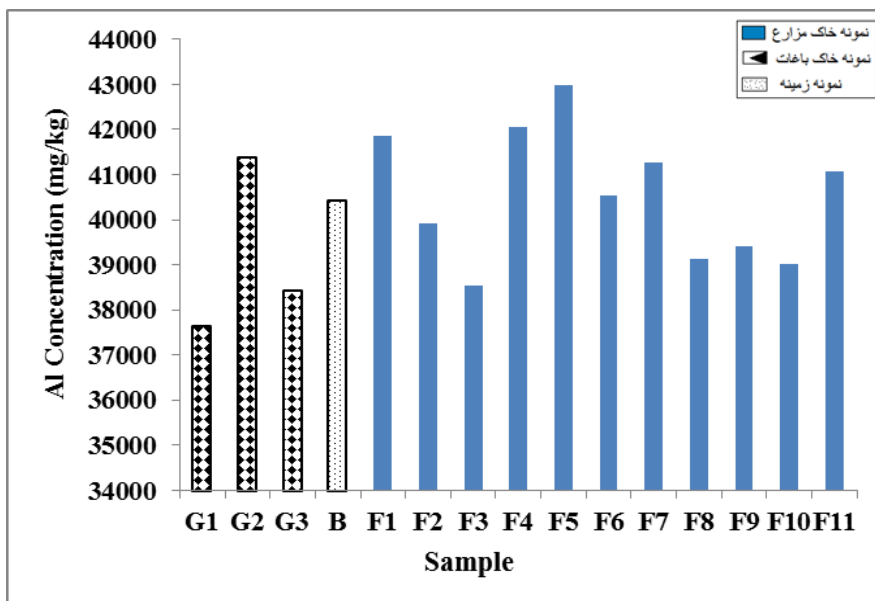
شکل ۳۸-۴- همبستگی بین غلظت منگنز با ماده آلی (الف)، pH (ب)، رس (ج)، کربنات کلسیم (د) در نمونه‌ها

۴-۳-۱۱- آلومینیم

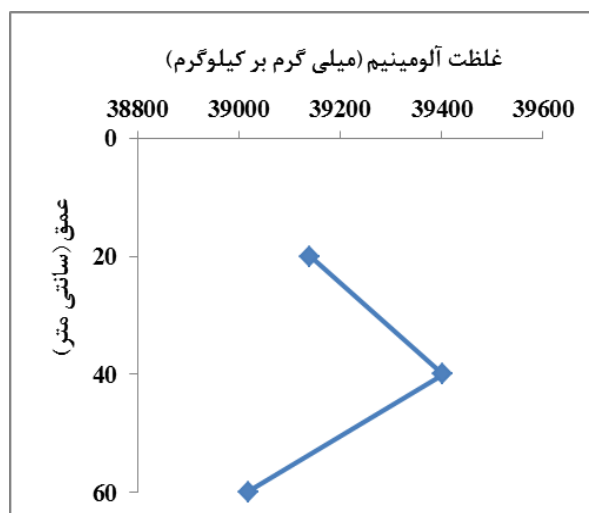
غلظت آلومینیم در نمونه‌های خاک مورد مطالعه بین ۳۷۶۵۳ تا ۴۲۹۹۸ (میانگین ۴۰۲۳۷/۲۹) میلی‌گرم بر کیلوگرم تغییر می‌کند (شکل ۴-۳۹) که در مقایسه با میانگین غلظت آن در ترکیب خاک‌های جهانی (۶۷۰۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم) و پوسته (۸۲۰۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم) بسیار پایین‌تر است. غلظت آلومینیم در نمونه زمينه نیز تقریباً مشابه سایر نمونه‌ها است.

تغییرات غلظت آلومینیم با عمق در شکل (۴-۴۰) آورده شده است. بالاترین غلظت آن در افق ۴۰-۲۰ سانتی‌متری است. با توجه به غلظت بالاتر آلومینیم در لایه زیرین نسبت به سطح و با در نظر گرفتن مقدار مشابه آن در نمونه زمينه با سایر نمونه‌ها، منشأ آن زمین‌زاد است. از میان واحدهای سنگی منطقه توف‌های سبز و شیل توفی سازند کرج قابلیت بالایی برای انتشار آلومینیم به خاک دارند. غلظت آلومینیم در نمونه‌ها با خواص فیزیکوشیمیایی خاک همبستگی معناداری نشان نمی‌دهد

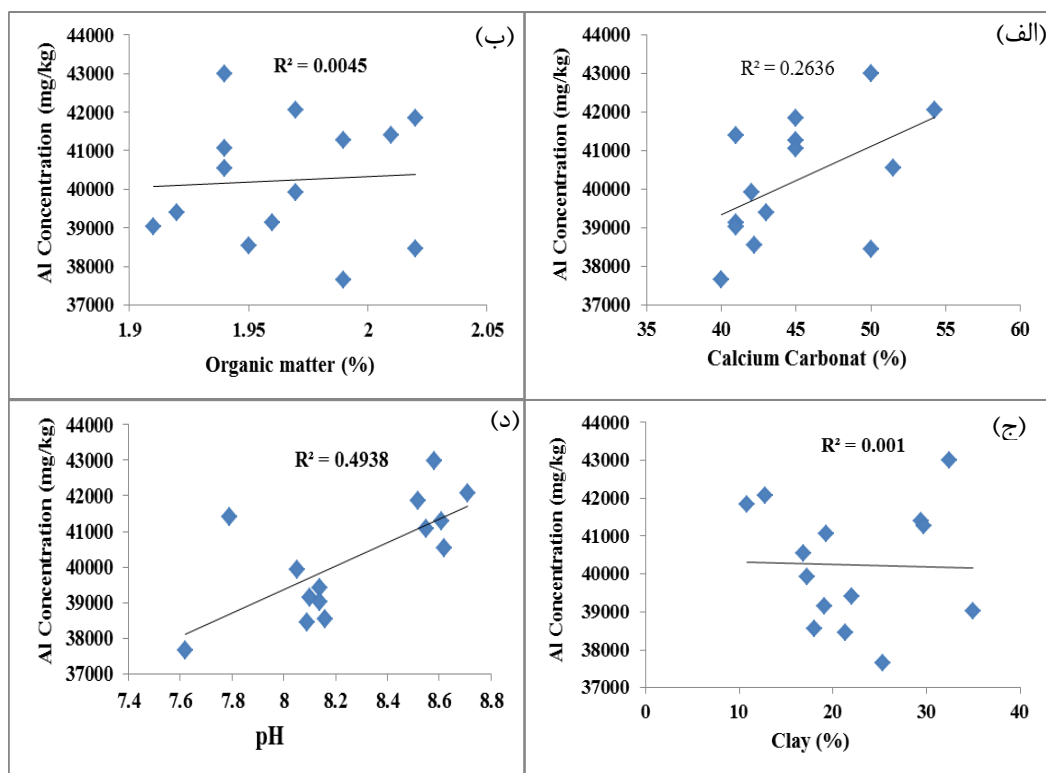
(شکل‌های ۴-۴ الف، ۴-۴ ب، ۴-۴ ج و ۴-۴ د).



شکل ۴-۳۹- تغییرات غلظت آلومینیم در نمونه‌های خاک



شکل ۴-۴۰- تغییرات غلظت آلومینیم با عمق



شکل ۴-۴- همبستگی بین غلظت آلومینیم با کربنات کلسیم (الف)، ماده آلی (ب)، pH (ج)، رس (د) در نمونه‌ها

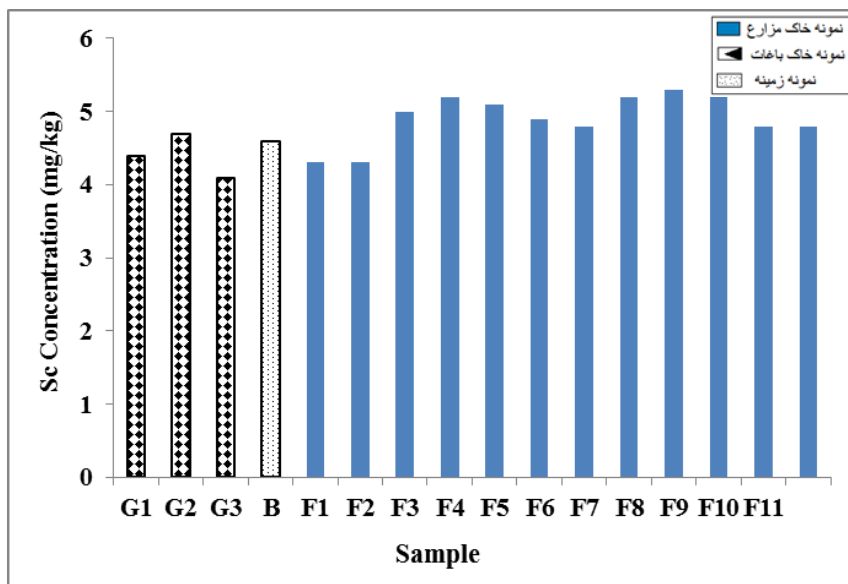
۴-۳-۱۲- اسکاندیم

غلظت اسکاندیم در نمونه‌های خاک مورد مطالعه بین ۴/۱ تا ۵/۳ (میانگین ۴/۸۱) میلی‌گرم بر کیلوگرم متغیر است (شکل ۴-۴) که در مقایسه با میانگین غلظت آن در ترکیب خاک‌های جهانی (۱۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم) و پوسته (۱۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم) پایین‌تر می‌باشد. غلظت آن در نمونه زمینه نیز مشابه سایر نمونه‌ها است.

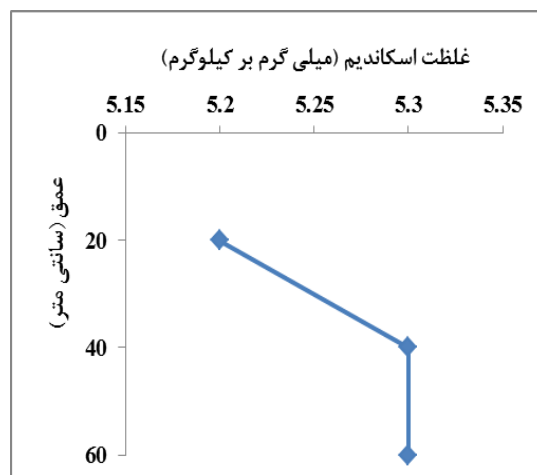
بر طبق شکل (۴-۴۳) توزیع غلظت اسکاندیم در عمق‌های مختلف خاک تقریباً یکنواخت است و غلظت آن در لایه‌های زیرین اندکی از لایه سطحی بالاتر است. با توجه به غلظت پایین و یکنواخت این عنصر در نمونه‌ها، منشأ اسکاندیم در خاک‌های مورد مطالعه احتمالاً طبیعی است. مهم‌ترین واحد سنگی در منطقه که پتانسیل بالایی برای انتشار اسکاندیم دارد سنگ‌های آتشفشانی سازند کرج است، زیرا سنگ‌های آتشفشانی مقادیر بالایی اسکاندیم در ترکیب خود دارند (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007) همچنین محدوده غلظت اسکاندیم در واحدهای آهکی و ماسه‌ای که در

منطقه گسترش زیادی دارند، به ترتیب ۵-۰/۵ و ۳-۱ میلی گرم بر کیلوگرم است که با غلظت‌های مشاهده شده در خاک‌های مورد مطالعه مطابقت دارد.

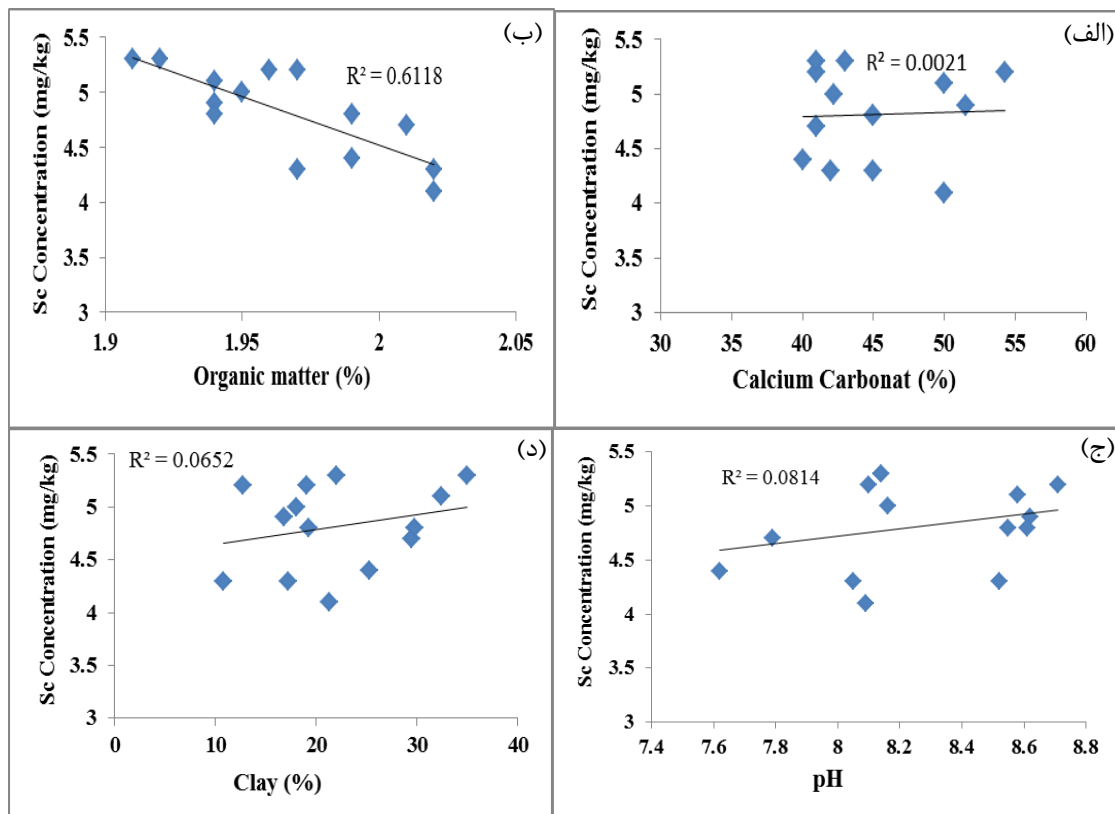
از بین خواص فیزیکوشیمیایی خاک، ماده آلی بالاترین همبستگی مثبت ($r^2=0.6$) را با غلظت اسکاندیم در نمونه‌ها دارد و با افزایش مقدار ماده آلی، مقدار آن نیز در نمونه‌ها افزایش می‌یابد (شکل ۴۴-۴ الف). بنابراین ماده آلی به عنوان یک مخزن مناسب برای نگهداری اسکاندیم در نمونه‌ها می‌باشد. سایر پارامترها همبستگی معناداری با غلظت اسکاندیم در خاک نشان نمی‌دهند (شکل‌های ۴۴-۴ ب، ۴۴-۴ ج و ۴۴-۴ د).



شکل ۴-۴۲- تغییرات غلظت اسکاندیم در نمونه‌های خاک



شکل ۴-۴۳- تغییرات غلظت اسکاندیم با عمق



شکل ۴-۴۴- همبستگی بین غلظت اسکاندیم با کربنات کلسیم (الف)، ماده آلی (ب)، pH (ج)، رس (د) در نمونه‌ها

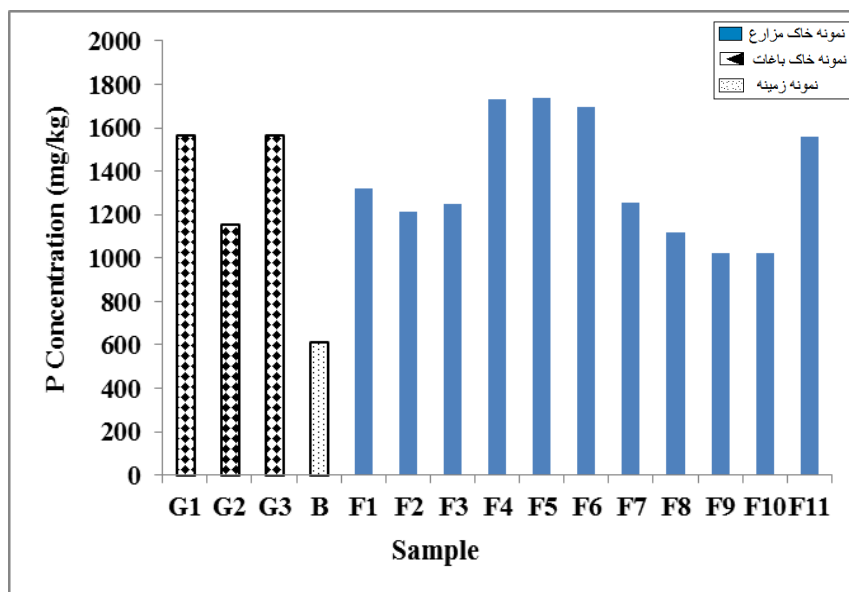
۴-۳-۱۳- فسفر

غلظت فسفر در نمونه‌های خاک مورد مطالعه بین ۱۰۲۳ تا ۱۷۳۸ (میانگین ۱۳۷۲/۷۸) میلی‌گرم بر کیلوگرم متغیر است (شکل ۴-۴۵) که در مقایسه با میانگین غلظت آن در ترکیب خاک‌های جهانی (۸۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم) و پوسته (۱۰۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم) بالاتر می‌باشد. همچنین غلظت فسفر در نمونه‌ها در مقایسه با نمونه زمین (۶۱۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم) نیز بسیار بالاتر است.

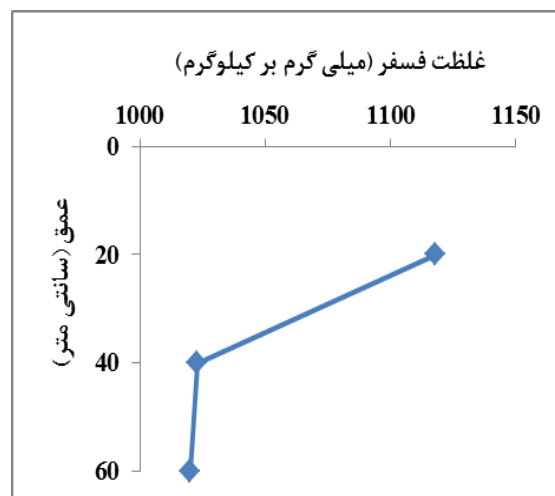
تغییرات غلظت فسفر با عمق در شکل (۴-۴۶) آورده شده است که نشان‌دهنده غنی‌شدگی فسفر در لایه سطحی خاک است. غلظت بالای فسفر در نمونه‌ها به ویژه نمونه‌های سطحی در اثر افزایش مصرف کودهای فسفاتی و همچنین کودهای آلی دارای فسفر بالا مانند کود مرغی است که کشاورزان هر ساله مقادیر بیش از حد توصیه شده کارشناسی به خاک‌های زراعی اضافه می‌کنند.

با توجه به شکل (۴-۴۷ الف) غلظت فسفر در نمونه‌ها همبستگی مثبت بالایی ($r^2 = 0.6$) با کربنات کلسیم نشان می‌دهد. در خاک‌هایی که مقادیر بالایی کربنات کلسیم دارند، فسفر به مقدار

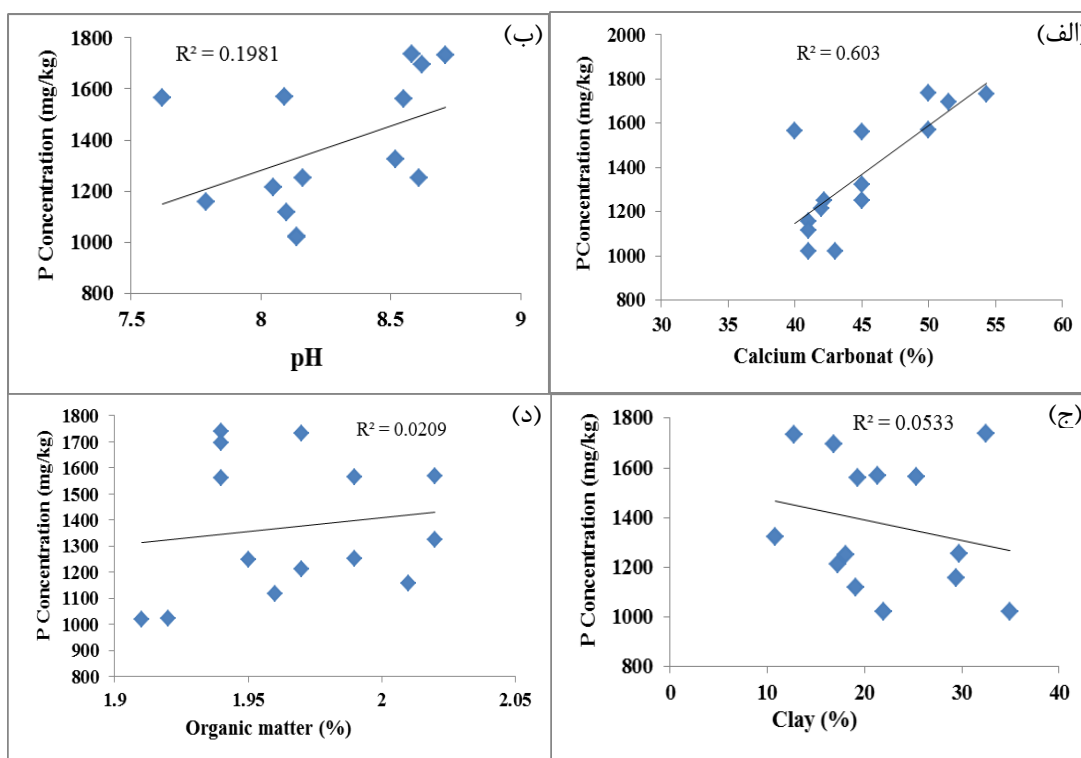
زیادی به وسیله واکنش‌های جذب و رسوب در سطوح کانی‌های کربناتی باقی می‌ماند و در خاک تجمع می‌یابد (خورشید و همکاران، ۱۳۸۷). pH قلیایی خاک منطقه نیز باعث انباشته شدن فسفر در خاک و کاهش انحلال آن می‌شود (شکل ۴-۴۷ ب)، چرا که در pH های بالاتر از ۷ یون‌های کلسیم فعال فراوانی وجود دارد و ترکیبات نامحلول فسفات‌های کلسیم تشکیل می‌شود که قابلیت انحلال فسفر را به شدت تحت تأثیر قرار می‌دهد (میرباقری و همکاران، ۱۳۹۱). فسفر با سایر خواص فیزیکوشیمیایی خاک همبستگی معناداری نشان نمی‌دهد (شکل‌های ۴-۴۷ ج و ۴-۴۷ د).



شکل ۴-۴۵- تغییرات غلظت فسفر در نمونه‌های خاک



شکل ۴-۴۶- تغییرات غلظت فسفر با عمق



شکل ۴-۴۷- همبستگی بین غلظت فسفر با کربنات کلسیم (الف)، pH (ب)، رس (ج)، ماده آلی (د) در نمونه‌ها

۴-۳-۱۴- مولیبدن

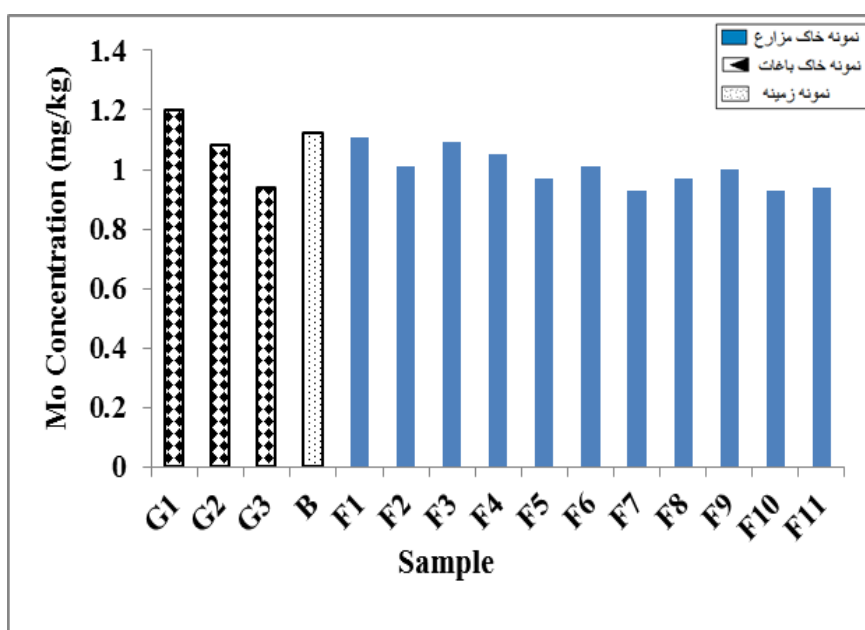
غلظت مولیبدن در نمونه‌های خاک مورد مطالعه بین ۰/۹۳ تا ۱/۲ (میانگین ۱/۰۱) میلی‌گرم بر کیلوگرم متغیر است (شکل ۴-۴۸) که در مقایسه با میانگین غلظت آن در ترکیب خاک‌های جهانی (۱/۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم) و پوسته (۱/۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم) پایین‌تر است. همچنین میانگین غلظت مولیبدن در نمونه‌ها با مقدار آن در نمونه زمین تقریباً برابر است.

غلظت مولیبدن در افق ۲۰-۴۰ سانتی‌متری اندکی بالاتر از سایر افق‌ها است (شکل ۴-۴۹)، که احتمالاً به دلیل pH قلیایی خاک منطقه است، چرا که تحرک مولیبدن در محیط‌های قلیایی بسیار بالا است و بنابراین می‌تواند در لایه‌های مختلف خاک به ویژه لایه‌های زیرین تجمع یابد (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007). با توجه به (شکل ۴-۵۰ الف) غلظت مولیبدن در نمونه‌های با pH کمتر بالاتر است که افزایش تحرک مولیبدن در pH‌های بالاتر را تأیید می‌کند.

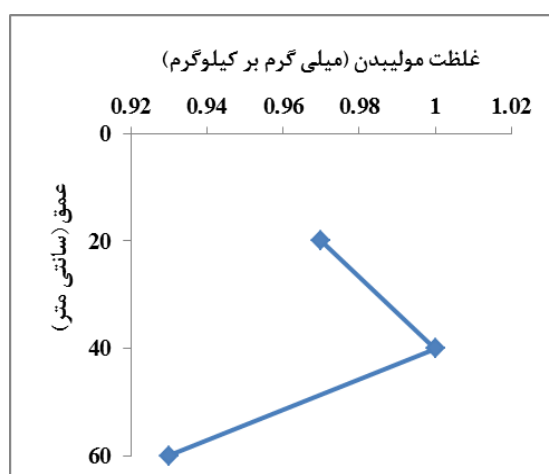
منشأ مولیبدن در نمونه‌ها عمدتاً از منابع طبیعی است، زیرا واحدهای رسوبی به ویژه شیل‌ها که

رخنمون وسیعی در منطقه دارند منابع مهمی برای انتشار مولیبدن می‌باشند (Bradl, 2005). همچنین برخی کودهای شیمیایی حاوی مولیبدن مانند سدیم مولیدات که بسیار محلول هستند، می‌توانند مولیبدن به خاک وارد نمایند (Hooda, 2010). اما با توجه به مصرف بسیار پایین این نوع کودها در منطقه، منشأ مولیبدن عمدتاً زمین‌زاد است.

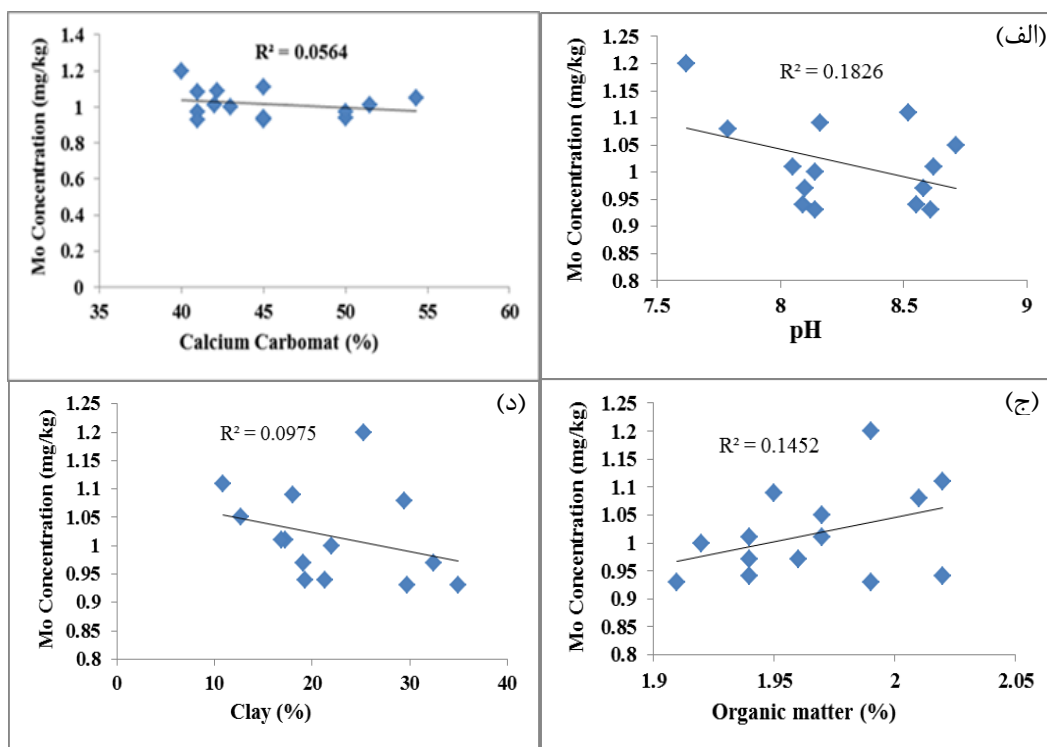
مولیبدن با خواص فیزیکوشیمیایی خاک همبستگی معناداری نشان نمی‌دهد (شکل‌های ۴-۵۰، ۴-۵۱، ۴-۵۰ ج و ۴-۵۰ د).



شکل ۴-۴۸ - تغییرات غلظت مولیبدن در نمونه‌های خاک



شکل ۴-۴۹ - تغییرات غلظت مولیبدن با عمق



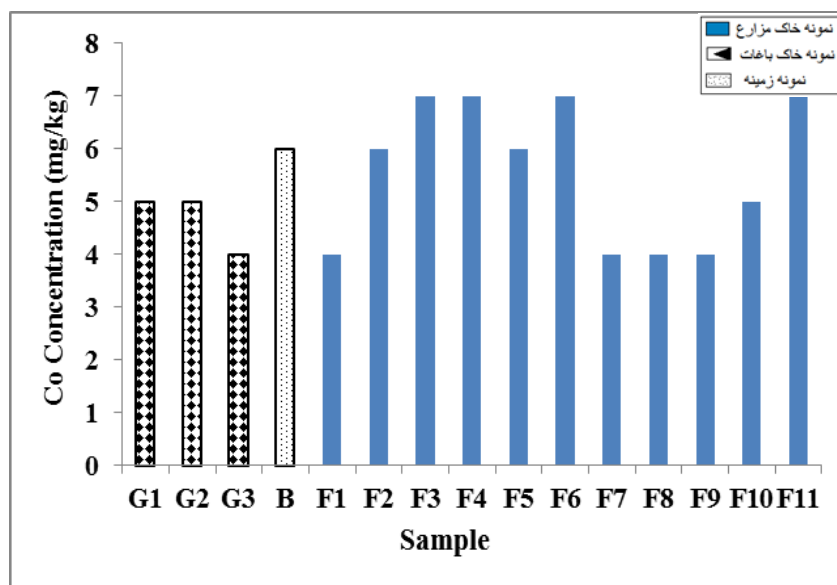
شکل ۴-۵- همبستگی بین غلظت مولیبدن با pH (الف)، کربنات کلسیم (ب)، ماده آلی (ج)، رس (د) در نمونه‌ها

۴-۳-۱۵- کبالت

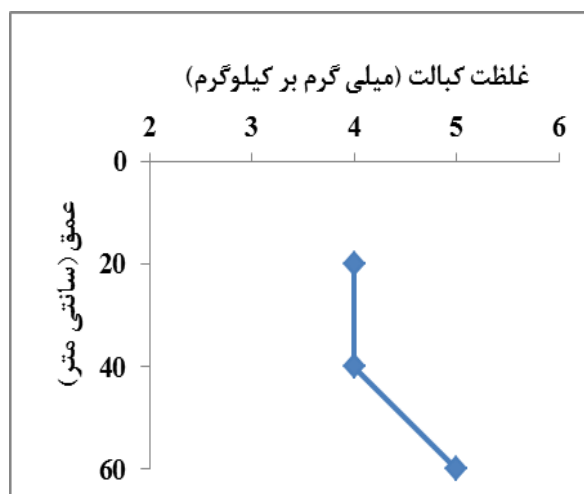
غلظت کبالت در نمونه‌های خاک مورد مطالعه بین ۴ تا ۷ (میانگین ۵/۳۵) میلی‌گرم بر کیلوگرم متغیر است (شکل ۴-۵۱) که نسبت به میانگین غلظت آن در ترکیب خاک‌های جهانی (۱۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم) و پوسته (۲۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم) پایین‌تر است. همچنین میانگین غلظت کبالت در نمونه‌ها با مقدار آن در نمونه زمینه تقریباً برابر است. به طور کلی غلظت کبالت در نمونه‌های مورد مطالعه به وسیله خواص ژئوشیمیایی کبالت و لیتولوژی منطقه توجیه می‌شود، چرا که مهم‌ترین منشأ طبیعی کبالت در خاک‌ها هوازدگی سنگ‌های مافیک است. به این ترتیب با توجه به عدم حضور واحدهای آذرین و گسترش وسیع واحدهای رسوبی، غلظت پایین کبالت در نمونه‌ها قابل توجیه است. میانگین غلظت کبالت در واحدهای رسوبی ۱۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم است (Bradl, 2005) که با مقادیر مشاهده شده در خاک‌های منطقه مطابقت دارد. همچنین خاک‌های دارای مواد آلی قابلیت اندکی برای تجمع کبالت دارند (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007). بنابراین حضور مواد آلی

در نمونه‌های خاک مورد مطالعه می‌تواند دلیلی دیگر بر غلظت پایین کبالت در خاک‌های مورد مطالعه باشد (شکل ۴-۵۳ ج).

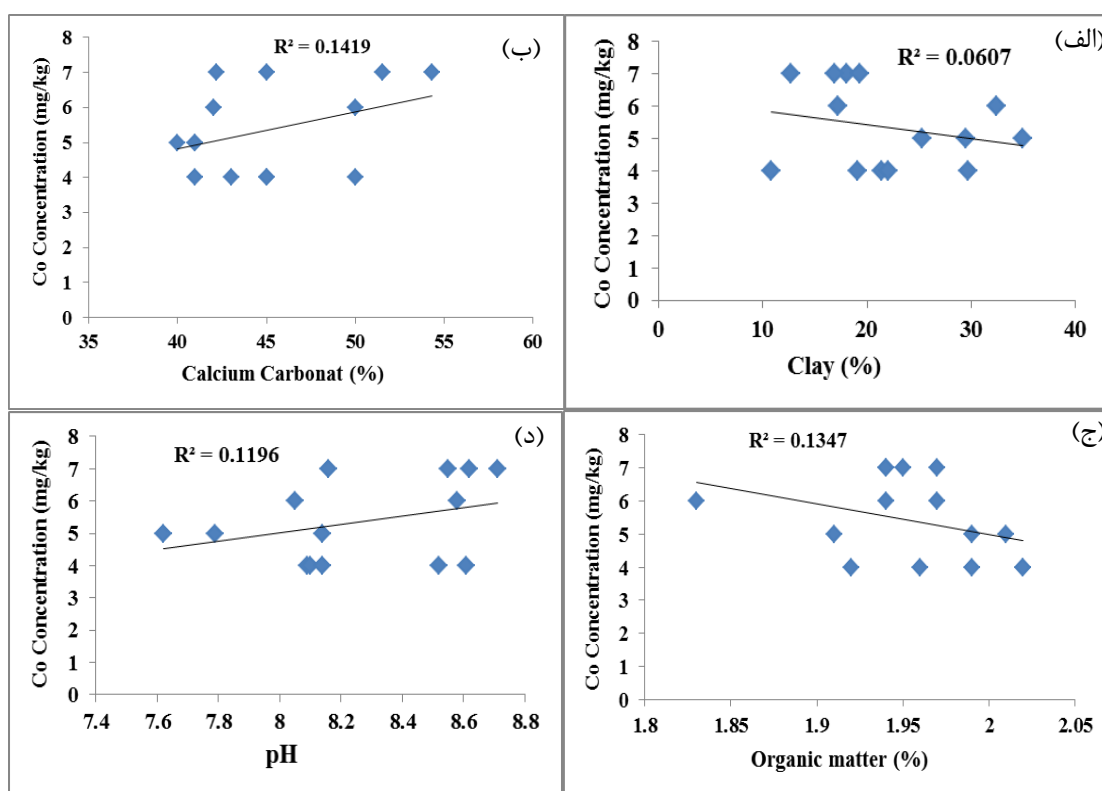
تغییرات غلظت کبالت با عمق در شکل (۴-۵۲) آورده شده است. با توجه به شکل توزیع غلظت کبالت در عمق‌های مختلف خاک تغییرات ناچیزی نشان می‌دهد و غلظت آن در افق ۴۰-۶۰ سانتی‌متری اندکی از افق‌های بالایی بیشتر است. به طور کلی مهم‌ترین عامل کنترل کننده غلظت کبالت در خاک‌ها حضور اکسیدهای آهن و منگنز است، زیرا اکسیدهای آهن تمایل زیادی برای جذب انتخابی کبالت دارند (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007). بنابراین غلظت بالاتر کبالت در افق زیرین، احتمالاً به دلیل تمرکز بالای آهن در لایه‌های زیرین خاک است (بخش ۴-۳-۷). تمرکز کبالت در خاک می‌تواند تحت تأثیر فعالیت‌های انسان‌زاد نیز قرار بگیرد. مهم‌ترین منبع انسان‌زاد کبالت، کاربرد کودهای فسفاتی در کشاورزی است اما نرخ آزادسازی آن به منابع خاک بسیار کند است (Ure and Berrow, 1982) با توجه به غلظت برابر کبالت در نمونه‌ها با نمونه زمینه و غلظت بالاتر آن در افق‌های زیرین، می‌توان نتیجه گرفت که منشأ اصلی کبالت در نمونه‌ها طبیعی می‌باشد و تا حدودی به وسیله فعالیت‌های کشاورزی تحت تأثیر قرار گرفته است. غلظت کبالت در نمونه‌ها با مقادیر رس، کربنات کلسیم و pH همبستگی معناداری نشان نمی‌دهد (شکل‌های ۵۳ الف، ۵۳ ب و ۵۳ د).



شکل ۴-۵۱- تغییرات غلظت کبالت در نمونه‌های خاک



شکل ۴-۵۲- تغییرات غلظت کبالت با عمق



شکل ۴-۵۳- همبستگی بین غلظت کبالت با رس (الف)، کلسیم کربنات (ب)، ماده آلی (ج)، pH (د) در نمونه‌ها

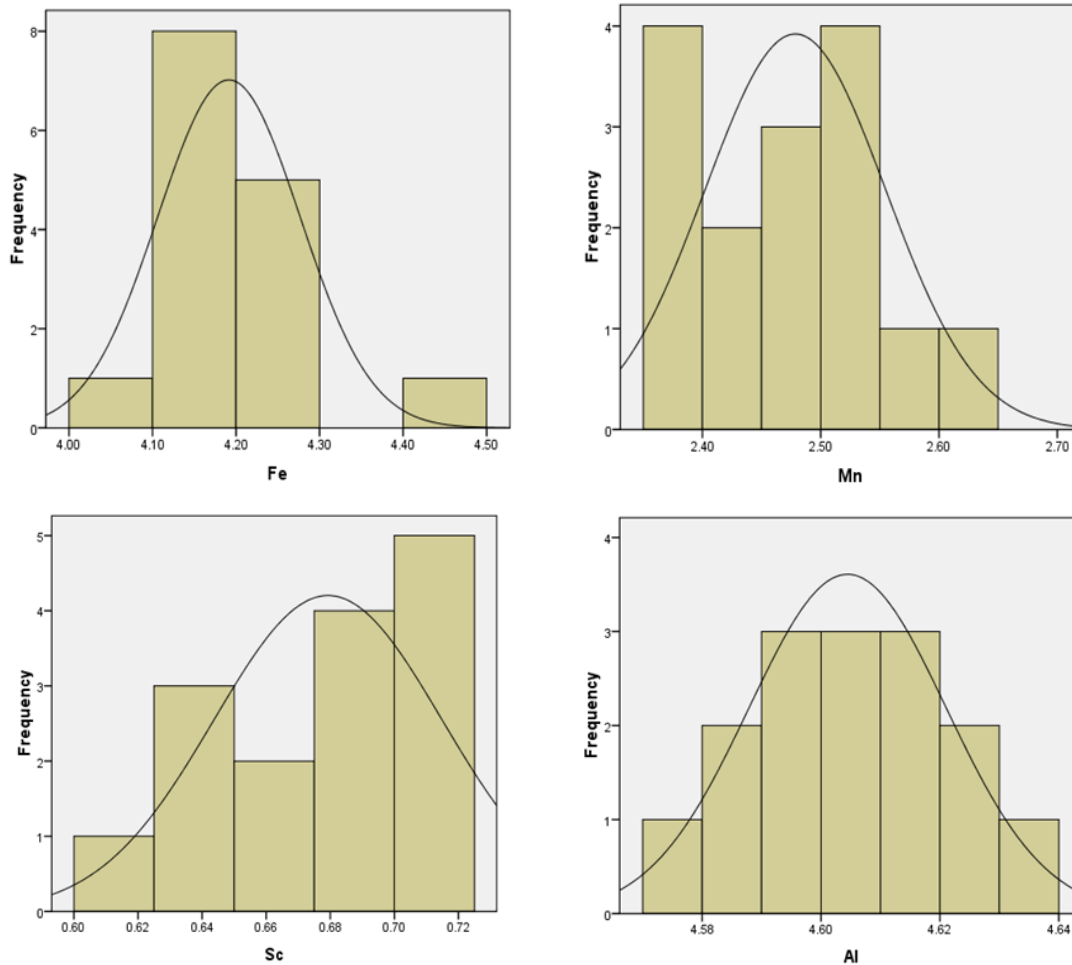
۴-۴- ارزیابی کمی شدت آلودگی نمونه‌های خاک

در این بخش ارزیابی کمی شدت آلودگی نمونه‌های خاک به عناصر مورد مطالعه با استفاده از شاخص‌های ژئوشیمیایی متداول (ضریب غنی‌شدگی، ضریب زمین‌انباشت، ضریب آلودگی، درجه آلودگی، شاخص بار آلودگی و شاخص خطر بالقوه زیست‌محیطی) صورت می‌گیرد.

۴-۴-۱- ضریب غنی‌شدگی (EF)

ضریب غنی‌شدگی شاخص مناسبی جهت تعیین شدت و منشأ آنومالی‌های فلزی در خاک است و به صورت نسبت غلظت عنصر مورد نظر در خاک به غلظت عنصر در ماده مرجع محاسبه می‌گردد. برای ارزیابی غنی‌شدگی فلزات سنگین در خاک، غلظت آن‌ها به وسیله عناصری مانند آلومینیم، اسکاندیم، تیتانیم و زیرکنیم (عناصری که اجزای اصلی پوسته زمین می‌باشند و تغییرات و تحرک اندک در خاک دارند) نرمال و بهنجار می‌شود (Bourennane et al., 2010). در این مطالعه، با بررسی توزیع آماری عناصر (شکل ۴-۵۴)، عنصر آلومینیم به عنوان عنصر بهنجارکننده انتخاب گردید، زیرا با توجه به شکل، این عنصر تغییرات اندکی در محیط دارد و توزیع آن نرمال است و با توجه به بررسی صورت گرفته (بخش ۴-۲-۱۱) منشأ آن در نمونه‌های مورد مطالعه طبیعی است. همچنین آلومینیم عنصری با انحلال‌پذیری کم و تحرک شیمیایی بسیار ناچیز است و پس از نهشته شدن در خاک به سختی مهاجرت می‌کند (Zoller et al., 1974). از آلومینیم به طور گسترده به عنوان یک عنصر بهنجارکننده در مطالعات ژئوشیمیایی استفاده شده است (Zoller et al., 1974; Flora et al., 2009; Bourennane et al., 2010). همچنین در این مطالعه ضریب غنی‌شدگی در نمونه‌های خاک بر اساس ترکیب عناصر در پوسته (به عنوان ماده مرجع) محاسبه شده است، زیرا خاک بخشی از پوسته زمین است و ترکیب شیمیایی آن مشابه پوسته می‌باشد (Gowd et al., 2010). آمار توصیفی ضرایب غنی‌شدگی برای هر عنصر در نمونه‌های مورد مطالعه در جدول ۴-۳ و میانگین ضرایب غنی‌شدگی عناصر مورد مطالعه در نمونه‌های خاک در شکل (۴-۵۵) آورده شده است. روند کلی تغییرات ضریب غنی‌شدگی در نمونه‌ها به صورت زیر است:

As> Cd> Sb> P> Zn> Mo> Pb> Fe> Cu> Mn> Sc> Co= Ni> Cr

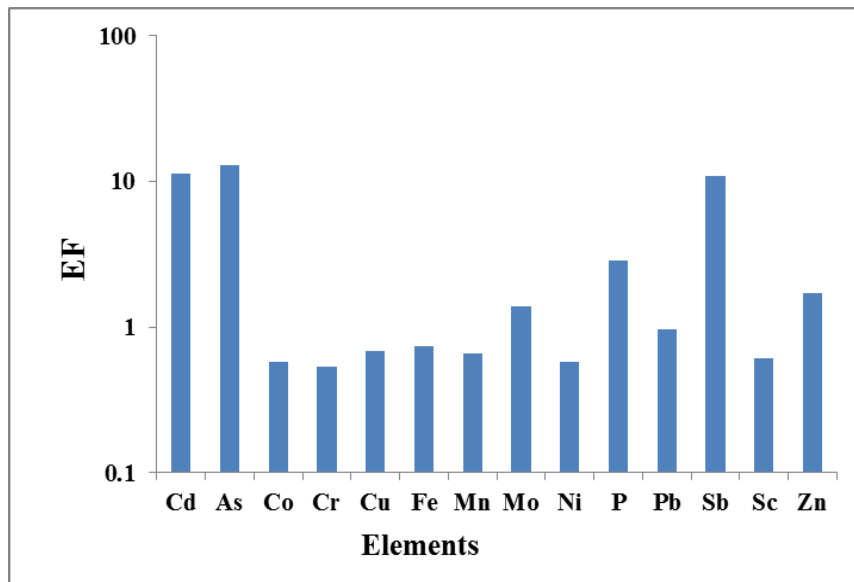


شکل ۴-۵- نمودارهای ستونی توزیع عناصر در نمونه‌های مورد مطالعه

جدول ۴-۳- آمار توصیفی ضرایب غنی‌شدگی در نمونه‌های خاک

عناصر	حداقل	حداکثر	میانگین
As	۸/۸۸	۲۰/۱۷	۱۳/۰۳
Cd	۱۰/۸۰	۱۲/۴۰	۱۱/۳۸
Co	۰/۴۱	۰/۷۴	۰/۵۸
Cr	۰/۳۷	۰/۶۳	۰/۵۳
Cu	۰/۵۰	۱/۰۶	۰/۶۸
Fe	۰/۶۱	۰/۹۱	۰/۷۴
Mn	۰/۵۳	۰/۸۸	۰/۶۶
Mo	۱/۲۳	۱/۷۴	۱/۳۸
Ni	۰/۴۶	۰/۷۰	۰/۵۸
P	۲/۱۲	۳/۵۶	۲/۸۴
Pb	۰/۱۶	۱/۱۹	۰/۹۷
Sb	۹/۹۱	۱۱/۷۳	۱۰/۸۴
Sc	۰/۵۲	۰/۶۹	۰/۶۱
Zn	۱/۳۴	۲/۶۱	۱/۷۲

با توجه به نتایج به دست آمده، عناصر کروم، کبالت، مس، آهن، مولیبدن، منگنز، نیکل، سرب و اسکاندیم در همه نمونه‌ها دارای ضریب غنی‌شدگی کمتر از ۲ می‌باشند و بر طبق رده‌بندی ساترلند (بخش ۳-۵-۱) فاقد غنی‌شدگی هستند. ضریب غنی‌شدگی عنصر روی در نمونه‌های خاک مزارع کمتر از ۲ است اما در نمونه‌های خاک باغ‌ها در رده ۲-۵ قرار می‌گیرد، بنابراین نمونه‌های خاک مزارع نسبت به روی فاقد غنی‌شدگی‌اند اما نمونه‌های خاک باغ‌ها نسبت به این عنصر غنی‌شدگی متوسط نشان می‌دهند. محاسبه ضریب غنی‌شدگی برای فسفر نشان‌دهنده غنی‌شدگی متوسط همه نمونه‌ها نسبت به این عنصر است. ضریب غنی‌شدگی آرسنیک، کادمیم و آنتیموان در همه نمونه‌ها بسیار بالا است که نشان‌دهنده آلودگی شدید خاک منطقه به این سه عنصر است.



شکل ۴-۵۵- میانگین ضرایب غنی‌شدگی عناصر مورد مطالعه در نمونه‌های خاک

۴-۴-۲- ضریب زمین‌انباشت (I_{geo})

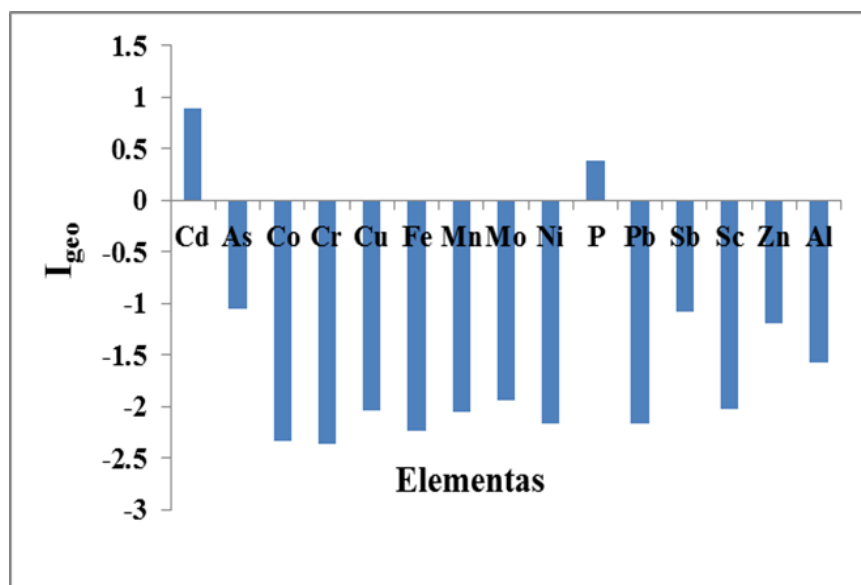
برای تعیین شدت آلودگی و تفکیک خاک‌های آلوده از غیر آلوده از ضریب زمین‌انباشت استفاده می‌شود (Bhuiyan et al., 2010). در محاسبه این ضریب از ترکیب شیل میانگین به عنوان ماده مرجع استفاده می‌شود. آمار توصیفی ضرایب زمین‌انباشت برای هر عنصر در نمونه‌های مورد مطالعه در جدول ۴-۴ و میانگین ضرایب زمین‌انباشت عناصر مورد مطالعه در نمونه‌های خاک در شکل (۴-۵۶) آورده شده است. روند کلی تغییرات ضرایب زمین‌انباشت در نمونه‌ها به صورت زیر است:

Cd> P> As> Sb> Zn> Al> Mo> Sc> Cu> Mn> Ni> Pb> Fe> Co> Cr

بر اساس نتایج به دست آمده و بر طبق رده‌بندی مولر (بخش ۳-۵-۲)، نمونه‌ها نسبت به عناصر روی، اسکاندیم، آنتیموان، سرب، نیکل، مولیبدن، منگنز، آهن، مس، کروم، کبالت و آرسنیک در رده اول قرار گرفته‌اند، بنابراین نمونه‌های خاک مورد مطالعه نسبت به این عناصر آلوده نیستند. همچنین عناصر فسفر و کادمیم دارای ضریب زمین‌انباشت بالاتر از صفر بوده که نشانگر آلودگی اندک نمونه‌ها به این عناصر می‌باشد.

جدول ۴-۴- آمار توصیفی ضرایب زمین‌انباشت در نمونه‌های خاک

عنصر	حداقل	حداکثر	میانگین
As	-۱/۵۱	-۰/۴۳	-۱/۰۶
Cd	۰/۸۱	۰/۹۵	۰/۸۹
Co	-۲/۸۳	-۲/۰۲	-۲/۳۳
Cr	-۲/۸۲	-۲/۲۱	-۲/۳۶
Cu	-۲/۴۹	-۱/۴۳	-۲/۰۴
Fe	-۲/۵۲	-۲/۰۰	-۲/۲۴
Mn	-۲/۴۰	-۱/۵۸	-۲/۰۵
Mo	-۲/۰۶	-۱/۷۰	-۱/۹۴
Ni	-۲/۵۰	-۱/۸۶	-۲/۱۶
P	-۰/۰۳	-۰/۷۲	-۰/۳۹
Pb	-۲/۳۲	-۱/۹۰	-۲/۱۷
Sb	-۱/۱۵	-۱/۰۳	-۱/۰۸
Sc	-۲/۲۴	-۱/۸۷	-۲/۰۲
Zn	-۱/۷۶	۰/۶۳	-۱/۱۹
Al	-۱/۶۷	-۱/۴۸	-۱/۵۷

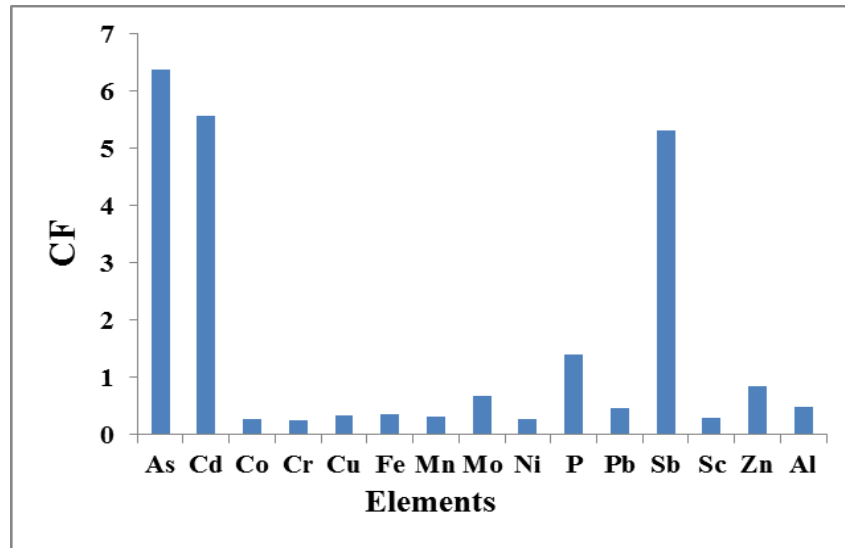


شکل ۴-۵۶- میانگین ضرایب زمین‌انباشت عناصر مورد مطالعه در نمونه‌های خاک

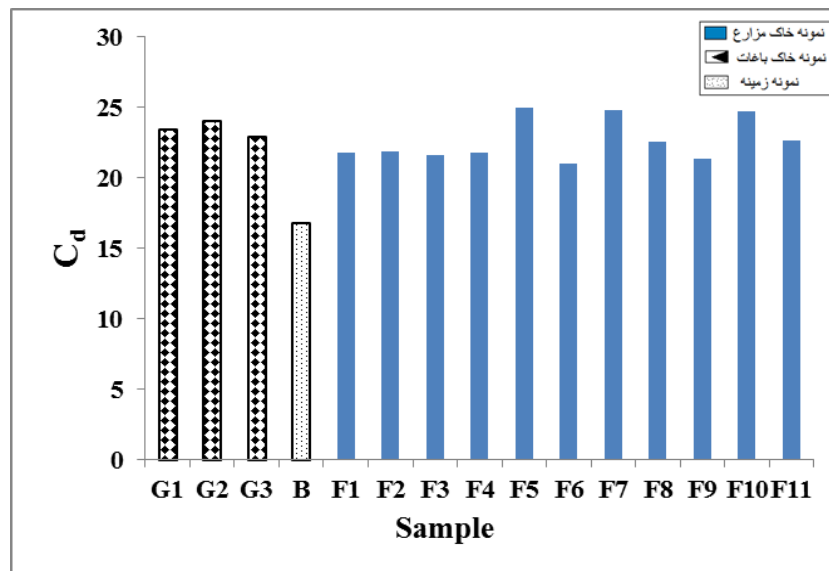
۳-۴-۴- ضریب آلودگی (CF) و درجه آلودگی (Ca)

به منظور ارزیابی آلودگی خاک نسبت به یک عنصر خاص از ضریب آلودگی استفاده می‌شود (Varol, 2011) در این تحقیق برای محاسبه این ضریب از میانگین غلظت عناصر در پوسته به عنوان ماده مرجع استفاده شد. میانگین ضرایب آلودگی عناصر مورد مطالعه در نمونه‌های خاک در شکل (۴-۵۷) آورده شده است. با توجه به محاسبات صورت گرفته و بر اساس رده‌بندی هاکنسون (بخش ۳-۵-۳)، ضریب آلودگی عناصر کادمیم و آرسنیک در نمونه‌ها بالاتر از ۶ بوده، بنابراین نمونه‌ها نسبت به این عناصر آلودگی بسیار بالا نشان می‌دهند. عناصر آنتیموان و فسفر در همه نمونه‌ها به ترتیب در رده آلودگی قابل توجه و متوسط قرار می‌گیرند. سایر عناصر مورد مطالعه در نمونه‌های خاک آلودگی نشان نمی‌دهند.

درجه آلودگی به دست آمده برای هر نمونه نیز نشان‌دهنده آلودگی قابل توجه خاک‌های مورد مطالعه می‌باشد (شکل ۴-۵۸).



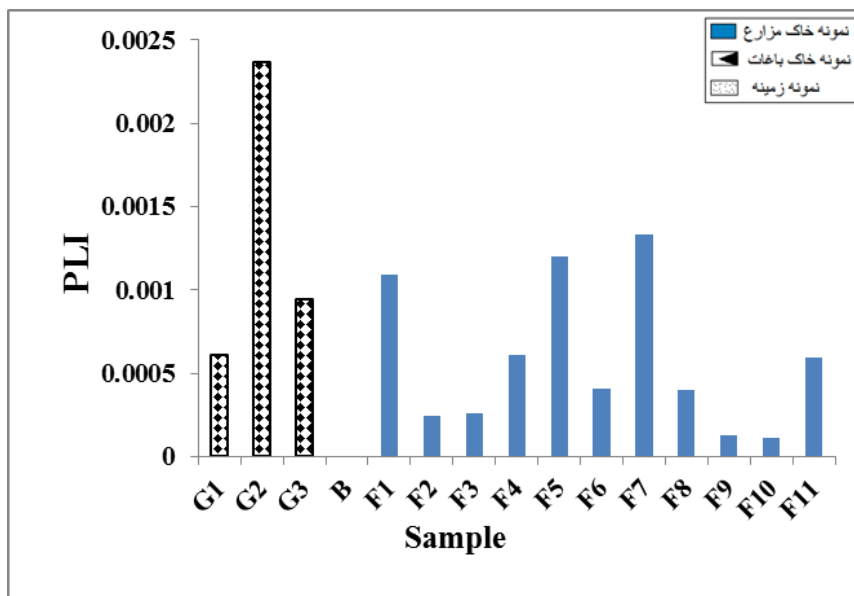
شکل ۴-۵۷- میانگین ضرایب آلودگی عناصر مورد مطالعه در نمونه‌های خاک



شکل ۴-۵۸- درجه آلودگی نمونه‌های خاک به عناصر مورد مطالعه

۴-۴-۴- ضریب بار آلودگی

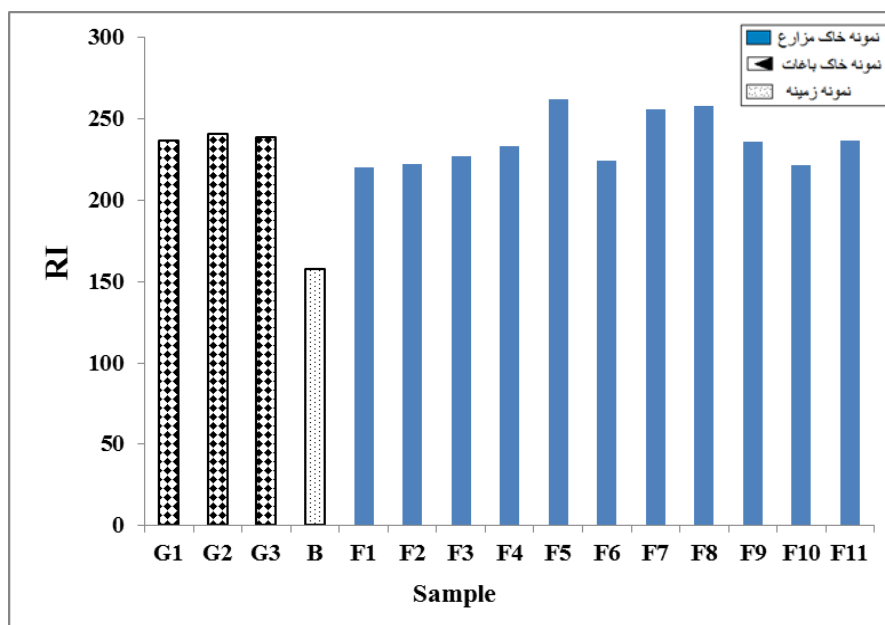
شاخص بار آلودگی معیار دیگری برای ارزیابی شدت آلودگی فلزات سنگین در خاک است. مقادیر محاسبه شده این شاخص در شکل (۴-۵۹) آورده شده است. شاخص بار آلودگی به دست آمده برای نمونه‌های مربوط به خاک باغ‌ها بالاتر از خاک مزارع است. همچنین شاخص بار آلودگی نمونه زمينه صفر و سایر نمونه‌ها بالاتر از صفر است که نشان‌دهنده یک منشأ انسان‌زاد برای افزایش بار فلزی نمونه‌های مورد مطالعه است.



شکل ۴-۵۹- ضریب بار آلودگی نمونه‌های خاک به عناصر مورد مطالعه

۴-۴-۵- شاخص خطر بالقوه زیست‌محیطی

به منظور بیان کمی خطر زیست‌محیطی فلزات سنگین از شاخص خطر بالقوه زیست‌محیطی استفاده می‌شود. شکل (۴-۶۰) مقادیر محاسبه شده این شاخص در نمونه‌های خاک مورد مطالعه را نشان می‌دهد. بر اساس رده‌بندی هاکنسون (بخش ۳-۷-۴) همه نمونه‌ها در رده دوم ($150 \leq RI < 300$) قرار می‌گیرند و دارای خطر زیست‌محیطی متوسط هستند. پایین‌ترین مقدار این شاخص مربوط به نمونه زمینه است. بنابراین فعالیت‌های گسترده کشاورزی و کوددهی بی‌رویه اثرات مخربی بر منابع خاک منطقه داشته و با افزایش خطر زیست‌محیطی این منابع، تهدیدی برای موجودات زنده محسوب می‌شود.



شکل ۴-۶- شاخص خطر بالقوه زیست‌محیطی نمونه‌های خاک به عناصر مورد مطالعه

۴-۵- تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها

۴-۵-۱- تحلیل همبستگی

به منظور بررسی ارتباط میان عناصر، تغییرپذیری رفتار ژئوشیمیایی و همچنین تعیین منشأ احتمالی آن‌ها در خاک از ضرایب همبستگی استفاده می‌شود (Tahri et al., 2005; Lu et al., 2010). در مطالعات مربوط به آلودگی خاک، عناصری که همبستگی بالا و معناداری نشان می‌دهند دارای یک منشأ بوده و یا یک عامل مشترک رفتار و تغییرات آن‌ها را در خاک کنترل می‌کند (Amaya et al., 2009). در این مطالعه پس از نرمال سازی داده‌ها با استفاده از روش تبدیل لگاریتمی توزیع داده‌ها، از ضریب همبستگی پیرسون در دو سطح اطمینان آماری ۰/۰۱ و ۰/۰۵ استفاده شد. در جدول ۴-۵ همبستگی عناصر با یکدیگر و با پارامترهای فیزیکوشیمیایی خاک ارائه شده است.

با توجه به ماتریس ضرایب همبستگی، ماده آلی همبستگی مثبت و معناداری با عناصر کادمیم ($r=0.54$)، مس ($r=0.80$)، روی ($r=0.76$)، فسفر ($r=0.75$) و منگنز ($r=0.74$) در سطح اطمینان ۰/۰۱ نشان می‌دهد. این رابطه آماری قوی نشان دهنده نقش قابل توجه ماده آلی در نگهداری و تجمع این عناصر در خاک است. ماده آلی با فراهم آوردن مکان‌های جذبی مناسب، باعث نگهداشت و

تجمع کاتیون‌های فلزی در خاک می‌شود (Alloway, 1995). pH همبستگی مثبت و معناداری با کربنات ($r=0.73, P<0.01$) نشان می‌دهد، بنابراین حضور کربنات کلسیم در نمونه‌های خاک باعث افزایش pH خاک شده است. کادمیم همبستگی مثبت و معناداری با عناصر فسفر ($r=0.85$)، نیکل ($r=0.90$)، کروم ($r=0.74$)، منگنز ($r=0.54$) و همبستگی معنادار و منفی با آهن ($r=-0.69$) در سطح اطمینان ۰/۰۱ نشان می‌دهد. آهن نیز همبستگی منفی معناداری با عناصر کروم ($r=-0.80$)، فسفر ($r=-0.62$) و نیکل ($r=-0.60$) در سطح اطمینان ۰/۰۱ نشان می‌دهد. بنابراین کادمیم، فسفر، نیکل، کروم و منگنز احتمالاً دارای منشأ مشابهی در نمونه‌ها هستند که با منشأ آهن متفاوت است. با توجه به منشأ طبیعی آهن، منشأ انسان‌زاد عناصر کادمیم، نیکل، کروم و منگنز در خاک‌های منطقه که تحت تأثیر فعالیت‌های کشاورزی و کاربرد انواع کودها هستند تأیید می‌شود. آرسنیک همبستگی مثبت و معناداری با کروم ($r=0.65, P<0.01$) دارد که می‌تواند به دلیل رفتار ژئوشیمیایی مشابه این دو عنصر در خاک باشد، زیرا این دو عنصر بر خلاف سایر عناصر در pHهای قلیایی خاک بسیار متحرکند و قابلیت دسترس‌پذیری بالایی دارند. همچنین آرسنیک همبستگی مثبت و معناداری با میزان رس خاک ($r=0.59, P<0.01$) نشان می‌دهد که مؤید نقش رس در تجمع آرسنیک در خاک است. همبستگی مثبت و معنادار مس با روی ($r=0.90$)، مس با منگنز ($r=0.80$)، روی با منگنز ($r=0.77$) و همبستگی منفی و معنادار مس با اسکاندیم ($r=-0.66$) و روی با کبالت ($r=-0.53$) در سطح اطمینان ۰/۰۱ و همبستگی منفی و معنادار روی با اسکاندیم ($r=-0.53$) در سطح اطمینان ۰/۰۵ نشان دهنده منشأ مشابه مس، روی و منگنز با یکدیگر و متمایز بودن منشأ آن‌ها با اسکاندیم و کبالت است. همبستگی مثبت و بالای فسفر با نیکل ($r=0.78$) در سطح اطمینان ۰/۰۱ و همچنین نیکل با کروم ($r=0.59$)، منگنز با فسفر ($r=0.54$) و کروم با فسفر ($r=0.53$) در سطح اطمینان ۰/۰۵ نیز نشان‌دهنده خاستگاه مشابه این چهار عنصر است. به طور کلی از تحلیل ضریب همبستگی می‌توان نتیجه گرفت که عناصر کادمیم، مس، روی، فسفر، منگنز، کروم و نیکل منشأ مشترک دارند که با منشأ طبیعی آهن، اسکاندیم و کبالت در خاک‌های منطقه متفاوت است. این عناصر مهم‌ترین

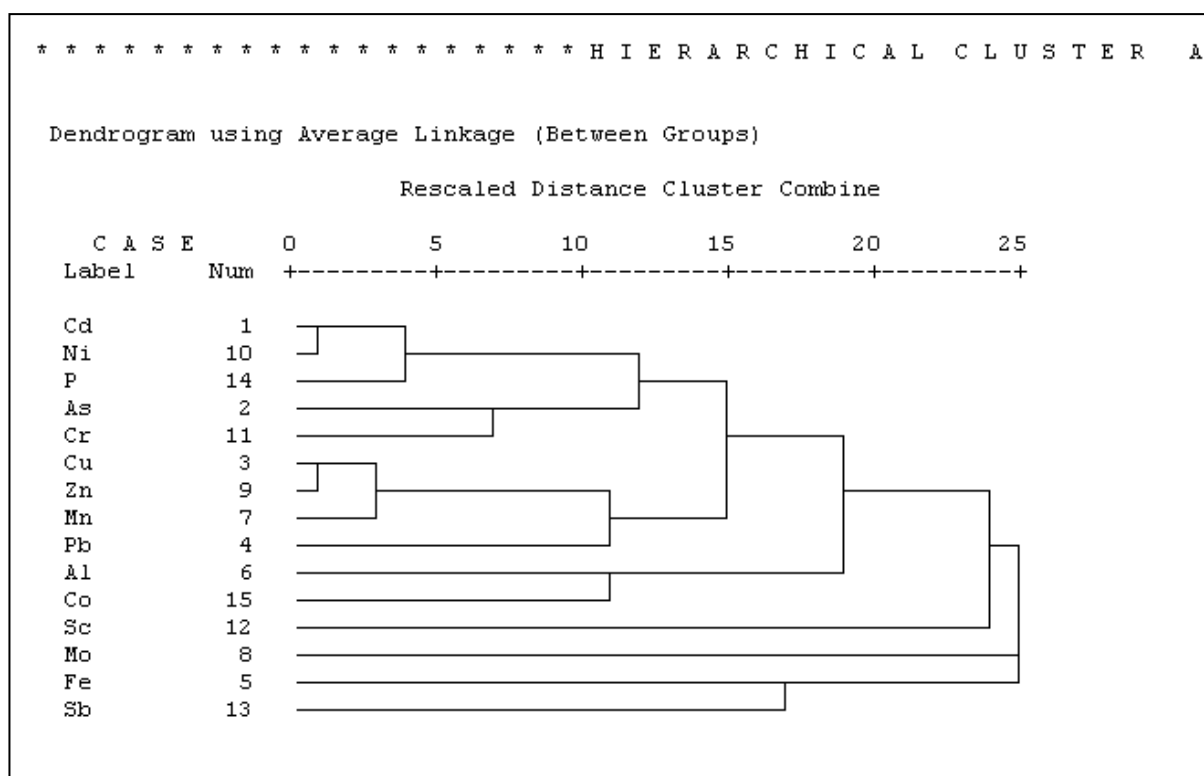
عناصر در ترکیب کودهای فسفاتی و حیوانی و همچنین جزء اصلی ترکیب سموم و آفت‌کش‌ها هستند (Mico et al., 2006). بنابراین منشأ مشترک آن‌ها فعالیت‌های کشاورزی است. با توجه به همبستگی بالای ماده آلی با این عناصر می‌توان چنین استنباط کرد که این عناصر در افق سطحی خاک که غنی از ماده آلی است تجمع می‌یابند.

جدول ۴-۵- ضرایب همبستگی بین خواص فیزیکوشیمیایی و فلزات سنگین نمونه‌های خاک

	Cd	As	Al	Fe	Cu	Zn	Cr	Co	P	Mo	Sc	Sb	Ni	Pb	Mn	OM	pH	CaCO ₃	Clay
Cd	۱	۰/۲۷۸																	
As	۰/۲۷۸	۱																	
Al	۰/۱۸۶	-۰/۱۰۵	۱																
Fe	-۰/۶۹۶ ^{**}	-۰/۴۴۳	۰/۱۹۱	۱															
Cu	۰/۴۸۲	-۰/۰۶۴	۰/۰۰۴	-۰/۰۶۳	۱														
Zn	۰/۴۷۴	۰/۱۱۶	-۰/۰۷۷	-۰/۲۷۸	۰/۹۰۹ ^{**}	۱													
Cr	۰/۷۴۹ ^{**}	۰/۶۸۳ ^{**}	-۰/۱۶۱	-۰/۱۸۰ ^{**}	۰/۳۱۲	۰/۴۸۲	۱												
Co	۰/۰۸۸	۰/۲۴۸	۰/۲۲۶	۰/۰۸۴	-۰/۳۸۴	-۰/۸۳۸ ^{**}	-۰/۳۴۲	۱											
P	۰/۸۸۱ ^{**}	۰/۱۴۱	۰/۱۹۶	-۰/۶۳۳ ^{**}	۰/۴۷۸	۰/۳۸۸	۰/۸۳۰ [*]	۰/۲۲۳	۱										
Mo	-۰/۳۷۶	-۰/۴۱۰	-۰/۱۴۱	۰/۱۳۰	۰/۰۸۳	۰/۱۲۲	-۰/۳۰۷	۰/۱۶۶	-۰/۱۸۸	۱									
Sc	۰/۱۰۳	۰/۳۰۹	۰/۱۶۸	-۰/۴۲۹	-۰/۶۶۷ ^{**}	-۰/۸۳۹ [*]	۰/۰۸۸	-۰/۱۹۸	-۰/۰۶۸	-۰/۳۰۸	۱								
Sb	۰/۰۹۰	۰/۲۰۴	-۰/۲۴۱	۰/۲۱۰	۰/۲۱۴	۰/۰۸۲	۰/۱۴۱	-۰/۴۱۱	-۰/۰۸۶	-۰/۴۰۳	-۰/۲۸۸	۱							
Ni	۰/۹۰۲ ^{**}	۰/۱۴۱	۰/۲۹۸	-۰/۶۰۱ [*]	۰/۲۷۰	۰/۲۳۳	۰/۵۹۲ [*]	۰/۰۲۳	۰/۷۸۴ ^{**}	-۰/۴۱۲	۰/۳۱۰	-۰/۰۳۲	۱						
Pb	۰/۳۷۷	-۰/۱۲۷	۰/۳۸۲	-۰/۱۱۳	۰/۳۳۱	۰/۴۸۰	۰/۲۱۸	-۰/۳۱۳	۰/۱۸۸	-۰/۱۱۷	-۰/۱۲۰	۰/۱۶۴	۰/۳۸۸	۱					
Mn	۰/۸۴۱ [*]	۰/۰۹۶	۰/۴۷۶	-۰/۰۷۸	۰/۸۰۸ ^{**}	۰/۷۷۰ ^{**}	۰/۳۱۲	-۰/۱۸۰	۰/۸۴۳ [*]	-۰/۰۱۸	-۰/۳۸۴	-۰/۰۸۴	۰/۳۷۹	۰/۳۴۰	۱				
OM	۰/۵۴۷ ^{**}	۰/۰۹۶	۰/۴۷۸	۰/۰۷۷	۰/۸۰۹ ^{**}	۰/۷۶۸ ^{**}	۰/۳۱۴	-۰/۱۷۸	۰/۷۵۲ ^{**}	-۰/۰۱۸	-۰/۳۸۵	-۰/۰۴۷	۰/۳۸۵	۰/۳۴۶	۰/۷۴۲ ^{**}	۱			
pH	۰/۱۰۱	-۰/۲۹۷	۰/۳۹۹	۰/۳۲۹	-۰/۲۸۳	-۰/۳۹۸	-۰/۳۴۲	۰/۳۱۴	۰/۱۸۹	-۰/۳۸۷	۰/۲۷۲	-۰/۰۴۹	۰/۳۸۳	۰/۰۰۲	۰/۰۸۸	۰/۰۶۴	۱		
CaCO ₃	۰/۲۵۹	-۰/۳۸۸	۰/۳۲۰	۰/۳۱۳	۰/۱۲۹	-۰/۰۶۵	-۰/۳۲۰	۰/۳۳۷	۰/۴۸۰	-۰/۲۱۶	۰/۰۲۷	-۰/۰۷۸	۰/۳۸۶	۰/۱۳۹	۰/۳۴۰	۰/۳۴۶	۰/۷۳۷ ^{**}	۱	
Clay	-۰/۴۸۹	۰/۵۹۱ [*]	-۰/۱۰۵	۰/۲۴۳	-۰/۳۳۳	-۰/۲۰۴	-۰/۰۵۴	-۰/۱۰۶	-۰/۴۵۵	-۰/۱۶۴	۰/۱۶۴	-۰/۰۲۷	-۰/۵۲۷ [*]	-۰/۲۸۹	-۰/۱۳۸	-۰/۱۴۴	-۰/۲۵۹	-۰/۲۸۹	۱

۴-۵-۲- تحلیل خوشه‌ای

تحلیل خوشه‌ای یکی از روش‌های چند متغیره است که گروه‌های نسبتاً همگن متغیرها را بر اساس خصوصیات انتخاب شده شناسایی می‌کند. در این مطالعه گروه‌بندی عناصر با استفاده از روش سلسله مراتبی وارد (Wards Method Linkage Amalgamation) انجام گردید و نتایج به صورت نمودار خوشه‌ای نمایش داده شد (شکل ۴-۶۱).



شکل ۴-۶۱- نمودار خوشه‌ای عناصر مورد مطالعه در نمونه‌های خاک

با توجه به نمودار خوشه‌ای می‌توان سه گروه اصلی عناصر را تشخیص داد. گروه اول شامل عناصر کادمیم، نیکل، فسفر، آرسنیک و کروم می‌باشد، در این گروه دو فلز کادمیم و نیکل با بیشترین مشابهت تشکیل اولین خوشه را داده‌اند و بعد از آن فسفر و در فاصله دورتر آرسنیک و کروم به صورت سلسله مراتبی به خوشه اولیه متصل شده‌اند. گروه دوم شامل عناصر مس، روی، منگنز و سرب است، در این گروه نیز دو عنصر مس و روی با کمترین فاصله یک خوشه اولیه را تشکیل داده‌اند و منگنز و سرب با فاصله بیشتری به این خوشه اولیه پیوند می‌خورند. عناصر آلومینیم، اسکاندیم، مولیبدن،

کبالت، آهن و آنتیموان در گروه سوم قرار می‌گیرند، در این گروه نیز حداکثر مشابهت بین آهن و آنتیموان مشاهده می‌شود. این نتایج وجود منشأهای متفاوت برای عناصر مورد مطالعه در خاک‌های منطقه را نشان می‌دهد، به عبارتی عناصری که در یک گروه قرار می‌گیرند، منشأ یکسانی دارند. عناصر گروه اول (کادمیم، فسفر، نیکل، کروم و آرسنیک) منشأ انسان‌زاد دارند، با توجه به این که کادمیم و فسفر دو عنصر اصلی در ترکیب کودهای فسفاتی هستند، مهم‌ترین منشأ این گروه از عناصر را می‌توان کودهای فسفاتی در نظر گرفت. منشأ عناصر گروه دوم (مس، روی، منگنز و سرب) نیز انسان‌زاد و مرتبط با فعالیت‌های کشاورزی است، مس، سرب و روی جزء اصلی سموم، آفت‌کش‌ها و قارچ‌کش‌ها هستند (Mico et al., 2006). بنابراین مؤثرترین منشأ این گروه احتمالاً کاربرد این ترکیبات در مزارع و به ویژه در باغ‌ها است. مهم‌ترین منشأ عناصر گروه سوم (آهن، آنتیموان، اسکاندیم، کبالت، مولیبدن و آلومینیوم) احتمالاً زمین‌زاد است و در ارتباط با فرآیندهای طبیعی می‌باشند. همچنین ارتباط بسیار نزدیک آهن و آنتیموان در یک خوشه می‌تواند غلظت بالای آنتیموان در نمونه‌ها را توجیه کند، زیرا اکسیدهای آهن قابلیت بالایی برای جذب آنتیموان دارند (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007) بنابراین غلظت بالای آنتیموان در نمونه‌های مورد مطالعه احتمالاً با تمرکز آهن در آن‌ها مرتبط است.

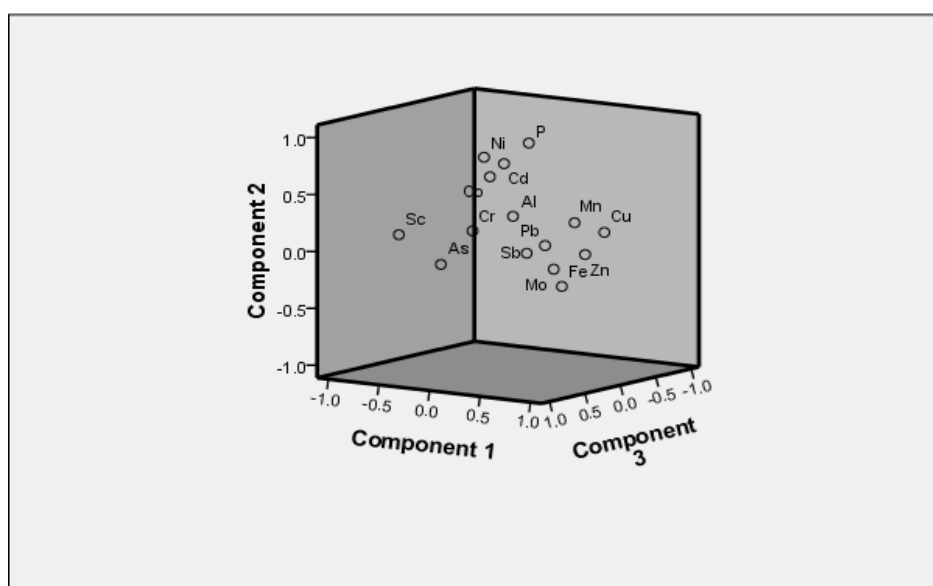
۴-۵-۳- تحلیل مؤلفه اصلی (PCA)

تحلیل مؤلفه اصلی یک روش آماری چند متغیره است که جهت بررسی ساختار داده‌ها و شناسایی عوامل ایجاد تغییرات در داده‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد. عوامل ایجاد تغییرات در داده‌ها، متغیرهای نهان هستند که به عنوان مؤلفه‌های اصلی شناخته می‌شوند. این مؤلفه‌ها قابل رتبه‌بندی هستند، به طوری که اولین مؤلفه اصلی دارای بیشترین اهمیت بوده و عامل اصلی تغییرات داده‌ها را توصیف می‌کند. همین‌طور دومین و سومین مؤلفه اصلی از لحاظ اهمیت در رتبه دو و سه قرار دارد. این مؤلفه‌ها می‌توانند تا ۹۰ درصد تغییرات داده‌ها را شناسایی کنند (نوری، ۱۳۸۹).

با توجه به جدول (۴-۶) تحلیل مؤلفه اصلی عناصر را در ۵ مؤلفه قرار داده است. در مؤلفه اول با بیشترین درصد واریانس از واریانس کل (۳۲/۲۵٪) عناصر مس، روی، منگنز و اسکاندیم قرار گرفته‌اند. در این مؤلفه عامل بارگذاری (Loading factor) عنصر اسکاندیم منفی است که نشان‌دهنده منشأ و رفتار شیمیایی متفاوت اسکاندیم با سایر عناصر این گروه است. بنابراین با توجه به منشأ زمین‌زاد اسکاندیم، منشأ سایر عناصر این گروه انسان‌زاد است. در مؤلفه دوم که ۲۰/۶۴٪ از واریانس کل را دربرمی‌گیرد، عناصر کادمیم، فسفر، نیکل و آهن بیشترین اهمیت را نشان می‌دهند. در این گروه نیز عامل بارگذاری آهن منفی است، بنابراین منشأ آن با سایر عناصر این گروه متفاوت است. مؤلفه سوم که ۱۵/۴۹٪ از واریانس کل داده‌ها را دارا می‌باشد، شامل عناصر آرسنیک و کروم است که با توجه به خواص ژئوشیمیایی مشابه این دو عنصر توجه می‌شود. مؤلفه چهارم هم با دارا بودن ۱۰/۰۱٪ از واریانس کل، شامل سرب است. در مؤلفه پنجم که ۷/۸۸٪ از واریانس کل را به خود اختصاص داده است، دو عنصر مولیبدن و آنتیموان با بارگذاری مخالف یکدیگر قرار گرفته‌اند. با توجه به نتایج حاصل از آنالیز مؤلفه اصلی می‌توان عناصر را به دو گروه تقسیم کرد: گروه اول شامل عناصر کادمیم، فسفر، نیکل، منگنز، کروم، آرسنیک و سرب که منشأ انسان‌زاد دارند و گروه دوم شامل عناصر آهن، اسکاندیم، آلومینیم و کبالت که منشأ طبیعی دارند. به این ترتیب نتایج حاصل از این آنالیز با نتایج آنالیز همبستگی و تحلیل خوشه‌ای سازگار است.

جدول ۴-۶- مؤلفه‌های استخراج شده توسط روش تحلیل مؤلفه اصلی

	Component				
	۱	۲	۳	۴	۵
Cd	۰/۲۵۷	۰/۸۱۱	-۰/۴۲۴	۰/۲۳۱	۰/۱۱۸
As	-۰/۱۳۴	-۰/۰۶۷	۰/۷۵۶	-۰/۰۴۳	۰/۲۰۱
Al	-۰/۱۰۷	۰/۲۱۸	-۰/۲۲۲	۰/۰۸۵E	-۰/۱۰۳
Fe	-۰/۰۲۸	-۰/۵۷۵	-۰/۰۳۰	۰/۰۴۲	۰/۱۴۴
Cu	۰/۹۵۳	۰/۲۱۶	۰/۲۴	۰/۰۶۸	۰/۰۹۴
Zn	۰/۹۳۶	۰/۰۵۵	۰/۲۴۷	۰/۰۹۱	-۰/۰۸۵
Cr	۰/۲۵۳	۰/۲۸۲	۰/۸۶۳	-۰/۰۵۱	۰/۰۹۳
Co	-۰/۴۹۷	۰/۴۹۲	-۰/۴۵۵	-۰/۰۹۳	-۰/۳۴۷
P	۰/۲۰۸	۰/۹۲۶	۰/۰۰۳	۰/۰۲۰	۰/۰۱۰
Mo	۰/۲۵۵	-۰/۲۲۰	-۰/۲۸۳	-۰/۲۷۷	-۰/۷۵۰
Sc	-۰/۷۸۱	۰/۰۸۲	-۰/۴۲۹	۰/۲۵۸	-۰/۰۷۷
Sb	۰/۱۷۸	-۰/۰۴۸	-۰/۰۱۱	-۰/۱۷۳	۰/۹۲۴
Ni	-۰/۰۵۶	۰/۸۱۱	۰/۲۶۰	۰/۳۶۳	۰/۰۷۴
Pb	۰/۴۳۸	۰/۰۶۳	۰/۱۰۳	۰/۶۸۰	۰/۱۶۱
Mn	۰/۷۲۰	۰/۲۸۹	۰/۰۸۷	۰/۴۸۸	-۰/۱۲۵



شکل ۴-۶۲ نمودار سه بعدی از بارگذاری عناصر مورد مطالعه

فصل پنجم

ارزیابی آلودگی منابع آب زیرزمینی
دشت مچن به فلزات سنگین

با توجه به تقاضای روزافزون آب برای مصارف مختلف و ناکافی بودن آب‌های سطحی در دسترس، اهمیت آب‌های زیرزمینی در حال افزایش است (Nagarajan et al., 2010). کیفیت آب زیرزمینی از عوامل مهم برای استفاده از آن جهت مصارف مختلف می‌باشد. کیفیت و ترکیب شیمیایی آب زیرزمینی به وسیله پارامترهای طبیعی (شامل آب و هوا، انحلال‌پذیری نمک‌ها، فرآیندهای تبادل یونی، تبخیر و همچنین ساختار زمین‌شناسی و کانی‌شناسی سفره) و نیز فعالیت‌های انسان‌زاد (شامل کشاورزی، تخلیه نامناسب فاضلاب، انباشت مواد زائد صنعتی و معدنی) تحت تأثیر قرار می‌گیرد (Jiang and Yan, 2010). فعالیت‌های کشاورزی یکی از مهم‌ترین منابع آلاینده آب زیرزمینی محسوب می‌شود. استفاده بیش از حد از انواع کودها، سموم و آفت‌کش‌ها در مزارع و باغ‌ها و تغذیه آبخوان به وسیله آب برگشتی کشاورزی باعث ورود آلاینده‌های زیانباری مانند نیترات، فسفات و فلزات سنگین به منابع آب زیرزمینی می‌شود (Keskin, 2010). بنابراین پایش کیفیت آب راهکار مهمی است که اطلاعات بسیاری را برای مدیریت منابع آب فراهم می‌کند.

در این فصل ابتدا برخی ویژگی‌های شیمیایی نمونه‌های آب مورد مطالعه (شامل pH و هدایت الکتریکی) بررسی می‌شود. سپس به بررسی وضعیت آلودگی آب زیرزمینی منطقه به نیترات، فسفات و فلزات سنگین پرداخته می‌شود و با استفاده از روش‌های آماری چند متغیره منابع احتمالی این آلاینده‌ها تعیین می‌گردد. همچنین با محاسبه شاخص‌های کیفی وضعیت آب برای مصارف شرب از نظر آلودگی فلزی ارزیابی می‌شود.

در جدول ۵-۱ مقادیر پارامترهای pH، هدایت الکتریکی، غلظت فسفات، نیترات و فلزات سنگین ارائه شده است.

جدول ۵-۱- خصوصیات شیمیایی، غلظت نیترات، فسفات و فلزات سنگین در نمونه‌های آب مورد مطالعه

شماره نمونه	نام چاه	عمق چاه (متر)	pH	EC ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	NO_3 (mg/l)	PO_4 (mg/l)	As ($\mu\text{g}/\text{l}$)	Cu ($\mu\text{g}/\text{l}$)	Zn ($\mu\text{g}/\text{l}$)	Pb ($\mu\text{g}/\text{l}$)	Fe ($\mu\text{g}/\text{l}$)	Ni ($\mu\text{g}/\text{l}$)	Cr ($\mu\text{g}/\text{l}$)	Co ($\mu\text{g}/\text{l}$)
W1	چله برج	۸۴	۷/۱۷	۴۰۰	۴۰/۳	۰/۲۹	۲۰/۲۲	۸/۰۵	۱۶/۲۷	۸/۲۳	۲۱۳/۷۳	۱۱/۳۱	۵۶/۰۰	۷/۴۷
W2	کوره	۱۶۰	۷/۱۹	۶۶۰	۳۸/۴	۰/۲۷	۱۷/۶۱	۶/۱۲	۷/۱۳	۸/۲۹	۲۱۹/۱۲	۱۱/۸۰	۵۲/۹۹	۹/۱۸
W3	خرابیان	۱۰۰	۷/۱۹	۶۴۵	۴۰/۰	۰/۱۲	۱۷/۷۶	۸/۱۹	۱۱/۵۵	۸/۲۳	۲۲۵/۳۸	۷/۳۹	۵۰/۸۶	۴/۲۴
W4	حاج آقا موسی	۱۳۰	۷/۱۸	۶۵۵	۴۶/۰	۰/۲۱	۲۰/۷۷	۶/۲۵	۱۴/۷۳	۸/۵۷	۲۲۹/۹۶	۶/۸۹	۵۷/۰۶	۵/۸۹
W5	باغ زندان	۶۰	۷/۱۸	۸۷۵	۳۹/۲	۰/۱۸	۱۸/۲۲	۸/۵۴	۱۷/۲۴	۸/۲۵	۲۰۰/۹۲	۱۱/۰۹	۵۴/۶۴	۶/۶۷
W6	صداقت ۲	۱۳۵	۷/۴۶	۵۲۸	۴۶/۱	۰/۱۲	۲۰/۳۲	۷/۲۲	۱۰/۷۱	۸/۲۴	۲۰۶/۶۱	۱۰/۶۱	۵۳/۷۱	۶/۱۴
W7	فیض	۵۲	۷/۱۱	۵۹۰	۵۰/۲	۰/۱۲	۲۰/۱۳	۸/۷۶	۱۸/۴۲	۸/۴۳	۲۰۶/۴۰	۸/۳۹	۵۹/۰۱	۵/۹۸
W8	بابایی	۱۵۰	۷/۵۲	۶۹۰	۵۸/۶	۰/۱۲	۲۰/۱۴	۶/۳۳	۱۴/۹۲	۸/۸۸	۲۰۵/۱۹	۱۰/۰۷	۵۴/۵۹	۵/۹۱
W9	صداقت ۱	۱۱۵	۷/۴۸	۵۷۳	۳۱/۵	۰/۱۲	۲۲/۶۳	۷/۳۸	۱۱/۶۳	۸/۰۴	۲۱۱/۸۲	۶/۸۰	۵۳/۵۴	۵/۲۱
W10	عبدالله خان	۲۷۷	۷/۷۲	۴۹۳	۲۴/۵	۰/۰۱	۱۵/۵۴	۴/۹۳	۳/۹۴	۷/۴۶	۱۸۱/۸۹	۱۲/۲۹	۵۰/۷۶	۱۰/۹۸
W11	علی محمدی	۱۷۸	۷/۹۶	۴۸۶	۱۳/۴	۰/۰۵	۱۹/۴۹	۶/۲۳	۷/۶۸	۷/۲۱	۲۰۰/۱۶	۷/۳۹	۵۱/۱۲	۸/۱۷
W12	حبیب مالک	۲۴۰	۷/۵۳	۵۰۸	۲۰/۸	۰/۰۶	۱۷/۶۰	۵/۲۹	۵/۳۱	۷/۸۶	۱۹۱/۲۱	۱۴/۴۲	۵۱/۴۹	۱۲/۴۸
W13	وحدت	۲۲۷	۷/۴۸	۵۴۶	۲۲/۰	۰/۰۸	۱۴/۲۰	۵/۹۳	۷/۴۵	۷/۸۷	۱۹۸/۷۵	۱۲/۹۱	۵۳/۷۴	۸/۳۱
W14	شهید گل علی	۲۴۰	۷/۶۴	۵۹۸	۱۷/۴	۰/۰۹	۲۰/۳۷	۵/۱۴	۵/۷۲	۷/۴۷	۲۰۲/۵۰	۱۲/۷۶	۵۵/۷۷	۸/۳۴
W15	حافظ	۱۲۶	۷/۵۰	۵۹۰	۱۹/۷	۰/۰۳	۲۰/۸۲	۷/۳۹	۸/۴۷	۸/۲	۲۱۰/۸۴	۶/۳۷	۵۶/۴۵	۵/۸۸
W16	قرایی	۲۱۰	۷/۴۰	۷۷۶	۱۲/۱	۰/۰۷	۱۹/۰۱	۵/۸۷	۶/۲۳	۸/۰۳	۲۰۸/۰۷	۱۲/۶۷	۵۱/۶۳	۱۱/۳۱
W17	رعیت	۲۵۰	۷/۵۴	۴۱۱	۱۱/۴	۰/۱۱	۱۷/۱۲	۵/۰۵	۵/۹۵	۷/۵۷	۱۹۶/۹۴	۱۲/۶۴	۵۱/۹۱	۱۰/۵۰
W18	شهرداری	۲۰۰	۷/۷۴	۷۳۹	۱۳/۰	۰/۱۲	۱۸/۵۵	۶/۰۰	۸/۵۳	۷/۷۱	۱۹۴/۹۰	۱۳/۳۴	۵۵/۹۹	۱۰/۴۵
حداقل	-	۵۲	۷/۱۱	۴۰۰	۱۱/۴۰	۰/۰۱	۱۴/۲۰	۴/۹۳	۳/۹۴	۷/۲۱	۱۸۱/۸۹	۶/۳۷	۵۰/۷۶	۴/۲۴
حداکثر	-	۲۷۷	۷/۹۶	۸۷۵	۵۸/۶۰	۰/۲۹	۲۲/۶۴	۸/۷۶	۱۸/۴۲	۸/۸۸	۲۲۹/۹۶	۱۴/۴۲	۵۹/۰۱	۱۲/۴۸
میانگین	-	۱۶۳	۷/۴۴	۵۹۷/۹۴	۳۰/۲۵	۰/۱۲	۱۸/۹۲	۶/۵۹	۱۰/۱۰	۸/۰۳	۲۰۵/۸۰	۱۰/۵۱	۵۳/۷۴	۷/۹۵
انحراف معیار	-	۶۸/۲۴	۰/۲۳	۱۲۳/۷۳	۱۵	۰/۰۷۵	۲/۰۶	۱/۲۲	۴/۴۳	۰/۵۱	۱۸/۶۰	۳	۲/۳۹	۲/۴۰

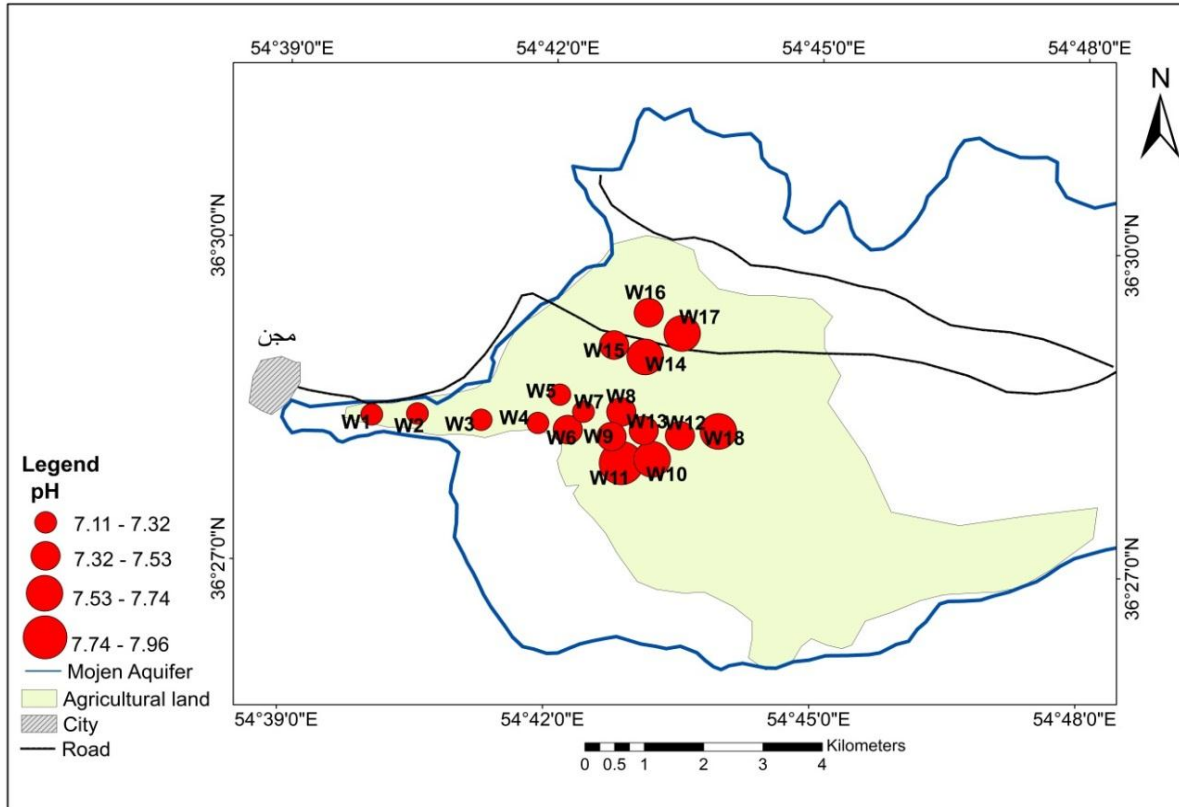
۵-۲- بررسی تغییرات pH نمونه‌های آب

pH عامل مهمی برای تعیین کیفیت شیمیایی آب‌ها از نظر مصارف شرب و کشاورزی است و نقش مهمی در انحلال و رسوبگذاری عناصر دارد (Hounslow, 1995). تغییرات pH آب تحت تأثیر حضور یون‌های اسیدی، بازی و دی‌اکسیدکربن حل شده است و در آب‌های طبیعی به وسیله سیستم کربنات-بی‌کربنات کنترل می‌شود (Eby, 2004). pH نمونه‌های آب مورد مطالعه در محدوده بین ۷/۱۱ تا ۷/۹۶ (میانگین ۷/۴۴) قرار گرفته است. دامنه pH قابل قبول برای آب شرب بر اساس استاندارد سازمان بهداشت جهانی (WHO, 2011) بین ۶/۵ تا ۸/۵ است، بنابراین همه نمونه‌ها از نظر pH برای شرب مناسب هستند. دلیل قلیایی بودن نمونه‌های آب را می‌توان تأثیر واحدهای رسوبی آهکی در منطقه دانست. توزیع مکانی pH در نمونه‌های مورد مطالعه در شکل (۵-۱) ارائه شده است. به طور کلی pH در نمونه‌ها از قسمت‌های غربی (منطقه تغذیه آبخوان) به سمت شرق دشت روند افزایشی نشان می‌دهد. از منطقه تغذیه به سمت منطقه تخلیه حضور واحدهای آهکی (سازند لار، آهک کرتاسه بالایی و سازند زیارت) افزایش می‌یابد و تماس آب با این واحدها باعث افزایش pH شده است. همچنین با توجه به تراکم بالا و سابقه طولانی‌تر کشاورزی در بخش غربی دشت، ورود پساب کشاورزی به آبخوان می‌تواند دلیلی دیگر بر کمتر بودن pH چاه‌های بخش غربی باشد.

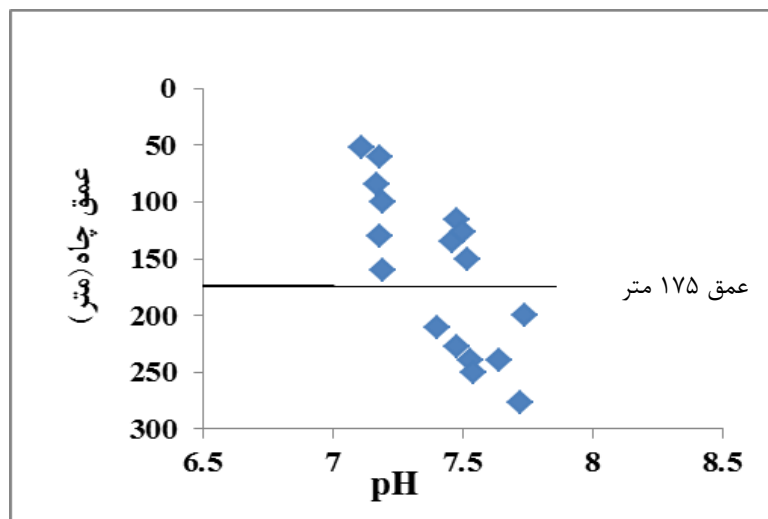
در شکل (۵-۲) تغییرات pH نمونه‌ها با عمق چاه‌ها بررسی شده است. به طور کلی میانگین pH در نمونه‌های مربوط به چاه‌های با عمق کم در مقایسه با نمونه‌های مربوط به چاه‌های عمیق‌تر، کمتر می‌باشد. نمونه مربوط به چاه فیض که کم عمق‌ترین چاه منطقه (۵۲ متر) است، پایین‌ترین pH (۷/۱۱) را دارد و عمق چاه علی‌محمدی که نمونه برداشت شده از آن بالاترین pH (۷/۹۶) را دارد، ۱۷۸ متر است. مقادیر پایین‌تر pH آب چاه‌های کم عمق می‌تواند ناشی از ورود مواد شیمیایی و آلی مورد استفاده در کشاورزی به چاه‌ها و آمیختگی این مواد با آب زیرزمینی باشد. تجزیه مواد آلی و ایجاد شرایط احیایی در اثر ورود پساب‌های کشاورزی می‌تواند دلیلی برای کاهش نسبی pH در چاه‌های کم عمق باشد، به عبارتی کاهش پتانسیل اکسایش-کاهش آب‌ها در اثر ورود مواد آلی و

شیمیایی موجب افزایش انحلال دی‌اکسیدکربن و در نتیجه کاهش pH منابع آب می‌شود (Fetouani

et al., 2008)



شکل ۵-۱- نقشه تغییرات pH نمونه‌های آب مورد مطالعه



شکل ۵-۲- رابطه pH در نمونه‌های آب با عمق چاه‌ها

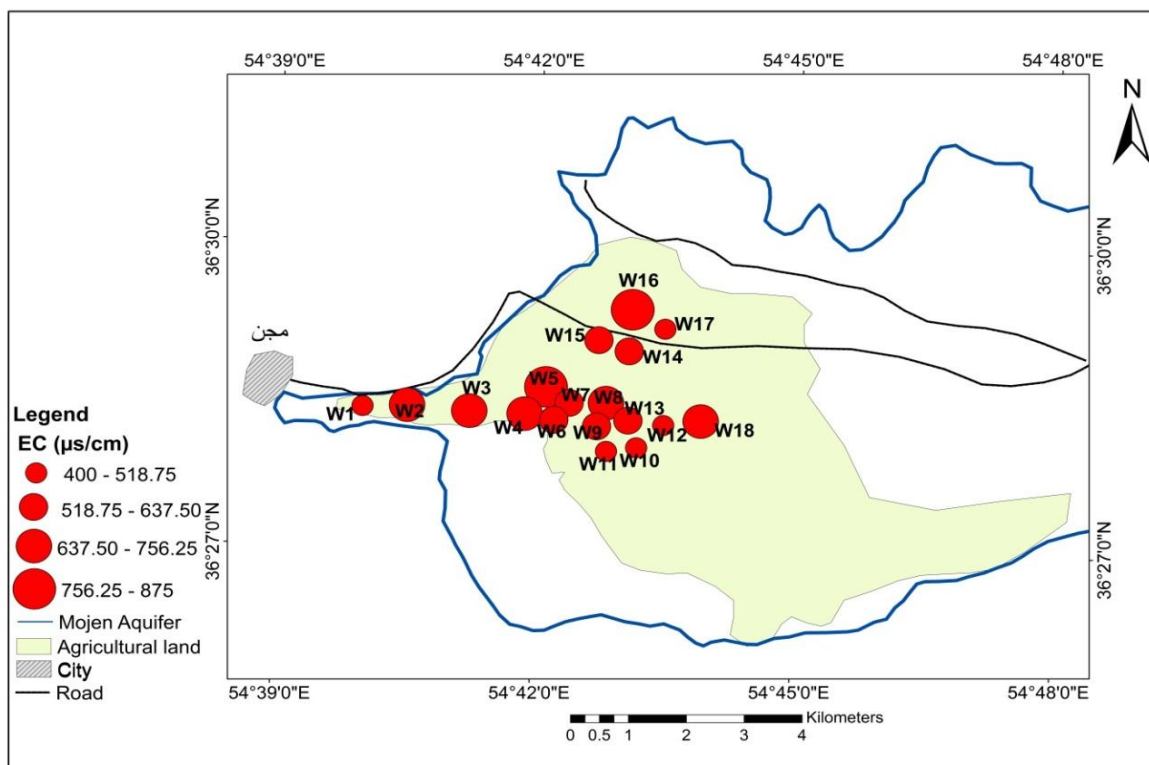
۵-۳- بررسی تغییرات هدایت الکتریکی نمونه‌های آب

هدایت الکتریکی معیاری کلی برای تعیین کیفیت آب است که قابلیت رسانایی الکتریکی را در آب نشان می‌دهد. این پارامتر به نوع و میزان یون‌های موجود در آب بستگی دارد (Hounslow, 1995). هدایت الکتریکی نمونه‌های مورد مطالعه بین ۴۰۰ تا ۸۷۵ (میانگین ۵۹۷/۹۴) میکروزیمنس بر سانتی‌متر متغیر است. سازمان بهداشت جهانی (WHO, 2011) حد مجاز هدایت الکتریکی برای آب آشامیدنی را ۱۴۰۰ میکروزیمنس بر سانتی‌متر تعیین کرده است. بر این اساس همه نمونه‌های مورد مطالعه برای شرب مناسب هستند.

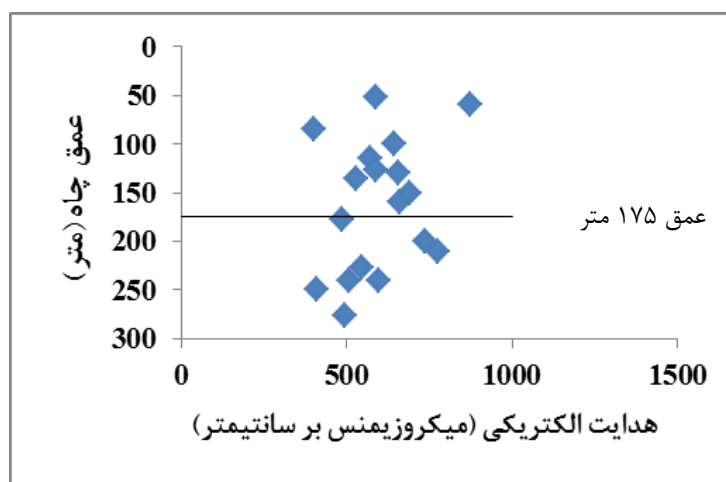
به طور کلی تغییرات هدایت الکتریکی در بخش‌های مختلف منطقه از روند مشخصی پیروی نمی‌کند (شکل ۳-۵) که احتمالاً به عمق متفاوت چاه‌های نمونه‌برداری مربوط می‌باشد. تغییرات هدایت الکتریکی با عمق چاه‌ها در شکل (۴-۵) نشان داده شده است. با توجه به شکل نمونه‌های مربوط به چاه‌های با عمق بیشتر از ۱۷۵ متر (به استثنای چاه‌های قرایی، شهید گل علی و شهرداری) هدایت الکتریکی پایین‌تر از ۵۵۰ میکروزیمنس بر سانتی‌متر و نمونه‌های مربوط به چاه‌های با عمق کمتر از ۱۷۵ متر (به استثنای چاه چله برج) هدایت الکتریکی بیشتر از ۵۵۰ میکروزیمنس بر سانتی‌متر دارند. به نظر می‌رسد فعالیت کشاورزی و تغذیه آبخوان از طریق پساب‌های کشاورزی باعث افزایش هدایت الکتریکی در چاه‌های کم‌عمق شده است. فعالیت‌های کشاورزی و استفاده بیش از حد از کودهای شیمیایی به ویژه کودهای نیتروژن‌دار و اوره از عوامل اصلی افزایش شوری منابع آب زیرزمینی می‌باشد (فلاح و همکاران، ۱۳۹۱).

چاه‌های قرایی و شهید گل علی در بخش شمالی آبخوان واقع شده‌اند که تغذیه آبخوان در این بخش به وسیله سازندهای مخرب شیلی صورت می‌گیرد، بنابراین کیفیت آب در آن‌ها پایین است. چاه شهرداری و چاه چله برج به ترتیب دورترین و نزدیکترین چاه به منطقه تغذیه آبخوان می‌باشند، با توجه به مدت زمان تماس بیشتر جریان آب چاه شهرداری با واحدهای سنگی، هدایت الکتریکی آن بالا است. همچنین هدایت الکتریکی آب چاه چله برج با وجود عمق کم به دلیل مدت زمان پایین

تماس آب با واحدهای سنگی پایین تر است. به طور کلی چاه‌های واقع در بخش‌های شمال و شمال غربی آبخوان (چاه‌های شهید گل علی، حافظ، قرایی، رعیت) هدایت الکتریکی بالاتری دارند که به دلیل تغذیه آبخوان به وسیله سازندهای شیلی واقع در این بخش است. همچنین آب چاه‌های واقع در بخش‌های جنوبی و جنوب غربی آبخوان (چاه‌های عبدالله خان، علی محمدی، صداقت ۱، صداقت ۲) که به وسیله واحدهای آهکی سازندهای کرتاسه بالایی و لار تغذیه می‌شوند از کیفیت بهتری برخوردارند.



شکل ۵-۳- نقشه تغییرات هدایت الکتریکی نمونه‌های آب مورد مطالعه



شکل ۵-۴- رابطه هدایت الکتریکی در نمونه‌های آب با عمق چاه‌ها

۵-۴- بررسی غلظت نیترات و فسفات در نمونه‌های آب

آنیون‌های فسفات و نیترات مهم‌ترین آلاینده‌های غیرآلی منابع آب زیرزمینی هستند (Jalali, 2011). در ادامه آلودگی منابع آب زیرزمینی دشت مجن به این آلاینده‌ها بررسی می‌شود.

۵-۴-۱- نیترات

یکی از شاخص‌های مهم برای نشان دادن کیفیت آب آشامیدنی و کشاورزی میزان نیترات موجود در آن است (Krapas, 2002; Criss and Davisson, 2004). غلظت نیترات در نمونه‌های مورد مطالعه بین ۱۱/۴ تا ۵۸/۶ (میانگین ۳۰/۲۵) میلی‌گرم بر لیتر تغییر می‌کند. سازمان بهداشت جهانی (WHO, 2011) حد مجاز نیترات برای مصارف شرب را ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر گزارش کرده است. بر این اساس غلظت نیترات در نمونه‌های مربوط به چاه‌های فیض و بابایی بالاتر از حد مجاز و در سایر نمونه‌ها پایین‌تر از حد مجاز است. غلظت بالای نیترات در منابع آب خطرناک است و باعث بیماری متهموگلوبینا و سیانوسیس در نوزادان و اختلالات تولید مثل و سقط جنین در حیوانات می‌شود (Fewtrell, 2004). همچنین تجمع نیترات باعث پرغذایی شدن بوم‌سامانه‌های آبی، کاهش اکسیژن حل شده و در نهایت مرگ موجودات آبی می‌گردد (Dorgham et al., 2004).

آب زیرزمینی با غلظت بیشتر از ۱۳ میلی‌گرم بر لیتر نیترات، به عنوان آب آلوده شده در اثر فعالیت‌های انسانی در نظر گرفته می‌شود (Eckhardt and Stackelberg, 1995). بنابراین غلظت نیترات تقریباً در همه نمونه‌های مورد مطالعه تحت تأثیر فعالیت‌های انسانی قرار گرفته است. مهم‌ترین منابع آلودگی آب به نیتروژن شامل کاربرد کودهای شیمیایی و حیوانی در کشاورزی، بارش‌های اتمسفری، تثبیت زیستی نیتروژن و نیتروژن آلی خاک است (McIsaac, 2003). اکسایش میکروبی آمونیم به نیتريت و سپس به نیترات در زون غیر اشباع (فرآیند نیترات‌زایی) مهم‌ترین منشأ طبیعی نیترات است. واکنش‌های نیترات‌زایی، یون آمونیم غیرمتحرک را به نیترات که در آب بسیار متحرک بوده و به آسانی فروشویی شده تبدیل می‌کند و باعث تجمع آن در منابع آب زیرزمینی

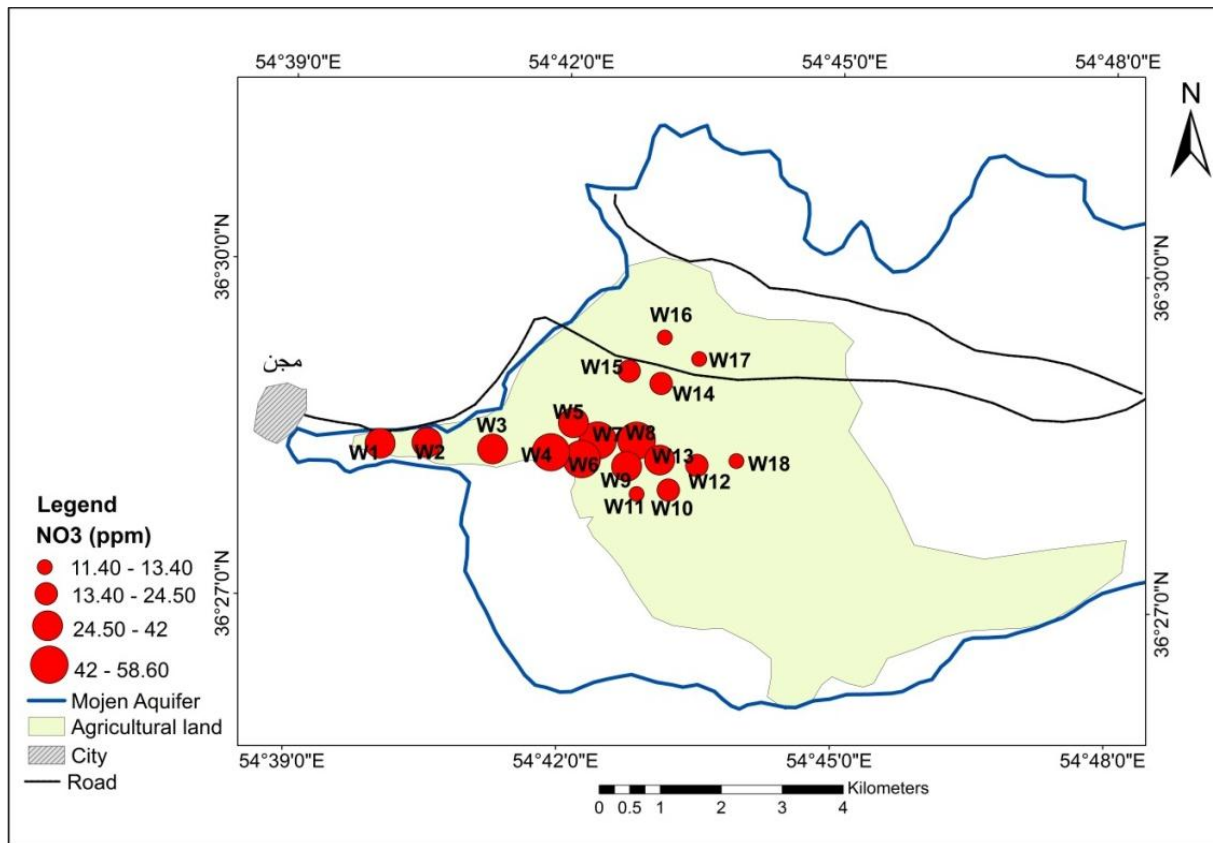
می‌شود (سامانی و همکاران، ۱۳۹۱). بنابراین نیترات به طور طبیعی و در اثر فرآیند نیترات‌زایی در منابع آب وجود دارد.

تغییرات غلظت نیترات در نمونه‌های مورد مطالعه در شکل (۵-۵) آورده شده است. غلظت نیترات در نمونه‌های مربوط به چاه‌های واقع در بخش شمالی آبخوان (چاه‌های شهید گل علی، حافظ، قرایی، رعیت) نسبت به سایر نمونه‌ها پایین‌تر است. نوع بافت خاک در این بخش دشت، سنگین (رسی و شنی درشت) است، از آنجا که کانی‌های رسی موجود در خاک‌ها نیترات را جذب می‌کنند، از آبهویی آن‌ها به آب‌های زیرزمینی جلوگیری می‌شود، بنابراین غلظت نسبتاً پایین نیترات در آب چاه‌های منطقه، علی‌رغم فعالیت‌های گسترده کشاورزی، می‌تواند به دلیل بافت متوسط تا سنگین خاک و جذب نیترات به وسیله رس‌های آن باشد. حضور رس در آبخوان آبرفتی مجن به ویژه در بخش‌های شمالی می‌تواند ناشی از هوازگی سازندهای منطقه از جمله واحدهای شیلی سازند کرج باشد.

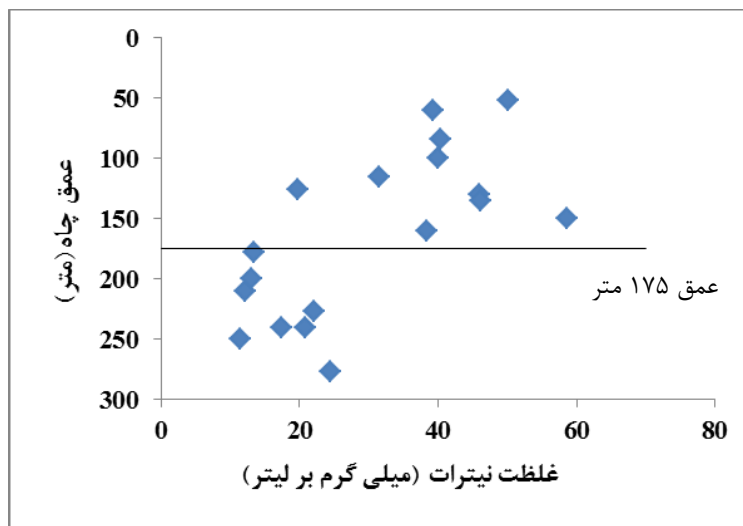
غلظت نیترات در نمونه‌های مورد مطالعه نسبت به تغییرات pH روند مشخصی نشان نمی‌دهد که احتمالاً به دلیل بازه کم تغییرات pH در منطقه است. اما به طور کلی pH قلیایی موجب نگهداری نیترات آزاد شده از منابع مختلف در آب زیرزمینی می‌شود، در حالی که در pH اسیدی نیترات آزاد شده با H^+ واکنش داده و آمونیم تشکیل می‌شود و غلظت نیترات در آب کاهش می‌یابد (Hem, 1985) بنابراین در منابع آب زیرزمینی دشت مجن با pH قلیایی، نیترات به شکل حل شده در محیط باقی می‌ماند.

تغییرات غلظت نیترات در نمونه‌ها با عمق چاه در شکل (۶-۵) آورده شده است. بر اساس شکل می‌توان چاه‌ها را به دو گروه تقسیم کرد: چاه‌های با عمق کمتر از ۱۷۵ متر که غلظت نیترات در آن‌ها بیشتر از ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر است و چاه‌های با عمق بیشتر از ۱۷۵ متر که غلظت نیترات در آن‌ها کمتر از ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر است. تفاوت غلظت نیترات در چاه‌های با عمق کمتر نسبت به چاه‌های عمیق نشان‌دهنده منشأ انسان‌زاد نیترات در چاه‌های با عمق کمتر می‌باشد. گسترش فعالیت‌های کشاورزی به ویژه کشت سیب‌زمینی در محدوده چاه‌ها و همچنین استفاده زیاد از کودهای نیتروژن‌دار

و حیوانی در این مزارع، باعث آبشویی نیترات مازاد بر نیاز گیاه و ورود پساب کشاورزی حاوی نیترات به آبخوان می‌شود و این امر مهم‌ترین عامل افزایش نیترات در منابع آب زیرزمینی منطقه است. نیترات در منابع آب زیرزمینی به صورت یک آلاینده انتشاری از کشاورزی ناشی شده است و غلظت‌های متفاوت آن با میزان و تاریخچه کوددهی در کشاورزی مرتبط است (Alley, 1993). بازیافت کودهای نیتروژن‌دار در تولید محصولات کشاورزی حدود ۵۰ درصد است و مازاد آن در خاک‌ها و منابع آب‌های سطحی و زیرزمینی تجمع می‌یابد (Keskin, 2010). همچنین غلظت نیترات در کودهای حیوانی در اثر افزودن نمک به غذای حیوانات افزایش می‌یابد و نیتروژن برگشتی کود حیوانی به خاک معادل ۱۰ تا ۲۰ درصد نیتروژن کودهای شیمیایی است که در نهایت بخشی از آن به منابع آب زیرزمینی می‌رسد (Guler et al., 2002). به طور کلی غلظت نیترات در چاه‌های بخش غرب و جنوب غربی آبخوان که تراکم و سابقه فعالیت‌های کشاورزی بیشتر است بالاتر است. به این ترتیب فرآیند اصلی مسبب افزایش نیترات آب‌های زیرزمینی دشت مجن اکسایش آمونیم ناشی از فروشویی کودهای شیمیایی استفاده شده در زمین‌های کشاورزی می‌باشد.



شکل ۵-۵- نقشه توزیع غلظت نیترات در نمونه‌های آب مورد مطالعه



شکل ۵-۶- رابطه غلظت نیترات در نمونه‌های آب با عمق چاه‌ها

۵-۴-۲- فسفات

غلظت فسفات در نمونه‌های مورد مطالعه بین ۰/۰۱ تا ۰/۲۹ (میانگین ۰/۱۲) میلی‌گرم بر لیتر تغییر

می‌کند که نسبت به حد مجاز آژانس حفاظت محیط‌زیست آمریکا (USEPA, 1992) برای مصارف

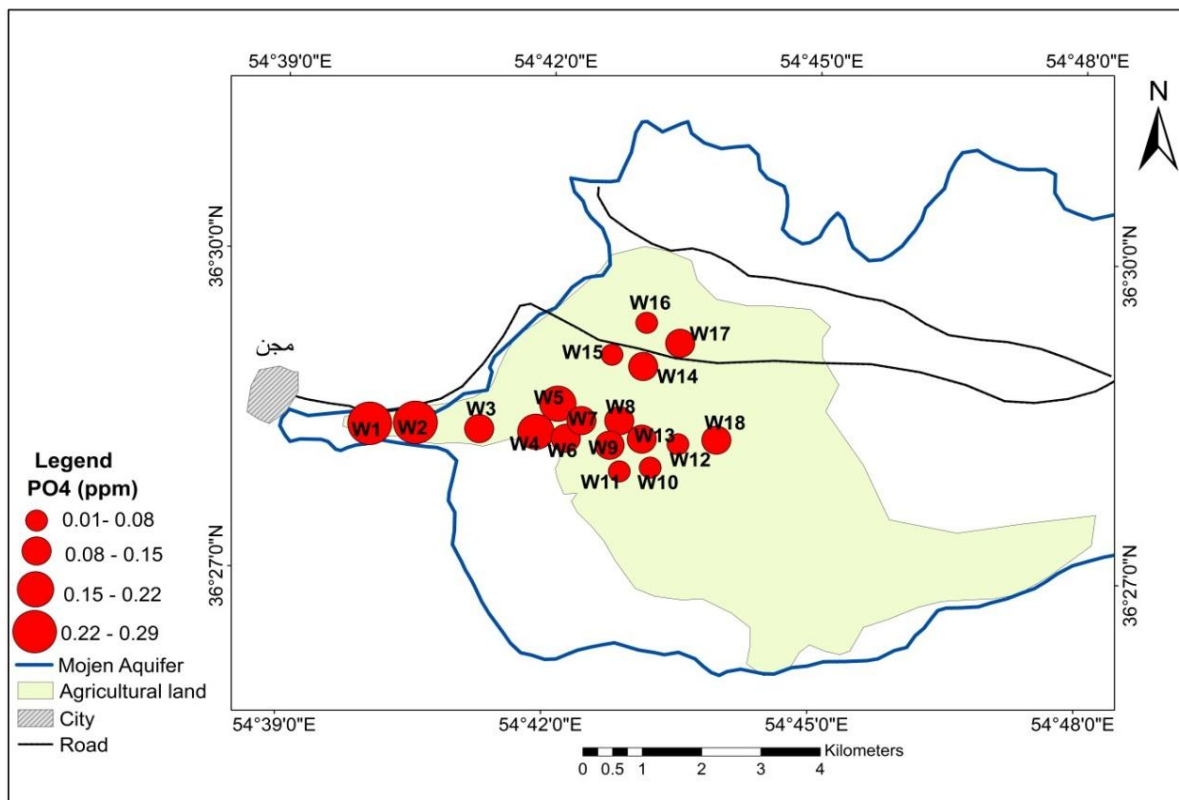
شرب (۰/۵ میلی‌گرم بر لیتر) پایین‌تر است. غلظت‌های بالای فسفر در منابع آب باعث پرغذایی شدن منابع آب و مرگ موجودات آبی می‌شود (عباس‌نژاد، ۱۳۸۴).

توزیع مکانی فسفات در نمونه‌های مورد مطالعه در شکل (۷-۵) آورده شده است. با توجه به شکل تغییرات غلظت فسفات در بخش‌های مختلف منطقه از روند مشخصی تبعیت نمی‌کند، اما غلظت آن در نمونه‌های مربوط به چاه‌های واقع در بخش غربی دشت بالاتر است. در این بخش قدیمی‌ترین زمین‌های کشاورزی با سابقه طولانی کشت سیب‌زمینی واقع شده‌اند.

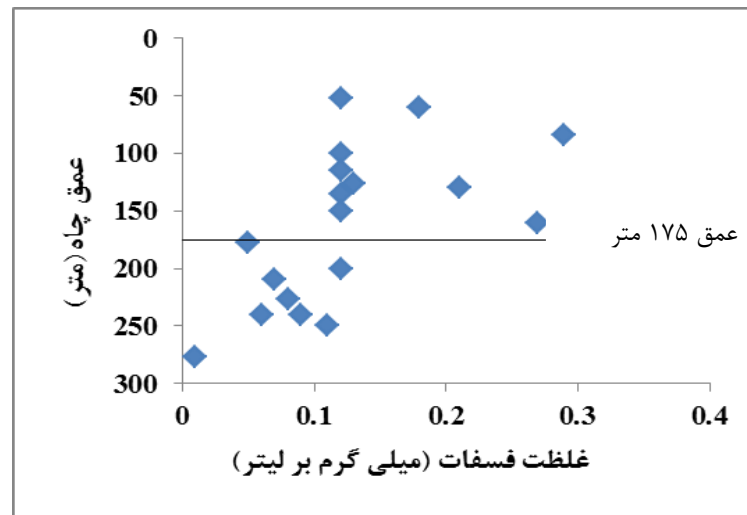
بررسی تغییرات غلظت فسفات با عمق چاه‌ها (شکل ۸-۵) نیز نشان می‌دهد که پایین‌ترین غلظت فسفات در نمونه مربوط به عمیق‌ترین چاه منطقه (چاه عبدالله خان با عمق ۲۷۷ متر) و بالاترین غلظت فسفات در نمونه مربوط به چاه چله برج با عمق ۸۴ متر است. بر اساس شکل (۸-۵) می‌توان مشابه تغییرات عمقی نترات، نمونه‌ها را به دو گروه تقسیم نمود: گروه اول شامل نمونه‌های مربوط به چاه‌های با عمق کمتر از ۱۷۵ متر که غلظت فسفات در آن‌ها بالاتر از ۰/۱ میلی‌گرم بر لیتر و گروه دوم شامل نمونه‌های مربوط به چاه‌های با عمق بیشتر از ۱۷۵ متر که غلظت فسفات در آن‌ها پایین‌تر از ۰/۱ میلی‌گرم بر لیتر است. به عبارتی با افزایش عمق چاه‌ها غلظت فسفات در نمونه‌ها کاهش می‌یابد. بنابراین می‌توان منشأ انسان‌زاد و غیرنقطه‌ای برای فسفات در نمونه‌ها در نظر گرفت. منشأ فسفات در نمونه‌ها با فعالیت‌های گسترده کشاورزی در این منطقه مرتبط است. افزایش استفاده از کودهای فسفاتی و نیتروژن‌دار در مزارع و باغ‌های محدوده چاه‌ها باعث افزایش غلظت فسفات در چاه‌ها به ویژه در چاه‌های کم عمق شده است. همچنین درصد بالای کربنات در خاک‌های آهکی دسترس‌پذیری زیستی فسفات برای محصولات زراعی را کاهش می‌دهد (دبستانی و همکاران، ۱۳۹۱). بنابراین با توجه به درصد بالای کربنات در خاک‌های منطقه مورد مطالعه، کشاورزان برای برطرف کردن نیاز محصولات به فسفر، مقادیر قابل توجهی کود فسفاتی را به خاک‌ها می‌افزایند که این موضوع آلودگی منابع آب و خاک به فسفات را شدت می‌بخشد.

لازم به ذکر است فسفر یک کانی رایج در سنگ‌های آذرین بوده (Hem, 1985)، لیکن با توجه به

گسترش واحدهای رسوبی در منطقه، منشأ طبیعی فسفر در منطقه اندک است. غلظت بسیار پایین فسفات در نمونه‌های آب در مقایسه با غلظت فسفر در خاک به دلیل حلالیت ذاتی بسیار پایین فسفر است. فسفر به مقدار زیادی جذب سطحی ذرات خاک می‌شود، بنابراین تحرک و قابلیت انحلال آن اندک است (ناصری و علیجانی، ۱۳۸۶). همچنین جذب فسفات به وسیله اکسیدهای فلزی، به ویژه اکسی‌هیدروکسیدهای آهن و منگنز از افزایش غلظت فسفات حل شده در منابع آب جلوگیری می‌کند و به ندرت غلظت آن‌ها از چند دهم یا صدم میلی‌گرم بر لیتر بالاتر می‌رود (Hem, 1985). بنابراین با توجه به حضور آهن و منگنز در خاک منطقه مورد مطالعه (جدول ۴-۲) غلظت‌های پایین فسفات در نمونه‌ها قابل توجیه است.



شکل ۵-۷- نقشه توزیع غلظت فسفات در نمونه‌های آب مورد مطالعه



شکل ۵-۸- رابطه غلظت فسفات در نمونه‌های آب با عمق چاه‌ها

۵-۵- بررسی غلظت فلزات سنگین در نمونه‌های آب

۵-۵-۱- کادمیم

غلظت کادمیم در نمونه‌های مورد مطالعه پایین‌تر از حد آشکارسازی دستگاه اندازه‌گیری (کمتر از ۱/۹۴ میکروگرم بر لیتر) است. سازمان بهداشت جهانی (WHO, 2011) حد مجاز کادمیم برای مصارف شرب را ۳ میکروگرم بر لیتر اعلام کرده است. بنابراین همه نمونه‌ها نسبت به این پارامتر در محدوده مجاز قرار دارند. غلظت پایین کادمیم در نمونه‌های آب با وجود تحرک و انحلال‌پذیری ذاتی بالای آن و همچنین حضور منابع طبیعی و انسان‌زاد دارای پتانسیل انتشار کادمیم در منطقه (واحدهای شیلی و کاربرد کودهای فسفاتی در مزارع و باغ‌های محدوده چاه‌ها)، به وسیله خواص ژئوشیمیایی این عنصر توجیه می‌شود. خاک‌های مورد مطالعه حاوی درصد قابل توجهی کربنات و مقادیری کانی‌های رسی هستند، جذب کادمیم به وسیله کلونیدهای خاک و قرارگیری آن در ساختار کربنات‌ها باعث تجمع کادمیم در خاک می‌شود و از آبشویی آن به منابع آب جلوگیری می‌کند (Kabata-Pendias, 2011). pH قلیایی حاکم بر محیط نیز دلیلی دیگر بر کاهش تحرک و انحلال‌پذیری کادمیم است که در نهایت باعث کاهش غلظت آن در منابع آب می‌شود.

۵-۲-۵- آرسنیک

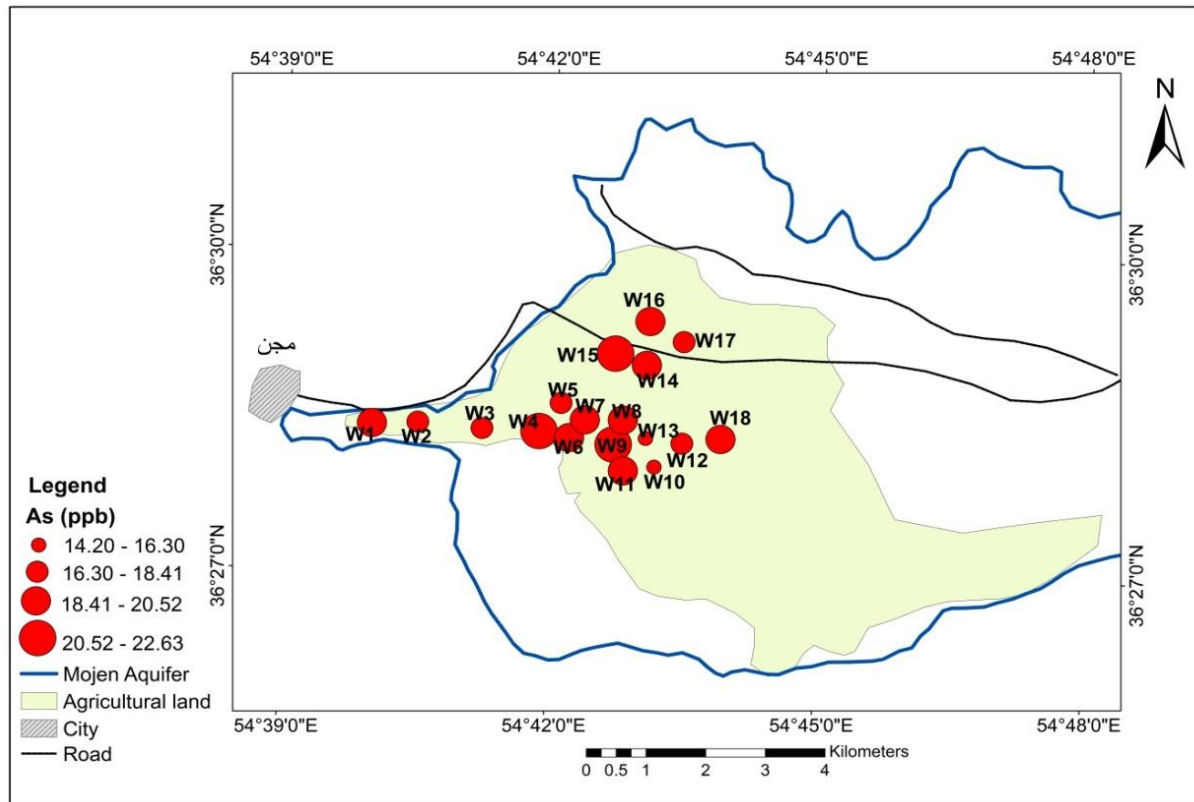
غلظت آرسنیک در نمونه‌های مورد مطالعه بین ۱۴/۲۰ تا ۲۲/۶۴ (میانگین ۱۸/۹۲) میکروگرم بر لیتر تغییر می‌کند (شکل ۵-۹). سازمان بهداشت جهانی (WHO, 2011) حد مجاز آرسنیک برای مصارف شرب را ۱۰ میکروگرم بر لیتر گزارش کرده است. بر این اساس نمونه‌های مورد مطالعه برای شرب مناسب نیستند. با توجه به گسترش کشاورزی و باغداری در محدوده چاه‌ها، غلظت بالای آرسنیک در نمونه‌ها به دلیل نرخ بالای استفاده از انواع کودها، حشره‌کش‌ها و آفت‌کش‌ها در منطقه است، زیرا آرسنیک از اجزاء اصلی سازنده این ترکیبات می‌باشد (Atafar et al., 2010). بنابراین ورود آب برگشتی کشاورزی حاوی آرسنیک به آبخوان مهم‌ترین منشأ آرسنیک در آب چاه‌ها است.

هوازدگی و آبشویی واحدهای سنگی آتشفشانی و توف‌های سازند کرج که در بخش‌های شمالی آبخوان گسترش دارند نیز می‌تواند از عوامل ورود آرسنیک به آب‌های زیرزمینی منطقه باشد. این امر توسط غلظت نسبتاً بالاتر آرسنیک در نمونه‌های آب چاه‌های واقع در بخش شمالی آبخوان تأیید می‌شود. به طور کلی در ترکیب اغلب واحدهای آتشفشانی آرسنیک حضور دارد (Melinda et al., 2005).

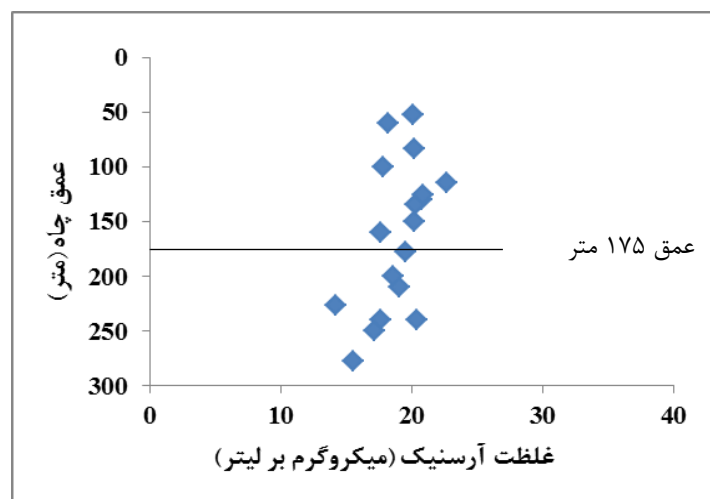
بررسی تغییرات غلظت آرسنیک با عمق چاه‌ها (شکل ۵-۱۰) نیز نشان می‌دهد که غلظت آن در نمونه‌های مربوط به چاه‌های عبدالله‌خان، حبیب مالک، وحدت و رعیت (با عمق بیشتر از ۱۷۵ متر) نسبت به چاه‌های کم عمق‌تر پایین‌تر است. این مسأله نشان‌دهنده منشأ انسان‌زاد آرسنیک در نمونه‌های مربوط به چاه‌های کم عمق است و تأثیر فعالیت‌های کشاورزی بر افزایش غلظت آرسنیک در آب را تأیید می‌کند.

غلظت آرسنیک در نمونه‌های آب در مقایسه با سایر عناصر سمی بالاتر است. به طور کلی تحرک آرسنیک در محیط‌های قلیایی بالا است و آرسنیک به راحتی آبشویی شده و از سطح خاک به آب زیرزمینی انتقال می‌یابد (Kabata-Pendias, 2011). واجذب آرسنیک و آبشویی آن از کانی‌های رسی و ماده آلی خاک در خاک‌های با pH قلیایی به راحتی صورت می‌گیرد. بنابراین به دلیل شرایط قلیایی

خاک‌های منطقه مورد مطالعه (شکل ۴-۱) و تحرک بالای آرسنیک در pH قلیایی، جذب آن در خاک کاهش یافته و به مقدار بیشتری نسبت به سایر عناصر سمی در آب تجمع می‌یابد.



شکل ۵-۹- نقشه توزیع غلظت آرسنیک در نمونه‌های آب مورد مطالعه



شکل ۵-۱۰- رابطه غلظت آرسنیک در نمونه‌های آب با عمق چاه‌ها

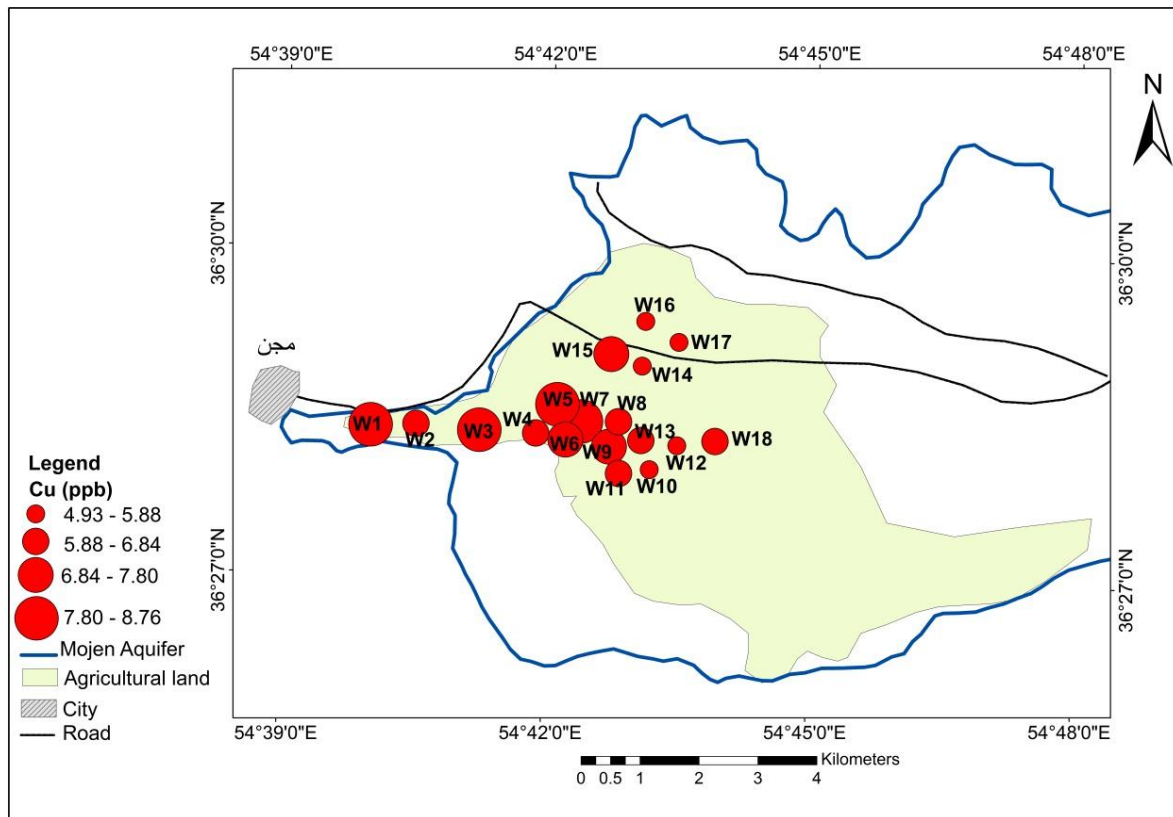
۵-۵-۳- مس

غلظت مس در نمونه‌های مورد مطالعه از ۴/۹۳ تا ۸/۷۶ (میانگین ۶/۵۹) میکروگرم بر لیتر تغییر

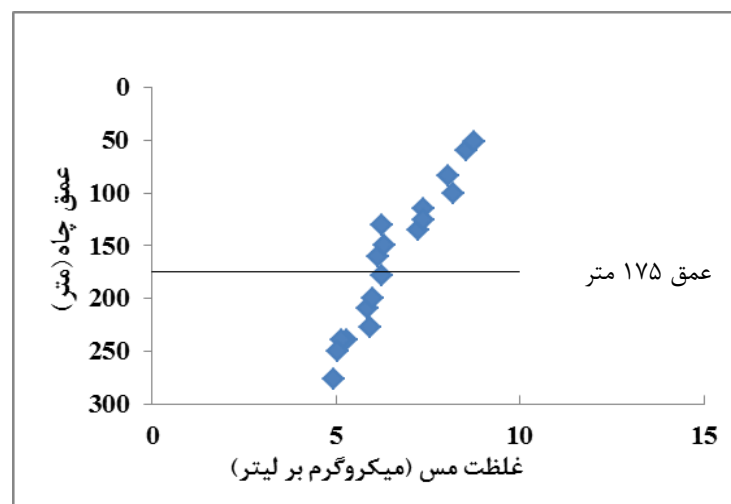
می‌کند (شکل ۵-۱۱). طبق استاندارد سازمان بهداشت جهانی (WHO, 2011) حد مجاز مس برای مصارف شرب ۲۰۰۰ میکروگرم بر لیتر است، بنابراین همه نمونه‌ها نسبت به این پارامتر در شرایط مطلوبی قرار دارند. غلظت بالاتر مس در برخی نمونه‌های مربوط به چاه‌های واقع در بخش غربی دشت (چاه‌های چله‌برج، خرابیان و باغ زندان) احتمالاً به دلیل pH پایین‌تر آن‌ها در مقایسه با سایر نمونه‌ها است، چرا که انحلال‌پذیری و تحرک مس در آب با کاهش pH افزایش می‌یابد (Hem, 1985). همچنین تراکم فعالیت‌های کشاورزی در این بخش بیشتر است.

با توجه به شکل (۵-۱۲) بین غلظت مس با عمق چاه‌ها ارتباط مشخصی مشاهده می‌شود، به طوری که با افزایش عمق چاه‌ها غلظت مس کاهش می‌یابد. افزایش غلظت مس در چاه‌های کم عمق نسبت به چاه‌های با عمق بیشتر می‌تواند نشان دهنده منشأ انسان‌زاد مس در نمونه‌ها باشد. فعالیت‌های کشاورزی و استفاده از انواع کودها و سموم در مزارع و باغ‌ها و ورود آب‌های برگشتی کشاورزی به آبخوان مهم‌ترین منشأ غیرنقطه‌ای مس در منطقه است، زیرا ترکیبات آلی و غیرآلی مس به مقدار قابل توجهی در ساخت سموم و آفت‌کش‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند (Hem, 1985). با توجه به گسترش واحدهای رسوبی در منطقه و نبود واحدهای مافیک و قابلیت نسبتاً پایین واحدهای رسوبی برای رهاسازی مس به محیط، ورود آب‌های برگشتی کشاورزی به آبخوان، احتمالاً منبع اصلی مس در نمونه‌های آب به ویژه در نمونه‌های مربوط به چاه‌های کم عمق محسوب می‌شود. اگر چه انتشار مقادیری مس به منابع آب از طریق هوازگی شیل‌ها و واحدهای تخریبی منطقه نیز دور از انتظار نیست. به طور کلی غلظت مس در نمونه‌های آب نسبت به سایر عناصر مغذی پایین‌تر است. مس عنصری با تحرک بسیار پایین است و در محیط‌های قلیایی تقریباً بدون تحرک می‌باشد (Sarala and Uma, 2013) و رایج‌ترین فرم آن در چنین شرایطی $\text{Cu}(\text{OH})$ است (Hooda, 2010). بنابراین با توجه به pH قلیایی نمونه‌های خاک، آبشویی و مهاجرت آن در نیمرخ خاک و ورود این عنصر به منابع آب زیرزمینی اندک است. همچنین مواد آلی موجود در خاک منطقه به عنوان یک مخزن برای مس عمل کرده و باعث انباشته شدن آن در خاک شده است (بخش ۴-۳-۳). بنابراین ویژگی‌های

فیزیکوشیمیایی خاک منطقه تحرک مس آزاد شده از منابع طبیعی و انسان‌زاد و همچنین آشفته‌گی آن از خاک را کاهش داده که در نتیجه باعث کاهش غلظت مس در منابع آب زیرزمینی می‌شود.



شکل ۵-۱۱- نقشه توزیع غلظت مس در نمونه‌های آب مورد مطالعه



شکل ۵-۱۲- رابطه غلظت مس در نمونه‌های آب با عمق چاه‌ها

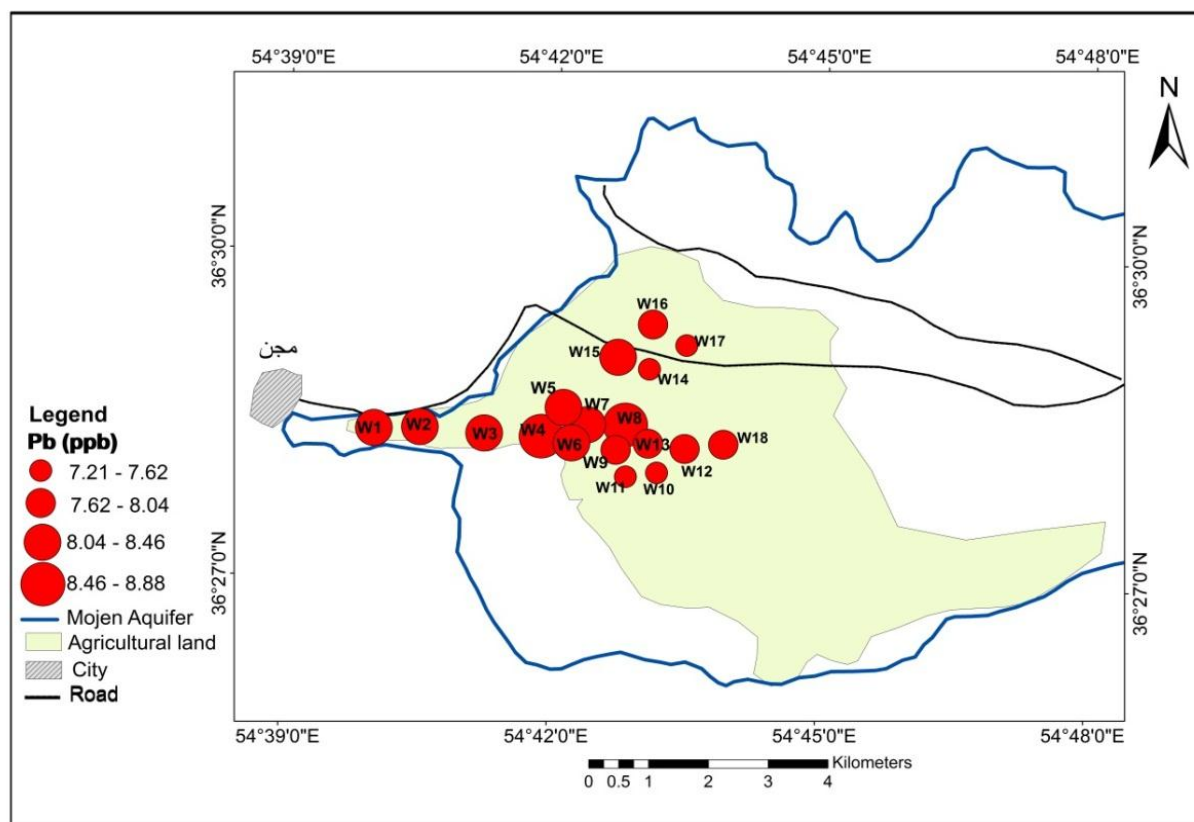
۵-۴-۵- سرب

غلظت سرب در نمونه‌های مورد مطالعه بین ۷/۲۱ تا ۸/۸۸ (میانگین ۸/۰۳) میکروگرم بر لیتر متغیر است (شکل ۵-۱۳). سازمان بهداشت جهانی (WHO, 2011) مقدار مجاز سرب برای مصارف شرب را ۱۰ میکروگرم بر لیتر گزارش کرده است. بر این اساس همه نمونه‌ها برای مصارف شرب مناسب هستند. سرب نسبتاً به طور یکنواخت در نمونه‌ها توزیع شده است و اختلاف غلظت آن در نمونه‌ها اندک است.

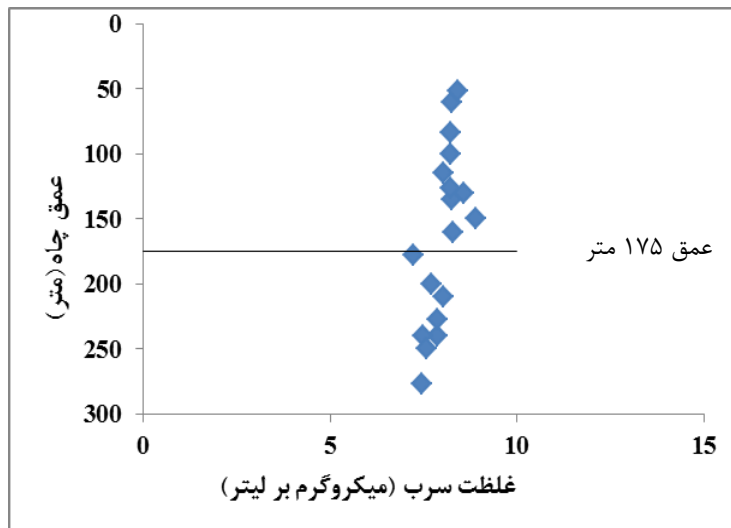
تغییرات غلظت سرب در نمونه‌ها با عمق چاه‌ها در شکل (۵-۱۴) آورده شده است. بر طبق شکل غلظت سرب در چاه‌های کم عمق و چاه‌های عمیق نسبتاً برابر و اندکی در نمونه‌های مربوط به چاه‌های کم عمق‌تر بالاتر است. بنابراین با توجه به دامنه کم تغییرات غلظت سرب در نمونه‌ها منشأ آن را می‌توان عمدتاً از منابع طبیعی دانست، هر چند به دلیل افزایش نسبی غلظت آن در نمونه‌های مربوط به چاه‌های کم عمق، فعالیت‌های انسان‌زاد نیز در ورود این عنصر به منابع آب دخیلند. به طور کلی با توجه به گسترش واحدهای رسوبی در منطقه غلظت پایین سرب در نمونه‌ها قابل توجه می‌باشد، زیرا غلظت سرب در اغلب سنگ‌های رسوبی پایین است. غلظت سرب در سنگ‌های رسوبی به میزان رس در آن‌ها بستگی دارد و با افزایش درصد رس غلظت سرب در ترکیب آن‌ها افزایش می‌یابد (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007). بنابراین از میان واحدهای رسوبی منطقه، واحدهای شیلی سازند کرج که در ساختار خود رس دارند، بالاترین پتانسیل انتشار سرب به محیط را دارند. فعالیت‌های کشاورزی و کاربرد قابل توجه کودهای فسفاتی و سموم در مزارع و باغ‌های اطراف چاه‌ها و تغذیه آبخوان به وسیله آب‌های برگشتی حاوی این ترکیبات مهم‌ترین منشأ انسان‌زاد سرب در منطقه است. به طور کلی مهم‌ترین منشأ سرب در محیط‌های مختلف، بارش‌های جوی و سرب متصاعد شده از آگروز وسایل نقلیه و مصرف بنزین‌های سرب‌دار است (Ocheri and Ogwuche, 2012) با توجه به این که منطقه مورد مطالعه یک منطقه روستایی است و تردد وسایل نقلیه موتوری در آن اندک است، سهم این منبع ناچیز است و مهم‌ترین منشأ انسان‌زاد سرب فعالیت‌های کشاورزی

است.

غلظت پایین سرب در نمونه‌های آب علاوه بر نبود منابع مهم سرب، به وسیله ژئوشیمی سرب نیز توجیه می‌شود، تحرک ذاتی سرب بسیار پایین می‌باشد و این عنصر در pHهای قلیایی تقریباً بدون تحرک است (Kabata-Pendias, 2001). گونه‌های غالب سرب در منابع آب زیرزمینی در شرایط قلیایی Pb^{+2} ، $PbSO_4$ و $PbHCO_3$ هستند که کم تحرک‌ترین گونه‌های سرب می‌باشند و انحلال‌پذیری بسیار پایینی دارند (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007). جذب سرب به وسیله اکسیدهای آهن و منگنز و همچنین تشکیل کمپلکس با کربنات‌ها و فسفات‌ها، انتقال و حلالیت آن در محیط‌های آبی را کاهش می‌دهد و باعث انباشته شدن آن‌ها در خاک و رسوبات می‌شود (Hem, 1985) بنابراین با توجه به pH قلیایی نمونه‌های خاک و درصد قابل توجه کربنات‌ها و تا حدودی ماده آلی، انحلال‌پذیری و انتقال سرب به منابع آب کاهش می‌یابد.



شکل ۵-۱۳- نقشه توزیع غلظت سرب در نمونه‌های آب مورد مطالعه



شکل ۵-۱۴- رابطه غلظت سرب در نمونه‌های آب با عمق چاه‌ها

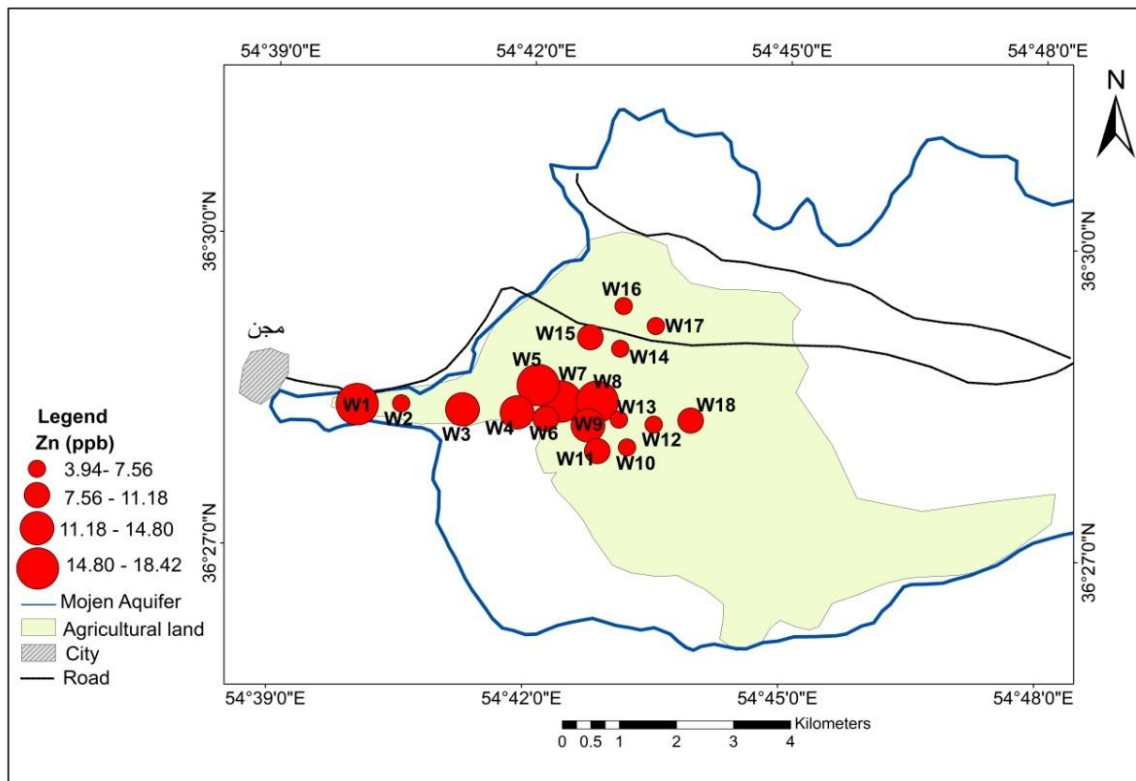
۵-۵-۵- روی

غلظت روی در نمونه‌های مورد مطالعه از ۳/۹۴ تا ۱۸/۴۲ (میانگین ۱۰/۱۰) میکروگرم بر لیتر تغییر می‌کند (شکل ۵-۱۵) که نسبت به استاندارد سازمان بهداشت جهانی (WHO, 2011) برای مصارف شرب (۳۰۰۰ میکروگرم بر لیتر) بسیار پایین‌تر است.

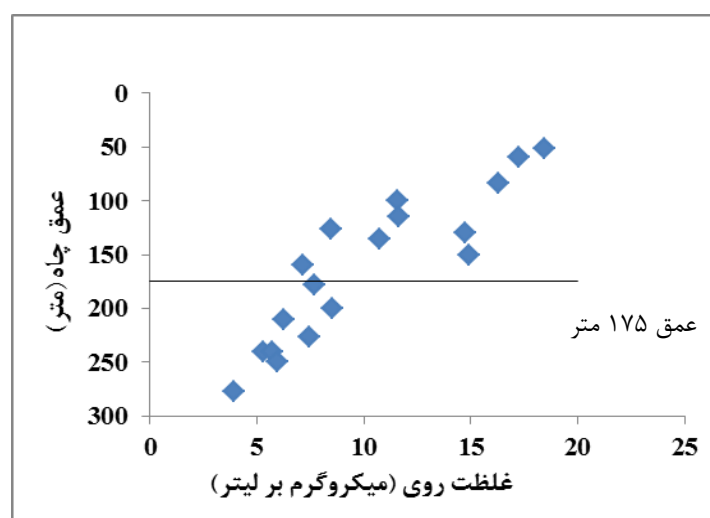
شکل (۵-۱۶) تغییرات غلظت روی در نمونه‌ها با عمق چاه‌ها را نشان می‌دهد. پایین‌ترین غلظت روی مربوط به عمیق‌ترین چاه منطقه (چاه عبدالله خان با عمق ۲۷۷ متر) و بالاترین غلظت آن مربوط به کم عمق‌ترین چاه منطقه (چاه فیض با عمق ۵۲ متر) می‌باشد، به طور کلی غلظت روی در نمونه‌ها با افزایش عمق چاه‌ها به طور کاملاً مشخصی کاهش می‌یابد، بنابراین می‌توان منشأ کشاورزی را برای عنصر روی در نظر گرفت. کاربرد مقدار قابل توجه انواع کودهای حاوی مواد مغذی در مزارع و باغ‌های محدوده چاه‌های مورد مطالعه، باعث آبخویی روی به زیر زون ریشه می‌شود که در نهایت به منابع آب زیرزمینی می‌رسد و غالباً به صورت یون آزاد محلول (Zn^{2+}) در آب تجمع می‌یابد. از میان واحدهای سنگی رسوبی منطقه، واحدهای شیلی سازند کرج پتانسیل نسبتاً بالایی برای آزادسازی روی به محیط دارند و مهم‌ترین منشأ طبیعی روی در منطقه است.

اکثر خاک‌های منطقه حاوی مقادیر نسبتاً بالایی ماده آلی و کانی‌های رسی هستند که باعث کاهش

تحرك و آبشویی روی در محیط می‌شوند، زیرا روی به وسیله این اجزا جذب می‌شود و در خاک انباشته می‌شود (Prusty et al., 2008). همچنین pH قلیایی خاک نیز مهاجرت این عنصر در نیمرخ خاک را کاهش می‌دهد. بنابراین غلظت‌های پایین روی در منابع آب منطقه به وسیله ژئوشیمی روی توجیه می‌شود.



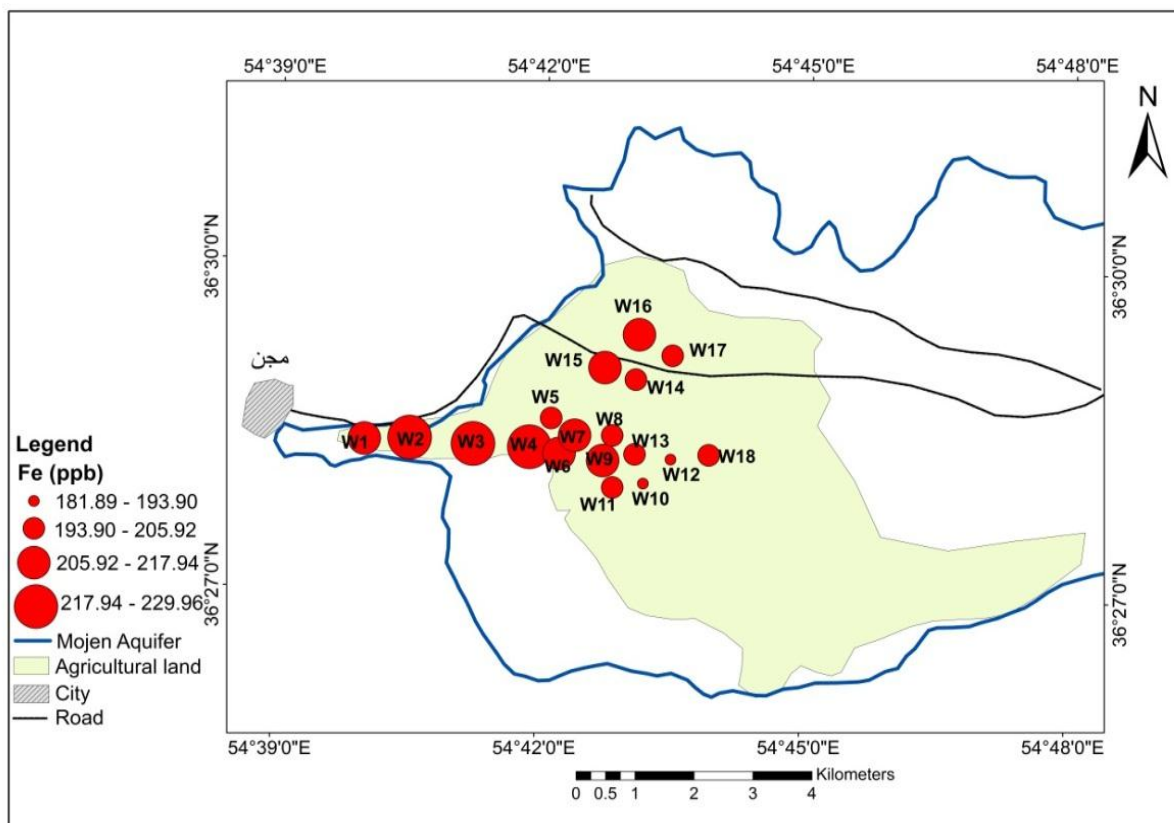
شکل ۵-۱۵- نقشه توزیع غلظت روی در نمونه‌های آب مورد مطالعه



شکل ۵-۱۶- رابطه غلظت روی در نمونه‌های آب با عمق چاه‌ها

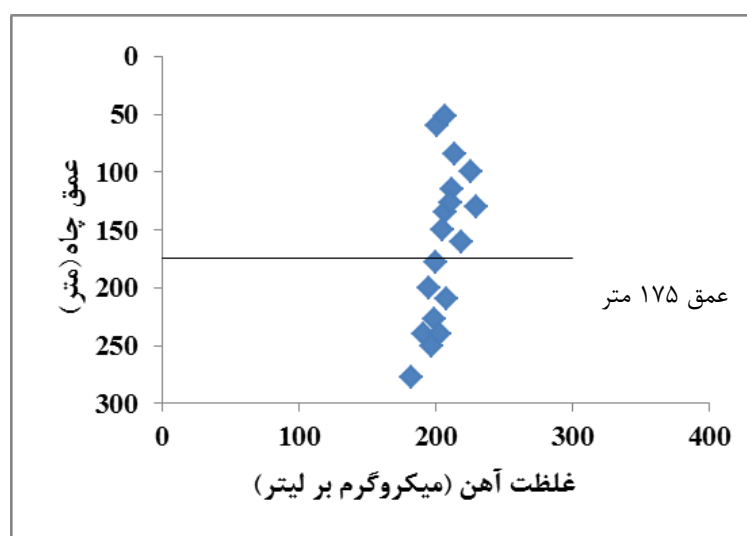
۵-۵-۶- آهن

غلظت آهن در نمونه‌های مورد مطالعه بین ۱۸۱/۸۹ تا ۲۲۹/۹۶ (میانگین ۲۰۵/۸۰) میکروگرم بر لیتر متغیر است (شکل ۵-۱۷) که نسبت به حد مجاز سازمان بهداشت جهانی (WHO, 2008) برای مصارف شرب (۳۰۰ میکروگرم بر لیتر) پایین‌تر است. با توجه به شکل (۵-۱۸) غلظت آهن در نمونه‌های مربوط به چاه‌های واقع در بخش غربی دشت (چاه‌های چله‌برج، کوره، خرابیان و حاج آقا موسی) بالاتر است که با توجه به pH پایین‌تر نمونه‌های آب این چاه‌ها در مقایسه با سایر نمونه‌ها (جدول ۵-۱) توجیه می‌شود، زیرا انحلال‌پذیری آهن با کاهش pH افزایش می‌یابد. به طور کلی رفتار شیمیایی و انحلال‌پذیری آهن در آب به شدت به شرایط رداس و pH آب بستگی دارد (Hem, 1985) همچنین سابقه طولانی کشاورزی در بخش غربی دشت و کاربرد انواع کودهای آهن‌دار احتمالاً باعث آلودگی آهن و افزایش غلظت آن در آب زیرزمینی این بخش از آبخوان مجن شده است.



شکل ۵-۱۷- نقشه توزیع غلظت آهن در نمونه‌های آب مورد مطالعه

تغییرات غلظت آهن در نمونه‌ها با عمق چاه‌ها در شکل (۵-۱۸) آورده شده است. با توجه به شکل دامنه تغییرات غلظت آهن در چاه‌های با اعماق مختلف اندک است و غلظت آن به مقدار کمی در برخی چاه‌های با عمق کمتر نسبت به چاه‌های عمیق بالاتر است. به طور کلی منشأ آهن در نمونه‌ها احتمالاً از هوازدگی و آبشویی کربنات‌ها، همچنین واحدهای شیلی و توف‌های سازند کرج است، در حالی که فعالیت‌های کشاورزی باعث افزایش نسبی غلظت آن به ویژه در چاه‌های کم عمق شده است، زیرا اکثر کودها حاوی مقادیری آهن هستند (پهلوان و همکاران، ۱۳۸۶).



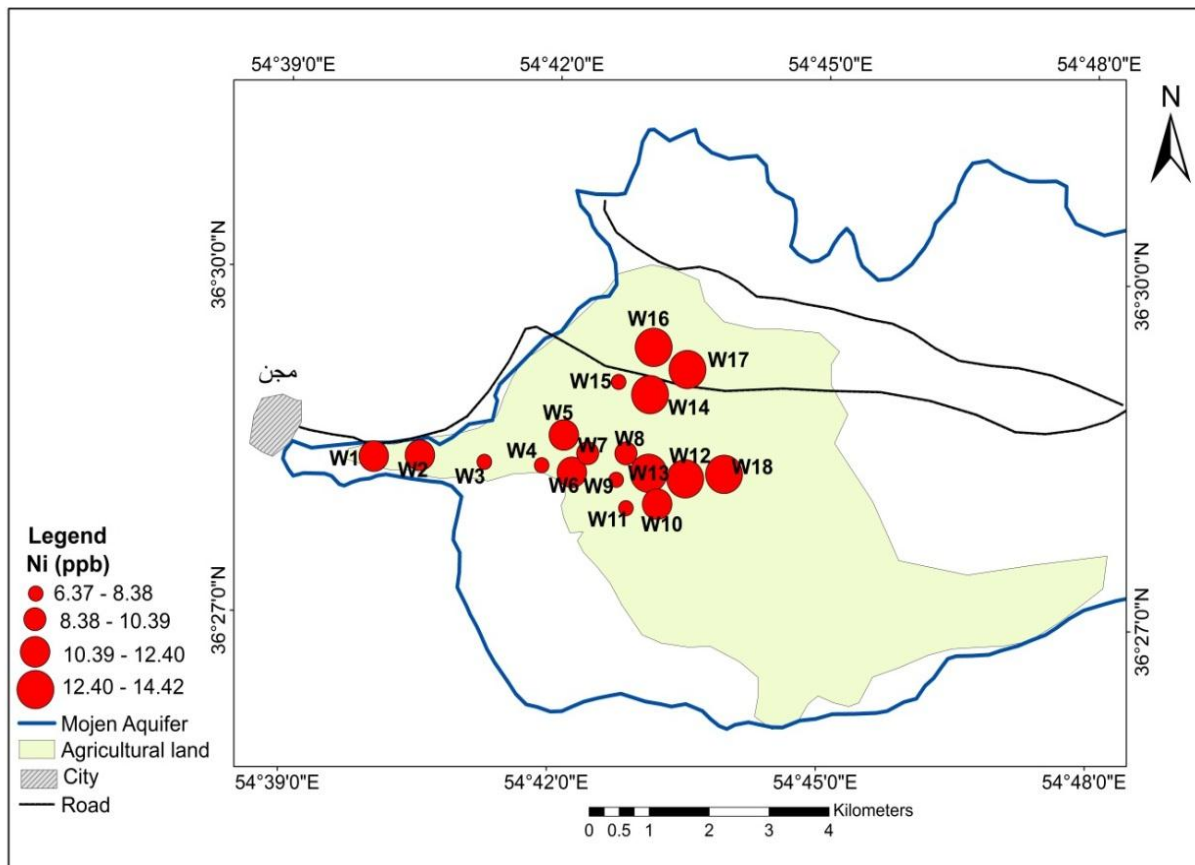
شکل ۵-۱۸- رابطه غلظت آهن در نمونه‌های آب با عمق چاه‌ها

۵-۵-۷- نیکل

غلظت نیکل در نمونه‌های مورد مطالعه بین ۶/۳۷ تا ۱۴/۴۲ (میانگین ۱۰/۵۱) میکروگرم بر لیتر می‌باشد (شکل ۵-۱۹) که نسبت به استاندارد سازمان بهداشت جهانی (WHO, 2011) برای مصارف شرب (۷۰ میکروگرم بر لیتر) پایین‌تر است. با توجه به شکل (۵-۲۰) عمق چاه‌ها نقش مهمی در تمرکز نیکل نمونه‌های آب به ویژه در نمونه‌های برداشت شده از چهار چاه واقع در بخش شمالی آبخوان (چاه‌های شهید گل علی، قرائی و رعیت با عمق متوسط ۲۳۳ متر نسبت به چاه حافظ با عمق ۱۲۶ متر) دارد، به گونه‌ای که غلظت نیکل در سه چاه مذکور تقریباً دو برابر غلظت آن در چاه حافظ است. با توجه به شکل (۵-۲۰) غلظت نیکل در نمونه‌ها با افزایش عمق افزایش می‌یابد، بنابراین

می‌توان نتیجه گرفت که غلظت نیکل در نمونه‌های آب بیشتر تحت تأثیر ساختار زمین‌شناسی منطقه است و تأثیر منابع سطحی انسان‌زاد (فعالیت کشاورزی) بر روی آن کمتر می‌باشد. احتمال حضور نیکل در واحدهای آتشفشانی، شیل‌ها و همچنین واحدهای تخریبی نسبتاً بالا است (خواجه‌پور و همکاران، ۱۳۸۷)، این امر غلظت بالاتر نیکل در چاه‌های واقع در بخش شمالی آبخوان دشت مجن که بیشتر تحت تأثیر این واحدها هستند را توجیه می‌کند. همچنین ورود آب‌های برگشتی کشاورزی حاوی مواد مغذی نیز می‌تواند غلظت نیکل در منابع آب را تحت تأثیر قرار دهد.

در محیط‌های با pH قلیایی، تحرک نیکل اندک است و نیکل در خاک باقی‌می‌ماند (Kabta-Pendias, 2001) به طور کلی انحلال‌پذیری نیکل با افزایش pH آب کاهش می‌یابد. pH قلیایی و همچنین درصد بالای کربنات کلسیم در نمونه‌های خاک مورد مطالعه (شکل ۴-۲) باعث به دام افتادن نیکل در ساختار کربنات‌ها می‌شود و در نتیجه رهاسازی نیکل به منابع آب کاهش می‌یابد. همچنین گونه‌های محلول نیکل برای مدت طولانی در آب باقی نمی‌مانند و به وسیله مواد معلق جذب می‌شوند (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007).



شکل ۵-۱۹- نقشه توزیع غلظت نیکل در نمونه‌های آب مورد مطالعه



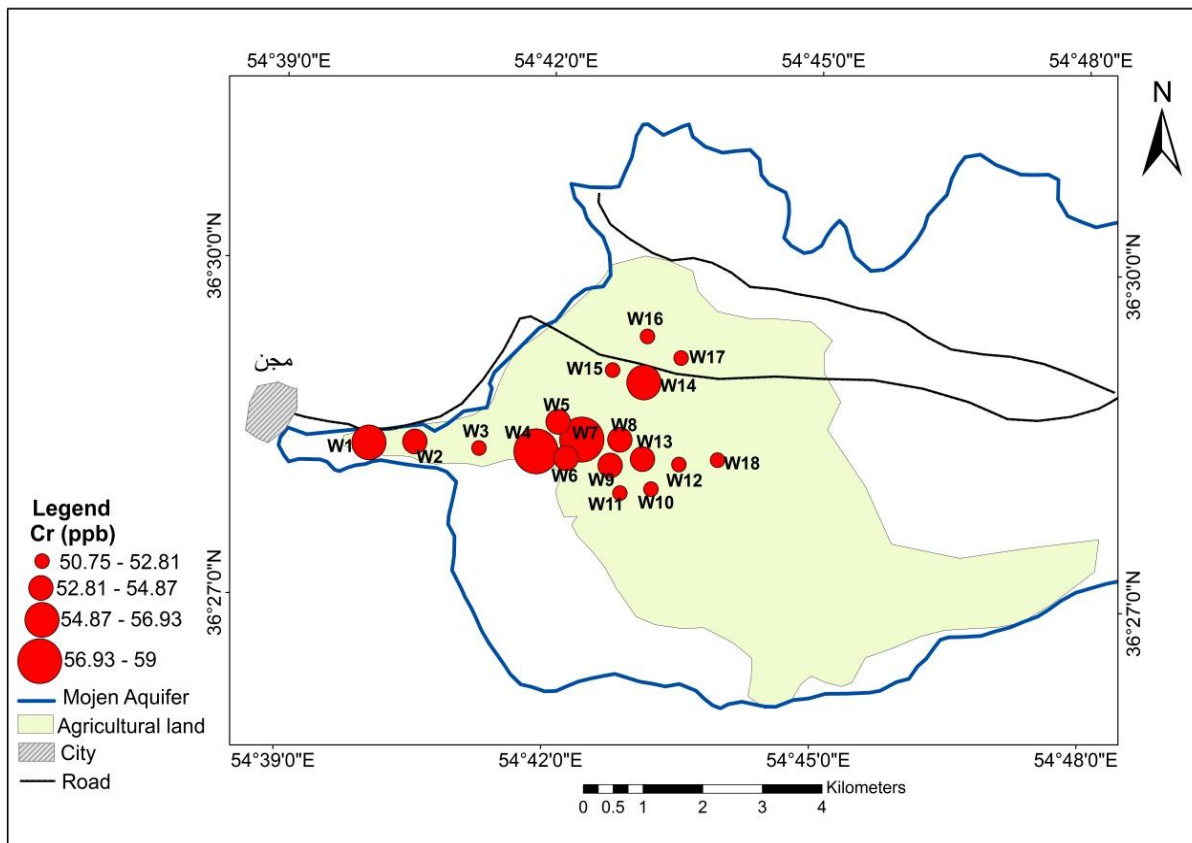
شکل ۵-۲۰- رابطه غلظت نیکل در نمونه‌های آب با عمق چاه‌ها

۵-۵-۸- کروم

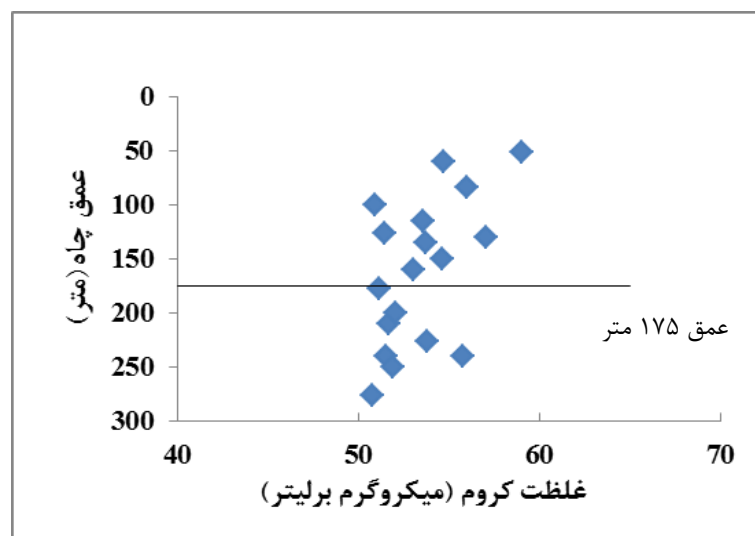
غلظت کروم در نمونه‌های مورد مطالعه بین ۵۰/۷۶ تا ۵۹/۰۱ (میانگین ۵۳/۷۳) میکروگرم بر لیتر متغیر است (شکل ۵-۲۱). سازمان بهداشت جهانی (WHO, 2011) مقدار مجاز کروم برای مصارف

شرب را ۵۰ میکروگرم بر لیتر گزارش کرده است. بنابراین غلظت کروم در همه نمونه‌ها بالاتر از مقدار مجاز است. بالاترین غلظت کروم مربوط به نمونه برداشت شده از چاه فیض و پایین‌ترین غلظت آن نیز متعلق به نمونه چاه عبدالله‌خان می‌باشد که به ترتیب کم عمق‌ترین و عمیق‌ترین چاه‌های منطقه می‌باشند. به طور کلی غلظت کروم در نمونه‌ها با افزایش عمق چاه‌ها کاهش می‌یابد (شکل ۵-۲۲). بنابراین ورود پساب برگشتی حاصل از فعالیت‌های کشاورزی به منابع آب زیرزمینی می‌تواند منبع مهمی برای کروم در نمونه‌ها باشد، زیرا کروم در ترکیب بسیاری از کودها به ویژه کودهای فسفاتی وجود دارد و مصرف مستمر آن‌ها باعث تجمع کروم در خاک می‌شود و در نهایت در صورت مستعد بودن شرایط محیطی به منابع آب انتقال می‌یابد (Kabata-Pendias, 2001). pH قلیایی نمونه‌های آب، انتقال و انحلال‌پذیری کروم را تسهیل می‌کند، زیرا برخلاف سایر عناصر جزئی کروم پتانسیل بالایی برای تحرک در محیط‌های قلیایی دارد.

هوازگی و انحلال واحدهای شیلی در منطقه نیز امکان ورود کروم به منابع آب را فراهم می‌نماید. به طور کلی منشأ کروم در منابع آب زیرزمینی دشت مجن ترکیبی از فعالیت‌های انسان‌زاد (فعالیت کشاورزی) و نیز واحدهای زمین‌شناسی منطقه است و با توجه به pH قلیایی خاک، بخش نسبتاً زیادی از کروم از خاک آبشویی شده و وارد آب می‌شود و بخشی هم به وسیله کانی‌های رسی خاک جذب می‌شود.



شکل ۵-۲۱- نقشه توزیع غلظت کروم در نمونه‌های آب مورد مطالعه



شکل ۵-۲۲- رابطه غلظت کروم در نمونه‌های آب با عمق چاه‌ها

۵-۹-۵- آلومینیم

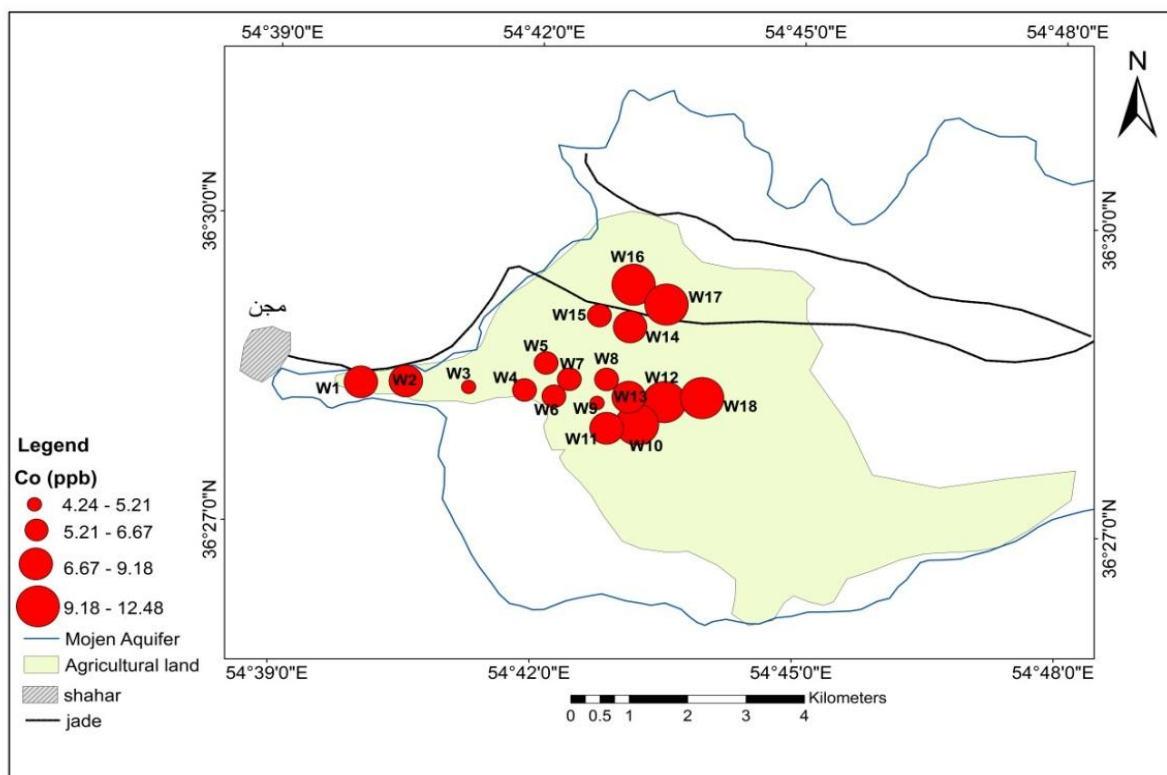
غلظت آلومینیم در نمونه‌های مورد مطالعه پایین‌تر از حد آشکارسازی دستگاه اندازه‌گیری (کمتر از ۶/۳۳ میکروگرم بر لیتر) است. سازمان بهداشت جهانی (WHO, 2011) حد مجاز آلومینیم برای

مصارف شرب را ۲۰۰ میکروگرم بر لیتر گزارش کرده است. بر این اساس همه نمونه‌ها برای مصارف شرب مناسب هستند. اگر چه آلومینیم سومین عنصر فراوان در پوسته زمین است، اما در شرایط طبیعی به مقدار اندکی به صورت محلول در آب‌های طبیعی حضور دارد و به ندرت غلظت آن در منابع آب (به استثنای آب‌های اسیدی) به بیشتر از چند دهم یا چند صدم میلی‌گرم در لیتر می‌رسد (Hem, 1985). آلومینیم کم تحرک‌ترین عنصر در چرخه رسوبی زمین‌شناسی است. مهم‌ترین پارامتری که باعث تحرک آلومینیم از محیط‌های زمینی به اکوسیستم‌های آبی می‌شود و نقش مهمی در انحلال آن دارد، افزایش اسیدیته محیط است، به عبارتی با کاهش pH محیط، آلومینیم تجمع یافته در خاک‌ها به منابع آب راه می‌یابد (Campbell et al., 1992). رایج‌ترین منبع آلومینیم در آب‌های طبیعی، هوازدگی سنگ‌های حاوی آلومینیم است و به مقدار اندک تحت تأثیر فعالیت‌های انسانی قرار می‌گیرد (Loska et al., 2004). غلظت آلومینیم در سنگ‌های آذرین و آتشفشانی نسبت به سنگ‌های رسوبی بسیار بالاتر است (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007) بنابراین با توجه به گسترش واحدهای رسوبی و نبود واحدهای آذرین و همچنین pH قلیایی حاکم بر محیط، غلظت‌های بسیار پایین آلومینیم در منابع آب زیرزمینی منطقه توجیه می‌شود. همچنین آلومینیم احتمالی انتشار یافته از توف‌ها، به دلیل تحرک بسیار پایین آن در محیط‌های قلیایی در خاک منطقه باقی می‌ماند.

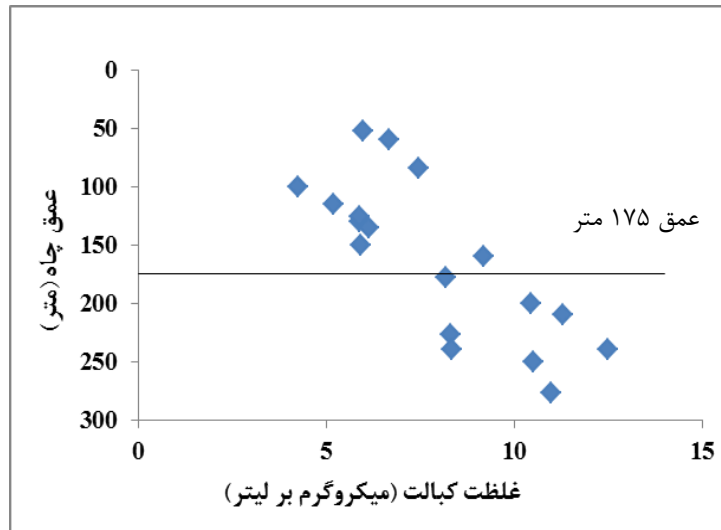
۵-۵-۱۰- کبالت

غلظت کبالت در نمونه‌های مورد مطالعه از ۴/۲۴ تا ۱۲/۴۸ (میانگین ۷/۹۵) میکروگرم بر لیتر تغییر می‌کند (شکل ۵-۲۳) که نسبت به استاندارد سازمان بهداشت جهانی (WHO, 2011) برای مصارف شرب (۵۰ میکروگرم بر لیتر) بسیار پایین‌تر است. شکل (۵-۲۴) تغییرات غلظت کبالت در نمونه‌ها با عمق چاه‌ها را نشان می‌دهد. پایین‌ترین غلظت کبالت مربوط به چاه خرابیان (با عمق ۱۰۰ متر) و بالاترین غلظت آن مربوط به چاه حبیب مالک (با عمق ۲۴۰ متر) می‌باشد، به طور کلی غلظت کبالت

در نمونه‌ها با افزایش عمق چاه‌ها به طور کاملاً مشخصی افزایش می‌یابد، بنابراین می‌توان منشأ زمین‌زاد را برای عنصر کبالت در نظر گرفت، چرا که این عنصر به طور طبیعی در واحدهای شیلی و ماسه‌سنگی حضور دارد (خداکریمی و همکاران، ۱۳۹۰). میانگین غلظت کبالت در واحدهای شیلی ۱۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم است (Bradl, 2005). بنابراین منشأ اصلی کبالت در منطقه مورد مطالعه، ساختار زمین‌شناسی است. اما تجمع این عنصر در اثر مصرف غیراصولی کود در زمین‌های کشاورزی به دلیل وجود کبالت در ترکیب شیمیایی کودهای فسفاتی، اوره و پتاس دور از انتظار نیست (Fachinelli et al., 2001). همچنین با توجه به pH قلیایی خاک‌های منطقه آبشویی کبالت پایین است. غلظت‌های نسبتاً پایین کبالت در منابع آب منطقه این موضوع را تأیید می‌کند. به طور کلی تحرک کبالت در pH‌های قلیایی اندک است (Chardot et al., 2007).



شکل ۵-۲۳- نقشه توزیع غلظت کبالت در نمونه‌های آب مورد مطالعه



شکل ۵-۲۴- رابطه غلظت کبالت در نمونه‌های آب با عمق چاه‌ها

۵-۶- تجزیه و تحلیل آماری داده‌های نمونه‌های آب

۵-۶-۱- تحلیل همبستگی

جهت تعیین روابط بین متغیرهای اندازه‌گیری شده، چگونگی توزیع آن‌ها و همچنین شناخت منابع احتمالی آلاینده‌ها در منابع آب از ضرایب همبستگی استفاده می‌شود (Zamani et al., 2012). در این

مطالعه از روش همبستگی پیرسون برای تحلیل روابط بین داده‌ها در نمونه‌های آب استفاده شد.

با توجه به ماتریس همبستگی (جدول ۵-۲) pH همبستگی منفی و معناداری با آهن ($r = -0.65$),

مس ($r = -0.63$), روی ($r = -0.65$), نیترات ($r = -0.64$), فسفات ($r = -0.68$) و سرب ($r = -0.74$) در

سطح اطمینان ۰/۰۱ نشان می‌دهد. این رابطه آماری قوی حاکی از آن است که pH نقش مهمی در

انحلال‌پذیری و تمرکز این عناصر و آنیون‌ها در منابع آب منطقه دارد، به عبارتی کاهش انحلال‌پذیری

و تمرکز عناصر با افزایش pH را نشان می‌دهد. هم (Hem, 1985) pH را مهم‌ترین عامل تأثیرگذار بر

تمرکز و سرنوشت عناصر جزئی در آب بیان کرده است.

با توجه به همبستگی مثبت و معنادار بین کروم- نیترات ($r = 0.50$), روی- فسفات ($r = 0.55$),

مس- نیترات ($r = 0.58$), آرسنیک- کروم ($r = 0.51$), کروم- سرب ($r = 0.54$), فسفات- نیترات ($r =$

(0.52)، مس-سرب ($r = -0.55$) و سرب-فسفات ($r = -0.50$) در سطح اطمینان ۰/۰۵ و همچنین روی-مس ($r = 0.82$)، روی-نیتрат ($r = 0.78$)، کروم-روی ($r = 0.66$)، سرب-روی ($r = 0.72$) و سرب-نیترات ($r = 0.84$) در سطح معناداری ۰/۰۱ می‌توان استنباط کرد که این عناصر منشأ مشترک دارند و یا عامل مشابهی تغییرات آنها در نمونه‌های آب را کنترل می‌کند. منشأ مس و روی که همبستگی بسیار بالایی با یکدیگر نشان می‌دهند را می‌توان به کاربرد کودهای حیوانی و سموم در مزارع و باغ‌ها و آبخوبی این عناصر از لایه‌های خاک به آب زیرزمینی نسبت داد. فسفات، کروم، نیترات، سرب و آرسنیک نیز احتمالاً در اثر استفاده از کودهای فسفاتی و نیتروژن‌دار و همچنین سموم و آفت‌کش‌ها به منابع آب راه می‌یابند. بنابراین منشأ مشترک این گروه از عناصر در آب احتمالاً گسترش فعالیت‌های کشاورزی در منطقه است. کبالت همبستگی مثبت و معناداری با نیکل ($r = 0.80$) در سطح معناداری ۰/۰۱ نشان می‌دهد. نیکل و کبالت از نظر ژئوشیمیایی دارای افینیت لیتوفیل و سیدروفیل هستند و در بیشتر سنگ‌ها (حدواسط، مافیک و شیل‌ها) به همراه یکدیگر یافت می‌شوند. بنابراین می‌توان چنین نتیجه گرفت که مهم‌ترین منشأ این عناصر در منطقه طبیعی است و به مقدار کمتری تحت تأثیر فعالیت‌های انسان‌زاد قرار گرفته‌اند. همبستگی معنادار اما منفی بین کبالت با عناصر کروم ($r = -0.52$)، آرسنیک ($r = -0.53$) و سرب ($r = -0.57$) در سطح اطمینان ۰/۰۵، و مس ($r = -0.74$)، نیترات ($r = -0.66$) و روی ($r = -0.70$) در سطح اطمینان ۰/۰۱ بیانگر منشأ متفاوت این عناصر با کبالت است. همچنین نیکل نیز همبستگی معنادار و منفی با مس ($r = -0.56$) در سطح اطمینان ۰/۰۵ و با آرسنیک ($r = -0.59$) در سطح اطمینان ۰/۰۱ نشان می‌دهد. بنابراین منشأ این عناصر غالباً انسان‌زاد است و با منشأ طبیعی نیکل و کبالت متفاوت می‌باشد.

به طور کلی با توجه به آنالیز همبستگی می‌توان نتیجه گرفت که منشأ عناصر کروم، آرسنیک، مس، روی، سرب و همچنین نیترات و فسفات در نمونه‌های آب انسان‌زاد است و با فعالیت‌های کشاورزی مرتبط می‌باشد. همچنین تمرکز نیکل و کبالت غالباً تحت تأثیر فرآیندهای طبیعی بوده و فعالیت‌های انسان‌زاد تأثیر کمتری در تجمع آنها داشته‌اند.

جدول ۵-۲- ضرایب همبستگی میان فلزات سنگین، فسفات، نیترات و pH آب

	As	Cr	Fe	Ni	Pb	Zn	Cu	Co	NO ₃	PO ₄	pH
As	۱										
Cr	۰/۵۱۰*	۱									
Fe	۰/۴۷۵*	۰/۳۸۵	۱								
Ni	-۰/۵۹۲**	-۰/۳۶۰	-۰/۴۱۲	۱							
Pb	-۰/۳۵۲	۰/۵۴۲*	-۰/۳۱۶	-۰/۳۴۲	۱						
Zn	-۰/۴۶۰	۰/۶۶۴**	-۰/۳۶۱	-۰/۴۶۹*	۰/۷۲۰**	۱					
Cu	-۰/۴۰۴	۰/۴۸۳*	۰/۳۷۹	-۰/۵۶۶*	۰/۵۵۲*	۰/۸۲۴**	۱				
Co	-۰/۵۳۱*	-۰/۵۲۶*	-۰/۲۵۷	۰/۸۰۹**	-۰/۵۷۷*	-۰/۷۰۲**	-۰/۷۴۳**	۱			
NO₃	-۰/۳۰۸	۰/۵۰۸*	-۰/۱۸۸	-۰/۳۷۴	۰/۸۴۳**	۰/۷۸۲**	۰/۵۸۳*	-۰/۶۶۶**	۱		
PO₄	-۰/۲۰۷	-۰/۳۵۵	۰/۴۹۶	-۰/۰۲۸	۰/۵۰۵*	۰/۵۵۲*	۰/۳۸۰	-۰/۲۶۳	۰/۵۲۴*	۱	
pH	-۰/۱۲۱	-۰/۴۱۲	-۰/۶۵۶**	۰/۱۹۳	-۰/۷۴۰**	-۰/۶۵۲**	-۰/۶۳۳**	۰/۴۳۰	-۰/۶۴۴**	-۰/۶۸۱**	۱

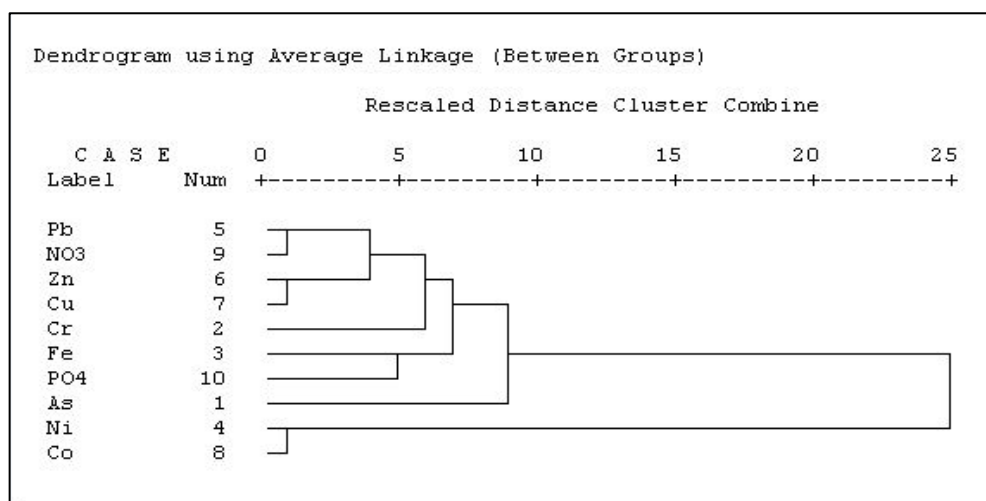
** Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed)

*Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed).

۵-۶-۲- تحلیل خوشه‌ای

روش تحلیل خوشه‌ای متغیرها را بر اساس حداکثر شباهت در یک گروه و بیشترین تفاوت بین گروه‌های مختلف به خوشه‌هایی طبقه‌بندی می‌کند و متغیرهایی که دارای رفتار ژئوشیمیایی یکسان و یا خاستگاه مشابه هستند، در یک خوشه قرار می‌گیرند (Qishlaqi, 2007). در این مطالعه برای خوشه‌بندی داده‌های آب از روش سلسله مراتبی وارد (Ward, method) استفاده شد.

با توجه به شکل (۵-۲۵) دو عنصر سرب و نیترات با کمترین فاصله خویشاوندی خوشه اولیه را تشکیل داده‌اند و بعد از آن به صورت سلسله مراتبی روی، مس، کروم، آهن و در فواصل دورتر فسفات و آرسنیک به این خوشه اولیه متصل می‌شوند و یک گروه تشکیل می‌دهند. دو فلز نیکل و کبالت نیز با حداکثر شباهت تشکیل یک خوشه داده‌اند. بنابراین می‌توان دو گروه در داده‌های اولیه تشخیص داد: گروه اول شامل مس، روی، کروم، نیترات، آرسنیک، آهن، فسفات و سرب که احتمالاً منشأ انسان‌زاد داشته و مرتبط با فعالیت‌های کشاورزی هستند. گروه دوم دربرگیرنده دو فلز کبالت و نیکل است. این دو فلز دارای ویژگی‌های ژئوشیمیایی مشابهی هستند و به نظر می‌رسد تمرکز آن‌ها در منابع آب با فرآیندهای طبیعی و زمین‌زاد مرتبط باشد. بنابراین تحلیل خوشه‌ای نیز تأثیر مخرب فعالیت‌های کشاورزی بر منابع آب منطقه را تأیید می‌کند.



شکل ۵-۲۵- نمودار خوشه‌ای متغیرهای مورد مطالعه در نمونه‌های آب

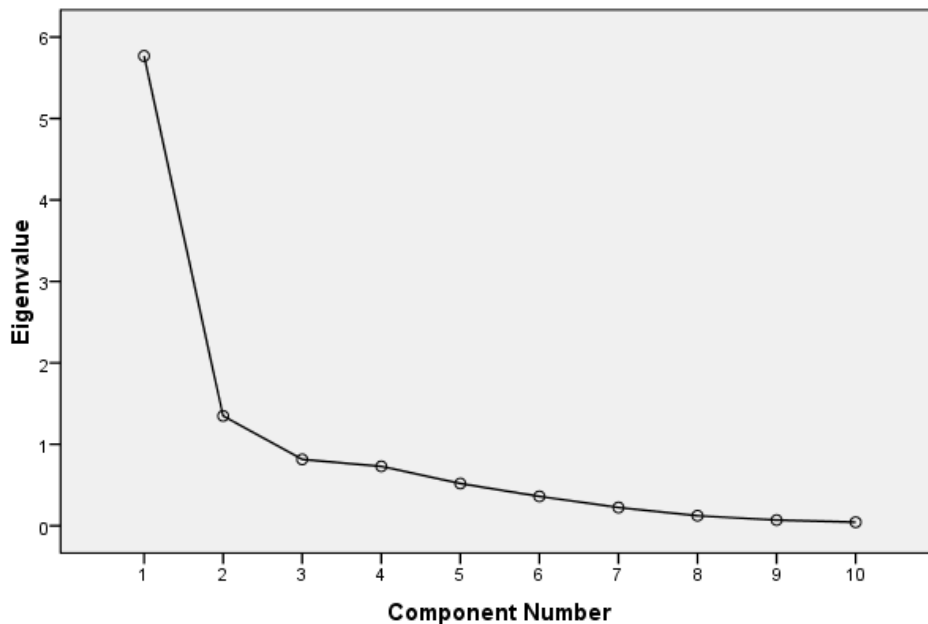
۵-۶-۳- آنالیز تحلیل مؤلفه اصلی

به منظور تفسیر دقیق تر روابط بین متغیرها و تمایز منشأ انسان زاد و زمین زاد آلاینده‌ها در نمونه‌های آب از روش تحلیل مؤلفه اصلی استفاده می‌شود. نتایج حاصل از انجام تحلیل مؤلفه اصلی بر روی نمونه‌های آب در جدول ۵-۳ ارائه شده است. به طور کلی ۱۰ مؤلفه از مجموعه داده‌های اولیه استخراج شده است. مؤلفه‌هایی که دارای Eigenvalue بیش از یک می‌باشند، به عنوان مؤلفه‌های اصلی در نظر گرفته شده‌اند (شکل ۵-۲۶).

جدول ۵-۳- نتایج روش تحلیل مؤلفه اصلی بر روی متغیرهای آب

Component	Initial Eigenvalues			Extraction Sums of Squared Loadings			Rotation Sums of Squared Loadings		
	Total	% of Variance	Cumulative %	Total	% of Variance	Cumulative %	Total	% of Variance	Cumulative %
۱	۵/۷۶	۵۷/۶۸۲	۵۷/۶۸۲	۵/۷۶۸	۵۷/۶۸۲	۵۷/۶۸۲	۳/۷۲۳	۳۷/۲۲۹	۳۷/۲۲۹
۲	۱/۳۴۸	۱۳/۴۸۱	۷۱/۱۶۳	۱/۳۴۸	۱۳/۴۸۱	۷۱/۱۶۳	۳/۳۹۳	۳۳/۹۳۴	۷۱/۱۶۳
۳	۰/۸۱۵	۸/۱۵۵	۷۹/۳۱۸						
۴	۰/۷۲۹	۷/۲۹۲	۸۶/۶۱۰						
۵	۰/۵۱۸	۵/۱۸۵	۹۱/۷۹۴						
۶	۰/۳۶۰	۳/۶۰۵	۹۵/۳۹۹						
۷	۰/۲۲۴	۲/۲۴۱	۹۷/۶۴۰						
۸	۰/۱۲۳	۱/۲۲۶	۹۸/۸۶۶						
۹	۰/۰۷۰	۰/۶۹۷	۹۹/۵۶۳						
۱۰	۰/۰۴۴	۰/۴۳۷	۱۰۰/۰۰۰						

Scree Plot



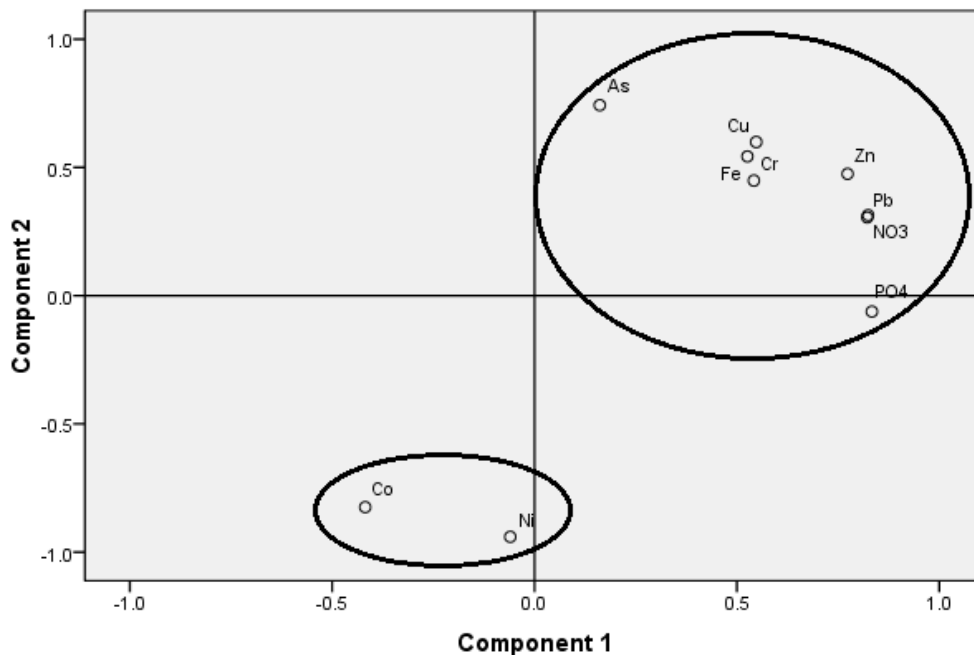
شکل ۵-۲۶- دو مؤلفه اصلی استخراج شده از ساختار اولیه داده‌ها با $Eigenvalue > 1$

بعد از چرخش داده‌ها حول محور مختصات به روش Varimax واریانس بین مؤلفه‌های استخراج شده به حداکثر رسیده که نتایج آن در جدول ۴-۵ آورده شده است. موقعیت مؤلفه‌های اصلی چرخش یافته در حالت دو بعدی در شکل (۵-۲۷) نشان داده شده است. با توجه به این شکل و جدول ۴-۵ دو مؤلفه اصلی تعیین شده است. در مؤلفه اول با بیشترین درصد واریانس از واریانس کل (۵۷/۶۸٪) عناصر سرب، کروم، مس، روی، نیترات و فسفات بیشترین بارگذاری مثبت را نشان می‌دهند. در مؤلفه دوم که ۱۳/۴۸ درصد از واریانس کل داده‌ها را به خود اختصاص داده است، عناصر آهن، نیکل، کبالت و آرسنیک بیشترین مقادیر بارگذاری را نشان می‌دهند. در این مؤلفه عناصر آرسنیک و آهن عامل بارگذاری مثبت و عناصر نیکل و کبالت عامل بارگذاری منفی دارند. در تحلیل مؤلفه اصلی، متغیرهایی که در یک گروه قرار می‌گیرند، دارای منشأ مشترک و یا رفتار ژئوشیمیایی مشابه هستند و تغییرات آن‌ها در منابع آب به وسیله عامل مشترکی کنترل می‌شود. بنابراین با توجه به نتایج حاصل از این آنالیز می‌توان منشأ عناصر در نمونه‌های آب را تعیین کرد. عناصری که در مؤلفه اول قرار گرفته‌اند، احتمالاً منشأ انسان‌زاد داشته و در اثر فعالیت‌های کشاورزی و کاربرد گسترده کودها و مواد شیمیایی

به منابع آب راه یافته‌اند، چرا که بر طبق مطالعات صورت گرفته تجمع این آلاینده‌ها در منابع آب و خاک پیامد روش‌های نادرست کشاورزی و کاربرد غیر اصولی انواع کودها و سموم است. قرارگیری این عناصر در یک مؤلفه نتایج تحلیل‌های صورت گرفته مبنی بر منشأ کشاورزی این متغیرها را تأیید می‌کند. نحوه قرارگیری عناصر در مؤلفه دوم نیز قابل توجه است، زیرا نیکل و کبالت که در مؤلفه دوم جای گرفته‌اند و بارگذاری مشابهی دارند، رفتار ژئوشیمیایی نسبتاً یکسانی داشته و مهم‌ترین عامل کنترل‌کننده غلظت آن‌ها در نمونه‌های آب احتمالاً فرآیندهای طبیعی است. همچنین قرارگیری آهن و آرسنیک در یک مؤلفه با بارگذاری مشابه نیز مؤید نقش آهن در افزایش غلظت آرسنیک در منابع آب است. بایگ و همکاران (Baig et al., 2009) در مطالعه‌ای بر روی آلودگی منابع آب زیرزمینی پاکستان سطوح بالای آهن را عامل افزایش غلظت آرسنیک در منابع آب منطقه معرفی کردند. همچنین با توجه به غلظت بالای این دو عنصر در منابع آب منطقه و عامل بارگذاری مخالف این دو عنصر با کبالت و نیکل، منشأ احتمالی آن‌ها احتمالاً ترکیبی از فرآیندهای طبیعی و انسان‌زاد است و نقش فعالیت‌های انسان‌زاد و کشاورزی در مقایسه با فرآیندهای طبیعی بیشتر است.

جدول ۴-۵- دو مؤلفه اصلی استخراج شده بعد از چرخش متغیرها به روش Varimax

Component		
	۱	۲
As	۰/۱۶۱	۰/۷۴۳
Cr	۰/۵۴۲	۰/۴۴۹
Fe	۰/۵۲۶	۰/۵۴۳
Ni	-۰/۶۰	-۰/۹۴۰
Pb	۰/۸۲۲	۰/۳۰۵
Zn	۰/۷۷۳	۰/۴۷۵
Cu	۰/۵۴۸	۰/۵۰۹
Co	-۰/۴۱۸	-۰/۸۲۵
NO ₃	۰/۸۲۴	۰/۳۱۴
PO ₄	۰/۸۳۴	-۰/۰۶۲



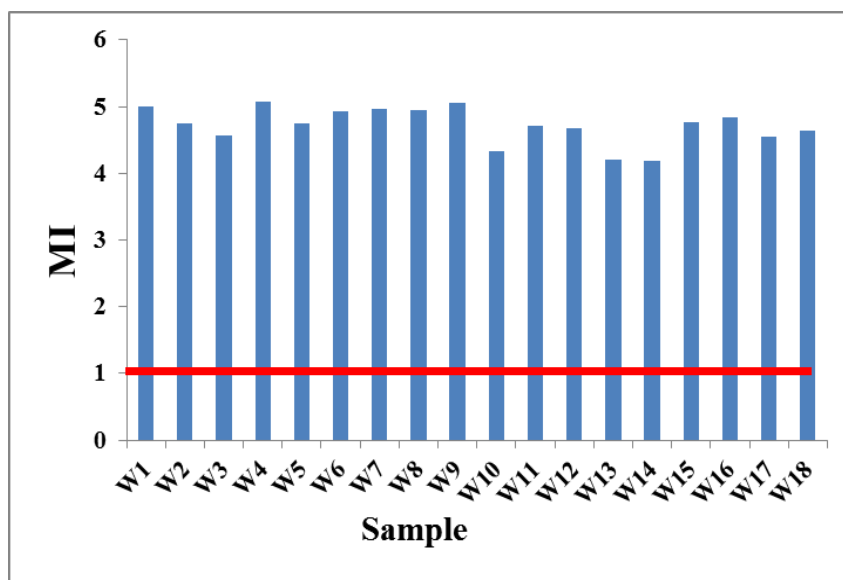
شکل ۵-۲۷- بارگذاری متغیرهای مختلف آب بر روی نمودار دو بعدی

۵-۷- ارزیابی کمی شدت آلودگی نمونه‌های آب

در این بخش شدت آلودگی نمونه‌های آب به فلزات سنگین با استفاده از شاخص فلزی (MI) و شاخص آلودگی فلزات سنگین (HPI) مورد ارزیابی قرار می‌گیرد.

۵-۷-۱- شاخص فلزی

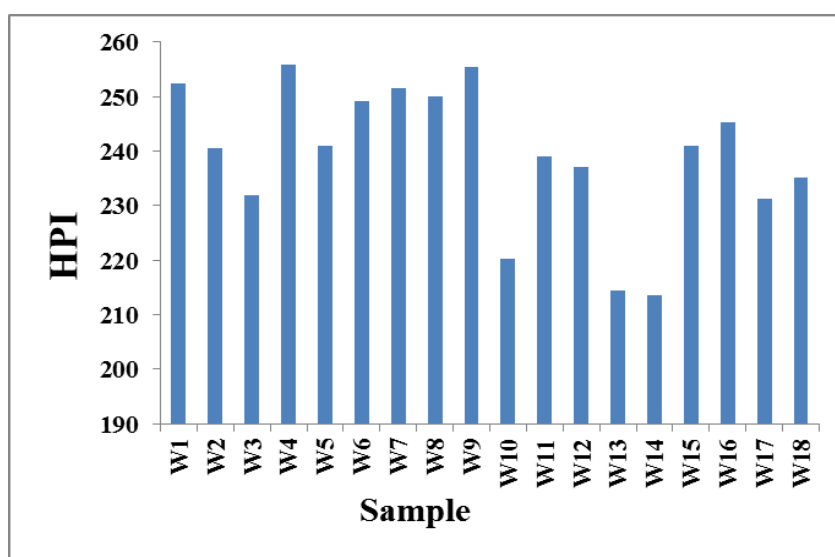
به منظور ارزیابی شدت آلودگی منابع آب به فلزات سنگین و تعیین قابلیت شرب این منابع از شاخص فلزی استفاده می‌شود (Tamasi and Cini, 2003). مقادیر شاخص فلزی برای نمونه‌های مورد مطالعه محاسبه و در شکل (۵-۲۸) ارائه شده است. نتایج حاصل از محاسبه شاخص فلزی نشان‌دهنده آلودگی بالای همه نمونه‌ها به فلزات سنگین است. همچنین این نمونه‌ها برای مصارف شرب مناسب نمی‌باشند. توسعه فعالیت‌های کشاورزی و کاربرد انواع مواد شیمیایی و آلی در مزارع و باغ‌های محدوده چاه‌ها موجب افزایش بار فلزی آب زیرزمینی در دشت مچن شده است.



شکل ۵-۲۸- مقدار شاخص فلزی محاسبه شده برای نمونه‌های آب

۵-۷-۲- شاخص آلودگی فلزات سنگین

به منظور بررسی اثرات ترکیبی فلزات سنگین بر روی آلودگی منابع آب و ارزیابی کیفیت این منابع برای مصارف شرب از شاخص آلودگی فلزات سنگین (HPI) استفاده می‌شود (Mohan et al., 1996). نتایج حاصل از محاسبه شاخص آلودگی فلزات سنگین در نمونه‌های مورد مطالعه در شکل (۵-۲۹) آورده شده است. با توجه به شکل مقادیر این شاخص برای همه نمونه‌ها بالاتر از ۱۰۰ است. بنابراین نمونه‌های مورد مطالعه به فلزات سنگین آلوده هستند و برای مصارف شرب مناسب نمی‌باشند.



شکل ۵-۲۹- مقدار شاخص آلودگی فلزات سنگین محاسبه شده برای نمونه‌های آب

فصل ششم

نتیجه‌گیری و پیشنهادها

۶-۱- مقدمه

در سال‌های اخیر آلودگی منابع آب و خاک به فلزات سنگین در اثر فعالیت‌های کشاورزی و استفاده غیراصولی از انواع کودها و آفت‌کش‌ها جهت افزایش بازده محصولات به یک نگرانی مهم زیست‌محیطی در سراسر جهان تبدیل شده است. این عناصر می‌توانند از طریق این منابع وارد زنجیره غذایی شده و به سلامتی انسان آسیب وارد نمایند. هدف از مطالعه حاضر ارزیابی آلودگی منابع آب زیرزمینی و خاک‌های کشاورزی دشن مجن به فلزات سنگین و تعیین تأثیر فعالیت‌های کشاورزی بر کیفیت این منابع بوده است. به این منظور پارامترهای فیزیکوشیمیایی خاک (شامل pH، بافت، درصد ماده آلی و کربنات)، ویژگی‌های شیمیایی آب (شامل pH و EC)، غلظت نیترات و فسفات در نمونه‌های آب و همچنین غلظت فلزات سنگین در نمونه‌های خاک و آب تعیین گردید و نتایج حاصل تجزیه و تحلیل شد. در این فصل مهم‌ترین نتایج به دست آمده به صورت خلاصه ارائه می‌شود و پیشنهادهایی برای مطالعات آتی در منطقه عنوان می‌گردد.

۶-۲- نتایج حاصل از مطالعات مربوط به ارزیابی آلودگی خاک

۱. بافت نمونه‌های مورد مطالعه از نوع متوسط تا سنگین است. حضور ذرات ریز دانه رس در نمونه‌ها قابلیت این خاک‌ها برای جذب و نگهداری آلاینده‌های فلزی را افزایش می‌دهد.
۲. pH نمونه‌های مورد مطالعه در محدوده کمی قلیایی تا بسیار قلیایی (۷/۶۲-۸/۷۱) قرار دارد. این امر به دلیل زمین‌شناسی منطقه و رخنمون سازندهای آهکی زیارت، کرتاسه بالایی، لار و الیکا در منطقه است. pH پایین‌تر نمونه‌های مربوط به خاک باغ‌ها و همچنین نمونه خاک سطحی در مقایسه با نمونه‌های خاک عمیق به دلیل کاربرد انواع کودها به ویژه کودهای آلی است. به طور کلی تجزیه کودها در خاک باعث کاهش pH خاک می‌شود.
۳. میزان ماده آلی در نمونه‌های مورد مطالعه بین ۱/۹۱ تا ۲/۰۲ درصد متغیر است. بالا بودن میزان ماده آلی در نمونه‌های مورد مطالعه به ویژه نمونه‌های خاک باغ‌ها در مقایسه با نمونه زمینه و

همچنین بالا بودن آن در نمونه خاک سطحی به دلیل مصرف بی‌رویه انواع کودها به ویژه کودهای حیوانی است. درصد نسبتاً بالای ماده آلی در نمونه‌های مورد مطالعه می‌تواند به نگهداری فلزات سنگین در خاک کمک کند.

۴. نمونه‌های مورد مطالعه حاوی مقادیر بالایی کربنات کلسیم (میانگین ۴۵/۰۷ درصد) هستند که با رخنمون گسترده سازندهای آهکی در منطقه مطابقت دارد. درصد بالای کربنات کلسیم در نمونه‌ها نقش مهمی در غیرمتحرک کردن فلزات سنگین و تجمع آن‌ها در خاک ایفا می‌کند.

۵. غلظت کل عناصر کادمیم، آرسنیک، مس، روی، نیکل، کروم، منگنز و فسفر در نمونه‌های مورد مطالعه در مقایسه با غلظت آن‌ها در نمونه زمینه محلی بالاتر است. غلظت این عناصر (به جز آرسنیک) در نمونه خاک سطحی در مقایسه با نمونه‌های عمقی بالاتر است.

۶. غلظت کل عناصر آنتیموان، آهن، آلومینیم، اسکاندیم، مولیبدن، کبالت و سرب در نمونه‌های مورد مطالعه نزدیک یا پایین‌تر از غلظت آن‌ها در زمینه محلی است. همچنین غلظت این عناصر (به جز سرب) در نمونه‌های خاک عمقی در مقایسه با غلظت آن‌ها در نمونه خاک سطحی بالاتر است.

۷. غلظت کل عناصر مس، سرب، آهن، نیکل، کروم، منگنز، آلومینیم، اسکاندیم، مولیبدن و کبالت در نمونه‌های مورد مطالعه نسبت به استانداردهای جهانی (ترکیب خاک جهانی و پوسته) پایین‌تر است، در حالی که غلظت کل عناصر کادمیم، آرسنیک، آنتیموان و فسفر در نمونه‌های مورد مطالعه نسبت به ترکیب پوسته بالاتر است. همچنین غلظت کادمیم، روی و فسفر در نمونه‌های مورد مطالعه در مقایسه با ترکیب خاک جهانی نیز بالاتر است.

۸. با توجه به موارد فوق‌الذکر عناصر مورد مطالعه را می‌توان در دو گروه تقسیم بندی نمود: گروه اول شامل عناصر کادمیم، آرسنیک، مس، روی، فسفر، سرب، نیکل، کروم و منگنز که منشأ آن‌ها ترکیبی از فرآیندهای طبیعی و فعالیت‌های انسان‌زاد (کشاورزی) است و فعالیت‌های انسان‌زاد نقش مهم‌تری در تجمع این عناصر در خاک ایفا می‌کنند. به عبارتی غنی‌شدگی این عناصر در نمونه‌های مورد مطالعه در اثر فعالیت‌های کشاورزی به ویژه کاربرد وسیع کودهای شیمیایی و حیوانی می‌باشد.

گروه دوم شامل عناصر آهن، آلومینیم، اسکاندیم، کبالت و آنتیموان است که عمدتاً منشأ زمین‌زاد داشته و فرآیندهای طبیعی غلظت آن‌ها را در خاک کنترل می‌کند.

۹. بررسی تأثیر خواص فیزیکوشیمیایی خاک بر روی تمرکز فلزات در نمونه‌ها نشان دهنده نقش قابل توجه این خواص در تجمع فلزات در خاک بوده است، به این صورت که ماده آلی تأثیر قابل توجهی بر روی تمرکز منگنز، روی و مس در خاک دارد، در حالی که کربنات کلسیم و pH تمرکز کادمیم، نیکل و فسفر را در نمونه‌های مورد مطالعه کنترل می‌کنند. همچنین ذرات ریز دانه رس نیز نقش قابل توجهی در تجمع آرسنیک و کروم در نمونه‌ها دارند. به طور کلی خواص ذاتی خاک منطقه باعث کاهش تحرک فلزات و تجمع آن‌ها در خاک شده است.

۱۰. بر مبنای مقادیر ضریب غنی‌شدگی و رده‌بندی ساترلند، نمونه‌های مورد مطالعه نسبت به عناصر آرسنیک، کادمیم و آنتیموان غنی‌شدگی بسیار بالا و نسبت به عنصر فسفر غنی‌شدگی متوسط نشان می‌دهند و نسبت به سایر عناصر فاقد غنی‌شدگی‌اند. نمونه‌های خاک مزارع نسبت به روی فاقد غنی‌شدگی‌اند اما نمونه‌های خاک باغ‌ها نسبت به این عنصر غنی‌شدگی متوسط نشان می‌دهند.

۱۱. بر اساس ضریب زمین‌انباشت و رده‌بندی مولر، خاک‌ها نسبت به عناصر فسفر و کادمیم، آلودگی اندک و نسبت به سایر عناصر غیر آلوده‌اند.

۱۲. نتایج حاصل از محاسبه ضریب آلودگی نشان‌دهنده آلودگی بسیار بالای نمونه‌ها به عناصر کادمیم، آرسنیک و همچنین آلودگی قابل توجه و متوسط نمونه‌ها به ترتیب نسبت به آنتیموان و فسفر است.

۱۳. درجه آلودگی محاسبه شده نیز نمایانگر آلودگی قابل توجه نمونه‌های مورد مطالعه به فلزات سنگین می‌باشد.

۱۴. شاخص بار آلودگی به دست آمده نشان‌دهنده بالاتر بودن بار فلزی نمونه‌های خاک باغ‌ها در مقایسه با نمونه‌های خاک مزارع است.

۱۵. بر مبنای مقادیر شاخص خطر بالقوه زیست‌محیطی، نمونه‌های مورد مطالعه دارای خطر زیست‌محیطی متوسط هستند.

۱۶. به طور کلی نتایج حاصل از محاسبه شاخص‌های ژئوشیمیایی نشان‌دهنده آلودگی فلزی نمونه‌های مورد مطالعه است و عناصری که در این منطقه از نظر زیست‌محیطی دارای اهمیت بیشتری هستند عبارتند از: کادمیم، آرسنیک، فسفر، آنتیموان و روی.

۱۷. تعیین منشأ احتمالی عناصر با استفاده از نتایج تحلیل‌های آماری نشان می‌دهد که در خاک‌های مورد مطالعه عناصر آهن، کبالت، اسکاندیم، آلومینیم و آنتیموان عمدتاً از منشأ طبیعی و عناصر کادمیم، فسفر، نیکل، کروم، مس، روی، منگنز، آرسنیک و سرب از منابع انسان‌زاد (فعالیت‌های کشاورزی و کاربرد بی‌رویه کودهای حیوانی و شیمیایی) وارد خاک شده‌اند.

۳-۶- نتایج حاصل از مطالعات مربوط به ارزیابی آلودگی آب

۱. pH نمونه‌های مورد مطالعه در محدوده بین ۷/۱۱ تا ۷/۹۶ قرار دارد که به دلیل حضور سازندهای آهکی در منطقه است. pH پایین‌تر نمونه‌های مربوط به چاه‌های واقع در بخش‌های غربی دشت و همچنین نمونه‌های مربوط به چاه‌های کم عمق‌تر در مقایسه با چاه‌های با عمق بیشتر احتمالاً به دلیل آمیختگی مواد شیمیایی و آلی مورد استفاده در کشاورزی با آب چاه‌ها می‌باشد. به طور کلی با توجه به pH قلیایی منابع آب انحلال‌پذیری فلزات مورد مطالعه به مقدار قابل توجهی کاهش یافته است.

۲. هدایت الکتریکی نمونه‌های مورد مطالعه بین ۴۰۰ تا ۸۷۵ میکروزیمنس بر سانتی‌متر تغییر می‌کند. مقادیر این پارامتر در چاه‌های واقع در بخش‌های شمالی دشت در مقایسه با چاه‌های بخش‌های غربی و جنوب غربی دشت بالاتر است که به دلیل حضور سازندهای شیلی می‌باشد. همچنین هدایت الکتریکی بالاتر چاه‌های کم عمق در مقایسه با چاه‌های با عمق بیشتر را می‌توان به تغذیه آبخوان به وسیله پساب برگشتی کشاورزی نسبت داد.

۳. تغییرات غلظت نیترات و فسفات در نمونه‌های مورد مطالعه روند مشابهی نشان می‌دهند. غلظت بالاتر نیترات و فسفات در نمونه‌های مربوط به چاه‌های واقع در بخش‌های غربی و همچنین چاه‌های با عمق کمتر به تراکم فعالیت‌های کشاورزی و استفاده از انواع کودها و سموم در مزارع نسبت داده شده

است.

۴. با توجه به بررسی‌های صورت گرفته غلظت آرسنیک و کروم در نمونه‌های مورد مطالعه بالاتر از مقادیر استاندارد سازمان بهداشت جهانی و غلظت نیکل، آهن، آلومینیم، سرب، روی، مس و کادمیم پایین‌تر از مقادیر این استاندارد برای مصارف شرب است. همچنین غلظت همه عناصر به جز نیکل و کبالت در نمونه‌ها با افزایش عمق چاه‌ها کاهش می‌یابد که گویای یک منشأ سطحی و انسان‌زاد مرتبط با فعالیت‌های کشاورزی برای این عناصر (آرسنیک، کروم، سرب، مس، روی و آهن) در منطقه مورد مطالعه است.

۵. بر طبق نتایج حاصل از تحلیل‌های آماری داده‌های آب می‌توان عناصر مورد مطالعه را به ۲ گروه تقسیم نمود: : گروه اول شامل مس، روی، کروم، نیترات، آرسنیک، فسفات، سرب و آهن که احتمالاً منشأ انسان‌زاد داشته و مرتبط با فعالیت‌های کشاورزی هستند. گروه دوم دربرگیرنده دو فلز کبالت و نیکل است. این دو فلز دارای ویژگی‌های ژئوشیمیایی مشابهی هستند و به نظر می‌رسد تمرکز آنها در منابع آب با فرآیندهای طبیعی مرتبط باشد.

۶. نتایج حاصل از محاسبه شاخص فلزی و شاخص آلودگی فلزات سنگین نشان دهنده آلودگی بالای نمونه‌ها به فلزات سنگین است. همچنین نمونه‌ها برای مصارف شرب مناسب نیستند.

۴-۶- پیشنهادهایی برای مطالعات آتی

۱. انجام مطالعات زمین‌پزشکی به منظور بررسی اثرات آلودگی خاک و آب بر سلامتی افراد محلی
۲. ارزیابی غلظت عناصر آلاینده در محصولات باغی و زراعی منطقه
۳. تعیین گونه‌سازی عناصر در نمونه‌های خاک با استفاده از روش‌های استخراج ترتیبی به منظور ارزیابی میزان تحرک و زیست‌دسترس‌پذیری عناصر
۴. اندازه‌گیری و تعیین غلظت فلزات سنگین در انواع کودهای مصرفی

منابع

- اقبالی، پ.، معماریانی، م.، معطر، ف.، (۱۳۸۹)، "بررسی عناصر سنگین کروم، کادمیم، سرب و مواد آلی در سفیدرود با نگرشی بر منشأ زمین ساختاری آن‌ها"، مجله تالاب، شماره ۳، ص ۵۵-۳۹.
- آقنابتی، ع.، (۱۳۸۳)، "زمین‌شناسی ایران" سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور، تهران، ۷۰۷ ص.
- پهلوان‌راد، م.ر.، کیخا، غ.ع.، ناروئی‌راد، م.ر.، (۱۳۸۷)، "تأثیر کاربرد روی، آهن و منگنز بر عملکرد، اجزای عملکرد، غلظت و جذب عناصر غذایی در دانه گندم"، مجله پژوهش و سازندگی در زراعت و باغبانی، شماره ۷۹، ص ۱۵۰-۱۴۳.
- جمشیدی، خ.، افشاریان‌زاده، ع.، صهبائی، م.، ده‌حقی، ف.، (۱۳۶۹)، "نقشه زمین‌شناسی ۱:۲۵۰۰۰۰ گرگان"، سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور.
- خداکرمی، ل.، سفینیان، ع.، میرغفاری، ن.، افیونی، م.، گلشاهی، ا.، (۱۳۹۰)، "پهنه‌بندی غلظت فلزات سنگین کروم، کبالت و نیکل در خاک‌های سه زیر حوضه آبخیز استان همدان با استفاده از فناوری‌های GIS و زمین‌آمار"، مجله علوم و فنون کشاورزی و منابع طبیعی، شماره ۵۸، ص ۲۵۴-۲۴۳.
- خواججه‌پور، س.، عباس‌نژاد، ا.، حسن‌زاده، ر.، (۱۳۸۷)، "مطالعه میزان آلودگی آب‌های زیرزمینی جنوب دشت رفسنجان به فلزات سنگین نیکل و کروم"، دومین همایش تخصصی مهندسی محیط‌زیست، تهران، ۸ ص.
- خوش‌اقبال، م.، غضبان، ف.، شریفی، ف.، خسروتهرانی، خ.، (۱۳۹۰)، "استفاده از زمین‌آمار و GIS در پهنه‌بندی آلودگی فلزات سنگین در رسوبات تالاب انزلی"، فصلنامه زمین، شماره ۱۹، ص ۴۹-۳۳.
- داودی، ک.، شهبازی، ک.، بازرگان، ک.، (۱۳۸۹)، "بررسی وضعیت استاندارد فلزات سنگین در کودها"، اولین کنگره چالش‌های کود در ایران، تهران، ۱۱ ص.
- دبستانی، س.، خراسانی، ر.، فتوت، ا.، (۱۳۹۱)، "بررسی امکان استفاده از اگزالیک اسید به منظور افزایش بهره‌وری کود فسفر در خاک"، اولین همایش ملی توسعه پایدار کشاورزی و محیط‌زیست سالم، مشهد، ۷ ص.
- سازمان نقشه‌برداری کشور.، (۱۳۸۶)، اطلس راه‌های ایران.
- سامانی، س.، کلانتری، ن.، رحیمی، م.ح.، (۱۳۹۱)، "آلودگی آب‌های زیرزمینی دشت اوان به نیترات و بررسی پتانسیل و منشأ آلاینده‌های آن"، مجله حفاظت منابع آب و خاک، شماره ۳، ص ۳۷-۲۹.
- سیلسپور، م.، (۱۳۸۶)، "بررسی اثرات مصرف عناصر آهن و روی در خصوصیات کمی و کیفی گندم آبی و تعیین حد بحرانی آن‌ها در خاک‌های دشت ورامین"، مجله پژوهش و سازندگی در زراعت و باغبانی، شماره ۷۶، ص ۱۳۳-۱۲۳.
- عباس‌نژاد، ا.، (۱۳۸۴)، "خاکشناسی (برای زمین‌شناسان)" انتشارات دانشگاه شهید باهنر کرمان، ص ۵۳۵.

علیمی، ن.، (۱۳۸۴)، پایان نامه کارشناسی ارشد، "بررسی بیواستراتیگرافی لیتواستراتیگرافی سازندهای زیارت و کرج در شمال غرب شاهرود"، دانشگاه تهران، ۱۷۵ ص.

فرقانی، گ.، (۱۳۸۸)، رساله دکتری، "زمین شیمی زیست محیطی و منشأ عناصر سنگین در دریاچه مهارلو، جنوب شرق شیراز"، دانشگاه شیراز، ۲۹۸ ص.

فلاح، س.، قبادی نیا، م.، شکرگزار، م.، قربانی، ش.، (۱۳۹۱)، "بررسی پایداری منابع آب زیرزمینی دشت داراب استان سمنان"، مجله پژوهش آب در کشاورزی، شماره ۲، ص ۱۶۱-۱۷۲.

قناعتیان، ح.، (۱۳۹۱)، پایان نامه کارشناسی ارشد، "ارزیابی کیفی آبخوان مجن با تکیه بر آلودگی های ناشی از کشاورزان"، دانشگاه صنعتی شاهرود، ۱۲۰ ص.

مرکز تحقیقات کاربردی اداره کل هواشناسی.، (۱۳۹۱)، سالنامه آماری استان سمنان، اداره کل هواشناسی استان سمنان.

میرباقری، ا.، عباسپور، ع.، روحانی، ع.، قربانی، ه.، (۱۳۹۱)، "ارزیابی وضعیت فسفر در برخی مزارع سیب زمینی منطقه مجن استان سمنان"، مجله پژوهش های خاک، شماره ۳، ص ۲۴۳-۲۳۵.

ناصری، ح.ر.، علیجانی، ف.، (۱۳۸۶)، "بررسی منابع آلاینده آب های زیرزمینی دشت ایذه، شمال شرق خوزستان"، مجله علوم محیطی، شماره ۴، ص ۱۴۴-۱۵۷.

نوری، م.، (۱۳۸۹)، "شناسایی داده ها در آنالیز منطقه ای سیلاب به روش آنالیز مولفه های اصلی"، پنجمین کنگره ملی مهندسی عمران، مشهد، ۷ ص.

Refrence

- Adhikary, P.P., Dash, C.J., Chandrasekharan, H., Rajput, T.B.S., Dubey, S.K. (2011). "Evaluation of groundwater quality for irrigation and drinking using GIS and geostatistics in a peri-urban area of Delhi, India". *Arabian Journal of Geosciences.*, Vol. 7, pp. 25-45.
- Alley, W.M. (1933). "**Regional groundwater quality, Van Nostrand Reinhold**". New York., Vol. 87, pp. 367.
- Alloway, B.J. (1995). "**Heavy metal in soils**". *Blackie Academic and Professional, UK.*, pp. 384.

Almasri, M.N., Kaluarachichi, J.J. (2004), "Assessment and management of long-term nitrate pollution of ground water in agriculture-dominated watersheds". *Journal of Hydrology.*, Vol. 295, pp. 225-245.

Amaya, F.U., Cristina, L.M., Enrique, R., Maria, F.M. (2009). "Source identification of heavy metals in pastureland by multivariate analysis in NW Spain". *Journal of Hazardous Materials.*, Vol. 165, pp. 1008-1015.

Anayah, F.M., Almasri, M.N. (2009). "Trends and occurrences of nitrate in the groundwater of the west bank, Palestine". *Applied Geography.*, Vol. 29, pp. 588-601.

Angulo, E. (1996). "The Tamlinson pollution load index applied to heavy metal mussel-watch data: a useful index to assess coastal pollution". *Science Total Environment.*, Vol. 187, pp. 49-56.

Ashwort, D.J., Alloway, D. (2004). "Soil mobility of sewage sludge-derived dissolved organic matter, copper, nickel and zinc". *Environmental Pollution.*, Vol. 127, pp. 137-144.

Atafar, Z., Mesdaghinia, A., Nouri, J., Homaei, M., Yunesian, M., Ahmadimoghaddam, M., Mahvi, A.H. (2010). "Effect of fertilizer application on soil heavy metal concentration". *Environmental Monitoring and Assessment.*, Vol. 160, pp. 83-89.

Aydinalp, C., Marinova, S. (2003). "Distribution and forms of heavy metals in some agricultural soils". *Environmental Studies.*, Vol. 12, pp. 629-633.

Baig, J.A., Kazi, T.G., Arain, M.B., Afridi, H.I., Kandhro, G.A., Sarfraz, R.A., Jamal, M.K., Shah, A.Q. (2009). "Evaluation of arsenic and other physic-chemical parameters of surface and ground water of Jamshoro, Pakistan". *Journal of Hazardous Materials.*, Vol. 166, pp. 662-669.

Bourennane, H., Douay, F., Sterckeman, T., Villanneau, E., Ciesielski, H., King, D., Baize, D. (2010). "Mapping of anthropogenic trace elements inputs in agricultural topsoil from northern France using enrichment factor". *Geoderma.*, Vol. 157, pp. 165-174.

Bradl, H.B. (2005). "**Heavy metals in the Enviroment**". Academic Press, New York.,

Vol. 6, pp. 283.

Cakmack, I. (2002). "Plant nutrition research: priorities to meet human needs for food in sustainable ways". *Plant and Soil.*, Vol. 247, pp. 3-24.

Cavallaro, N., McBride, M.B. (1998). "Copper and Cadmium adsorption characteristics of selected acid and calcareous soils". *Soil Science Society of America Journal.*, Vol. 42, pp. 550-555.

Champidi, P., Stamatis, G., Zagana, E. (2011). "Groundwater quality assessment and geogenic and anthropogenic effect estimation in Erasinos basin (E. Attica)". *European water.*, Vol. 33, pp. 11-27.

Chardot, V., Echevarria, G., Gury, M., Massoura, S., Morel, J.L. (2007). "Nickel bioavailability in an ultramafic toposequence in the Vosges Mountains (France)". *Journal of Soil Science and Plant Nutrition.*, Vol. 293, pp. 7-21.

Cheng, J.L., Shi, Z., Zhu, Y.W. (2007). "Assessment and mapping of environmental quality in agricultural soils of Zhejiang province, China". *Journal of Environmental Sciences.*, Vol. 19, pp. 50-54.

Cheraghi, M., Lorestani, B., Merrikhpour, H. (2012). "Investigation of the effects of phosphate fertilizer application on the heavy metal content in agricultural soils with different cultivation patterns". *Biological Trace Element Research.*, Vol. 145, pp. 87-92.

Chopin, E.I.B., Alloway, B.J. (2007). "Distribution and mobility of trace elements in soils and vegetation around the mining and smelting areas of tharsis, riotinto and huelva, Iberian pyrite belt, SW Spain". *Water, Air, and Soil Pollution.*, Vol. 182, pp. 245-261.

Cortes, E.R., Reinoso, R., Barrientos, E.D., Madrid, L. (2005). "Concentrations of potentially toxic metals in urban soils of Seville: relationship with different land uses". *Environmental Geochemistry and Health.*, Vol. 27, pp. 465-474.

Criss, R.E., Davisson, M.L. (2004). "Fertilizers, water quality, and human health". *Environmental Geochemistry Health.*, Vol. 112, pp. 536-549.

Dermatas, D., Vatseris, C., Panagiotakis, I., Chrysochoou, M. (2012). "Potential contribution of geogenic chromium in ground water contamination of a Greek heavily

industrialized area". *Chemical Engineering Transactions.*, Vol. 28, pp. 217-222.

Detemmerman, L., Vanongeval, L., Boon, W., Hoenig, M., Geypens, M. (2003). "Heavy metal content of arable soils in northern Belgium". *Water, Air, and Soil Pollution.*, Vol. 148, pp. 61-76.

Domingo, J.L. "Vanadium: a review of the reproductive and development toxicology". *Reproductive Toxicology.*, Vol. 10, pp. 175–182.

Dorgham, M.M. (2004). "Eutrophication problems in the western Harbour of Alexandria, Egypt". *Oceanologia.*, Vol. 46, pp. 25-44.

Ebrahimzadeh, S., Boustani, F., Shakeri, A. (2011). "Groundwater quality assessment of Zarghan plain. Shiraz, Iran". *Environmental Science and Technology.*, Vol. 6, pp. 305-309.

Eby, N.G. (2004). "**Principles of Environmental Geochemistry**". Brooks Cole, New York., pp. 528.

Eckhardt, D.A.V., Stackelberg, P.E. (1995). "Relation of groundwater quality to land use on long Island, New York". *Ground Water.*, Vol. 33, pp. 1019-1033.

Eickhout, B., Bouwman, A.F., Vanzeijts, H. (2006). "The role of nitrogen in world food production and environmental sustainability". *Agriculture, Ecosystems and Environment.*, Vol. 116, pp. 4-14.

Facchinelli, A., Sacchi, E., Mallen, L. (2001). "Multivariate statistical and GIS- based approach to identify heavy metal sources in soils". *Environmental Pollution.*, Vol. 114, pp. 323-334.

Fekri, M., Kaveh, S. (2011). "Heavy metal accumulation in soil after application of organic wastes". *Arabian Journal of Geosciences.*, Vol. 6, pp. 463-467.

Fewtrell, L. (2004). "Drinking-water nitrate, methemoglobinemia, and global burden of disease. a discussion". *Environmental Health Perspective.*, Vol. 112, pp. 1371-1374.

Franco, A., Schuhmacher, M., Roca, E., Domingo, J.L. (2006). "Application of cattle manure as fertilizer in pastureland: estimating the incremental risk due to metal

accumulation employing a multicompartiment model". *Environmental International.*, Vol. 32, pp. 724-732.

Fuller, W.H. (1977). "Movement of selected metals, asbestos and cyanide in soil: Application to waste disposal problem". *Environmental Monitoring and Assessment.*, Vol. 162, pp. 123-137.

Galan, E., Fernandez-Caliani, J.C., Gonzalez, I., Aparicio, P. (2008). "Influence of geological setting on geochemical baselines of trace elements in soils". *Journal of Geochemical Exploration.*, Vol. 98, pp. 89-106.

Galindo, G., Sainato, C., Dapena, C., Fernandez-Turiel, J.L., Gimeno, D., Pomposiello, M.C., Panarello, H.O. (2007). "Surface and groundwater quality in the northeastern region of Buenos Aires province, Argentina". *Journal of South American Earth Sciences.*, Vol. 23, pp. 336- 345.

Golia, E.E., Dimirkou, A., Mitsios, I.K. (2007). "Accumulation of heavy metal on burley, Virginia and oriental tobacco leaves grow in an agricultural area in relation to soil". *Bulletin Environmental Contamination Toxicology.*, Vol. 79, pp. 158-162.

Golia, E.E., Dimirkou, A., Mitsios, I.K. (2008). "Levels of heavy metals pollution in different types of soil of central Greece". *Bulletin Environmental Contamination Toxicology.*, Vol. 80, pp. 206-210.

Gomes, P., Fontes, M., Silva, A., Mendonca, E., Netto, A. (2001). "Selectivity Sequence and competitive adsorption of heavy metals by Brazilian soils". *Soil Science Society of America Journal.*, Vol. 65, pp. 1115-1121.

Goulding, K. (2000). "Nitrate leaching from arable and horticultural land". *Environmental Monitoring and Assessment.*, Vol. 132, pp. 123-137.

Gowd, S.S., Reddy, M.R., Govil, P.K. (2010). "Assessment of heavy metal contamination in soils at Jajmau (Kanpur) and Unnao industrial areas of the Ganga plain, Uttar Pradesh, India". *Journal of Hazardous Materials.*, Vol. 174, pp. 113-121.

Grzebisz, W., Ciesla, L., Komisarek, J., Potarzycki, J. (2002). "Geochemical assessment of heavy metals pollution of urban soils". *Environmental Studies.*, Vol. 11, pp. 493-499.

Guler, C., Thyne, G.D., Mcray, J.E., Turner, A.K. (2002). "Evaluation of graphical and multivariate statistical method for classification of water chemistry data". *Hydrogeology.*, Vol. 10, pp. 455-474.

Hakanson, L. (1980). "An ecological risk index for aquatic pollution control. a sedimentological approach". *Water Research.*, Vol. 14, pp. 995-1001.

Hamuda, H., Istvan, P. (2010). "Relationship between environmental impacts and modern agriculture". *Obuda University e-Bulletin.*, Vol. 1, pp. 87-98.

Hanslow, A. (1995). "**Water quality data: Analysis and Interpretation**". CRC-Press., Vol. 11, pp. 416.

He, Z.L., Yang, X.E., Stoffella, P.J. (2005). "Trace elements in agro-ecosystems and impacts on the environment". *Journal of Trace elements in Medicine and Biology.*, Vol. 19, pp. 125-140.

Hem, J.D. (1985). "**Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water**". *US Geological Survey Water Supply Paper.*, Vol. 2254, pp. 272.

Hooda, P.S. (2010). "**Trace elements in soils**". 1rd ed, Blackwell Publishing Ltd.

Huang, S.S., Liao, Q.L., Hua, M., Wu, X.M., Bi, K.S., Yan, C.Y., Chen, B., Zhang, X.Y. (2007). "Survey of heavy metal pollution and assessment of agricultural soil in Yangzhong district, Jiangsu province, China". *Chemosphere.*, Vol. 67, pp. 2148-2155.

Huang, S.W., Jin, J.Y. (2008). "Status of heavy metals in agricultural soils as affected by different patterns of land use". *Environmental Monitoring and Assessment.*, Vol. 139, pp. 317-327.

Hugo, J.O., Nelson, M.B., Everaldo, Z., Marcus, V.L., Gracioso, M., Alfredo, T.B. (2012). "Inputs of heavy metals due to agrochemical use in tobacco fields in Brazil southern region". *Environmental Monitoring and Assessment.*, Vol. 7, pp. 45-89.

Isenbeck, M., Schroter, J., Taylor, T., Fic, M., Pekdegen, A., Matthes, G. (1987). "Adsorption/desorption and solution /precipitation on behavior of cadmium as influenced by the chemical properties of groundwater and aquifer material". *Meyniana.*,

Vol. 224, pp. 423-438.

Jalali, M. (2006). "Chemical characteristics of groundwater in parts of mountainous region, Alvand, Hamedan, Iran". *Environmental Geology.*, Vol. 51, pp. 433-446.

Jalali, M. (2009). "Geochemistry characterization of groundwater in an agricultural area of Razan, Hamedan, Iran". *Environmental Geology.*, Vol. 56, pp. 1479-1488.

Jalali, M. (2011). "Nitrate pollution of groundwater in Toyserkan, western Iran". *Environmental Earth Science.*, Vol. 62, pp. 907-913.

Jalali, M., Khanlari, Z.D. (2008). "Effect of aging process on the fractionation of heavy metals in some calcareous soils of Iran". *Geoderma.*, Vol. 143, pp. 26-40.

Jameel, A.B., Tasneem, G.K., Muhammad, B.A., Hassan, I.A., Ghulam, A.K., Raja, A.S., Muhammad, K.J., Abdul, Q.S. (2009). "Evaluation of arsenic and other physico-chemical parameters of surface and ground water of Jamshoro, Pakistan". *Journal of Hazardous Materials.*, Vol. 166, pp. 662-669.

Ji, Y., Feng, Y., Wu, J., Zhu, T., Bai, Z., Duan, C. (2008). "Using geoaccumulation index to study source profiles of soil dust in China". *Environmental Sciences.*, Vol. 20, pp. 571-578.

Kabala, C., Sing, B.R. (2001). "Fractionation and mobility of copper, lead, and zinc in soil profiles in the vicinity a copper smelter". *Environmental Quality.*, Vol. 30, pp. 485-492.

Kabata-Pendias, A. (2011). "**Trace elements in soils and plants**". 4rd ed, CRC Press. Boca Raton., pp. 534.

Kabata-Pendias, A., Mukherjee, A.B. (2007). "**Trace elements from soil to human**". Springer-Verlag Berlin Heidelberg., pp. 561.

Kabata-Pendias, A., Pendias, H. (2001). "**Trace elements in soils and plants**". 3rd. CRC Press. Boca Raton., pp.413.

Kabata-Pendias, A., Pendias, H. (2011). "**Trace elements in soils and plants**". 4th ed. CRC Press. Boca Raton., pp. 413.

Keskin, T. (2010). "Nitrate and heavy metal pollution resulting from agricultural activity: a case study from Eskipazar (Karaabuk, Turkey)". *Environmental Earth Science.*, Vol. 61, pp. 703-721.

Khurana, M.P.S., Aulakh, M.S. (2010). "Influence of wastewater application and fertilizer use on the quality of irrigation water, soil and flood crops: case studies from northwestern India". *World Congress of Soil Science, Soil Solutions for a Changing world. Australia.*, pp. 73-78.

Krapac, I.G. (2002). "Impacts of swine manure pits on groundwater". *Environmental Pollution.*, Vol. 120, pp. 475-492.

Krishna, A.K., Satyanarayanan, M., Govil, P.K. (2009). "Assessment of heavy metal pollution in water using multivariate statistical techniques in an industrial area: a case study from Patancheru, Medak district, Andhra Pradesh, India". *Journal of Hazardous Materials.*, Vol. 167, pp. 366-373.

Krupadam, R.J., Smita, P., Wate, S.R. (2006). "Geochemical fractionation of heavy metal in sediments of the Taoi estuary". *Geochemical Journal.*, Vol. 40, pp. 513-522.

Krupnik, T.J., Six, J., Ladha, K., Paine, M.J., Vankessel, C. (2004). "An assessment of fertilizer nitrogen recovery efficiency by grain crops. In: Moiser AR, Syers JK, Freney JR (eds) agriculture and the nitrogen cycle". Island Press., Vol. 52, pp. 193-207.

Krzysztof, F., Matgorzata, K., Anna, G., Agnieszka, P. (2012). "The influence of selected soil parameters on the mobility of heavy metal in soil". *Inzynieria Ochrona Srodowiska.*, Vol. 15, pp. 81-92.

Lado, L.R., Hengl, T., Reuter, H.I. (2008). "Heavy metals in European soils: a geostatistical analysis of the foregs geochemical database". *Geoderma.*, Vol. 148, pp. 189-199.

Li, J., He, M., Han, W., Gu, Y. (2009). "Analysis and assessment on heavy metal sources in the coastal soils developed from alluvial deposits using multivariate statistical methods". *Journal of Hazardous Materials.*, Vol. 164, pp. 976-981.

Li, X., Lee, S.L., Wong, S.C., Shi, W., Thornton, I. (2004). "The study of metal contamination in urban soils of Hong Kong using a GIS-based approach". *Environmental Pollution.*, Vol. 129, pp. 113-124.

Li, Z., Feng, X., Li, G., Bi, X., Sun, G., Zhu, J., Qin, H., Wang, J. (2011). "Mercury and other metal and metalloid soil contamination near a Pb/Zn smelter in east Hunan province, China". *Applied Geochemistry.*, Vol. 26, pp. 160-166.

Limei, C., Lanchun, H., Xiaochun, P. (2010). "Heavy metal concentration of agricultural soils and vegetables from Dongguan, Guangdong". *Geographical Sciences.*, Vol. 20, pp. 121-134.

Lu, X.W., Wang, L.J., Li, L.Y., Lei, K., Huang, L., Kang, D. (2010). "Multivariate statistical analysis of heavy metals in street dust of Baoji, NW China". *Journal of Hazardous Materials.*, Vol. 173, pp. 744-749.

Madiseh, S., Savary, A., Parham, H., Sabzalizadeh, S. (2009). "Determination of the level of contamination in Khuzestan coastal waters (northern Persian gulf) by using an ecological risk index". *Environmental Monitoring and Assessment.*, Vol. 159, pp. 521-530.

Mantovi, P., Bonazzi, G., Maestri, E., Marmiroli, N. (2003). "Accumulation of copper and zinc from liquid manure in agricultural soils and crop plants". *Plant and Soil.*, Vol. 250, pp. 249-257.

Markovic, M., Cupas, S., Durovic, R., Milinovic, J., Kljajic, P. (2010). "Assessment of heavy metal and pesticide levels in soil and plant products from agricultural area of Belgrade, Serbia". *Archives of Environmental Contamination and Toxicology.*, Vol. 58, pp. 341-351.

Mclaughlin, M.J., Tiller, K.G., Naidu, R. (1996). "Review: the behavior and environmental impact of contaminants in fertilizer". *Soil Research.*, Vol. 34, pp. 1-54.

Mclsaac, G. (2003). "Surface water pollution by nitrogen fertilizer". *Encyclopedia of Water Science.*, Vol. 51, pp. 950-955.

Mico, C., Recatala, L., Peris, M., Sanchez, J. (2006). "Assessing heavy metal sources in

agricultural soils of an European Mediterranean area by multivariate analysis". *Chemosphere.*, Vol. 65, pp. 863-872.

Ming, C., Lena, Q.M. (2001). "Comparison of three aqua regia digestion methods for twenty Florida soils". *Soil Science Society of America Journal.*, Vol. 65, pp. 491-499.

Mohan, S.V., Nithial, P., Reddy, S.J. (1996). "Estimation of heavy metal in drinking water and heavy metal pollution index". *Journal of Environmental Science and Health.*, Vol. 31, pp. 283-290.

Muller, G. (1969). "Index of geoaccumulation Muellein sediments of the Rhine river". *Geology.*, Vol. 2, pp. 108-118.

Nagarajan, R., Rajmohan, N., Mahendran, U., Senthamilkumar, S. (2010). "Evaluation of groundwater quality and its suitability for drinking and agricultural use in Thanjavur city, Tamil Naddu, India". *Environmental Monitoring and Assessment.*, Vol. 171, pp. 289-308.

Nash, D., Halliwell, D., Hannah, M., Clemow, L., Webb, B. (2003). "Phosphorus and selected metals mobilized from two commercial fertilizers into overland flow during border irrigation". *Nutrient Cycling in Agroecosystems.*, Vol. 67, pp. 255-264.

Nicholson, F.A., Chambers, B.J., Williams, J.R., Unwin, R.J. (1999). "Heavy metal contents of livestock feeds and animal manures in England and Wales". *Bioresource Technology.*, Vol. 70, pp. 23-31.

Nosrati, K., Eeckhaut, M.V.D. (2012). "Assessment of groundwater quality using multivariate statistical techniques in Hashtgerd plain, Iran". *Environmental Earth Science.*, Vol. 65, pp. 331-344.

Ocheri, M., Ogwuche, J. (2012). "Lead in rural ground water of Benue State Nigeria". *Environmental Science and Water Resources.*, Vol. 1, pp. 115-119.

Omwoma, S., Lalah, J., Onger, D.M.K., Wanyonyi, M.B. (2010). "Impact of fertilizers on heavy metal loads in surface soils in nzoia nucleus estate sugarcane farms in western Kenya". *Bulletin Environmental Contamination Toxicology.*, Vol. 85, pp. 602-608.

Parkpian, P., Leong, S.T., Laortanakul, P., Thunthaisong, N. (2003). "Regional

monitoring of lead and cadmium contamination in a tropical grazing land site, Thailand". *Environmental Monitoring and Assessment.*, Vol. 85, pp. 157-173.

Peris, M., Recatala, L., Mico, C., Sanchez, R., Sanchez, J. (2008). "Increasing the knowledge of heavy metal contents and sources in agricultural soils of the European Mediterranean region". *Water Air Pollution.*, Vol. 192, pp. 25-37.

Praveena, S.M., Ahmed, A., Radojevic, M., Abdullah, M.H., Aris, A.Z. (2007). "Factor-Cluster Analysis and enrichment study of mangrove sediment example from MANGROVE SABAH". *Malaysian Journal of Analytical Sciences.*, Vol. 11, pp. 421-430.

Prusty, B.A.K., Chandra, R., Azeez, P.A. (2008). "Vertical and temporal variation of Zn in the soils of a multiple habitat system". *Food, Agriculture and Environment.*, Vol. 6, pp. 381-387.

Purcell, T.W., Peters, J.P. (1998). "Sources of silver in the environment". *Environmental Toxicology and Chemistry.*, Vol. 17, pp. 539-546.

Qishlaqi, A., Moore, F. (2007). "Statistical analysis of accumulation and sources of heavy metals occurrence in agricultural soils of Khoshk river banks, Shiraz, Iran". *Journal of Agricultural & Environmental Sciences.*, Vol. 2, pp. 565-573.

Rees, R.M., Ball, B.C., Campbell, C.D., Watson, C.A. (2001). "Sustainable management of soil organic matter". *British Society of Soil Science.*, Vol. 52, pp. 124-129.

Sanchez-Camazano, M., Sanchez-Martin, M.J., Lorenzo, L.F. (1998). "Significance of soil properties for content and distribution of cadmium and lead in natural calcareous soils". *Science of the Total the Environmental.*, Vol. 218, pp. 217-226.

Sarala, T.D., Uma, M.T.S.R. (2013). "A comprehensive geochemical evaluation of heavy metal in drinking water". *Chemical, Biological and Physical Sciences.*, Vol. 3, pp. 2942-2956.

Shakeri, A., Moore, F., Mohammadi, Z., Raeisi, E. (2009). "Heavy metal contamination in the Shiraz industrial complex zone groundwater south Shiraz, Iran". *World Applied Sciences Journal.*, Vol. 7, pp. 522-530.

Shi, Y.Z. (1992). "Heavy metal Contents in phosphate fertilizer made from phosphorite and their influence on environment in China". *Phosphate Compd Fertilizer.*, Vol. 7, pp. 79-81.

Srikant, R., Roa, V., Venugopal, N.B. (1994). "The effects of application of phosphatic fertilizer on cadmium concentration in groundwater around vineyards of Hyderabad". *Environmental Monitoring and Assessment.*, Vol. 33, pp. 71-74.

Sutherland, R.A. (2000). "Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii". *Environmental Geology.*, Vol. 39, pp. 611-627.

Tahri, M., Benyaich, F., Bounakhla, M., Bilal, E., Gruffat, J., Moutte, J., Garcia, D. (2005). "Multivariate analysis of heavy metal contents in soils, sediments and water in the region of Meknes (central Morocco)". *Environmental Monitoring and Assessment.*, Vol. 102, pp. 405-417.

Tamasi, G., Cini, R. (2003). "Heavy metals in drinking waters from mounAmita (Tuscany, Italy). possible risks from arsenic for public health in the province of Siena". *Science Total Environment.*, Vol. 5, pp. 41-51.

Tayyeb, Z.A., Farid, S.M., Otaibi, K.A. (2004). "Trace element concentration of commercially available drinking water in Makkah and Jeddeh". *Engineering Science.*, Vol. 15, pp. 149-154.

Tiller, K.G., Merry, R.H. (1982). "Copper pollution of agricultural soils. In: Loneragan, J.F., Robson, A.D., Graham, R.D. (Eds.), copper in soils and plants". *Academic Press London.*, Vol. 25, pp. 119-140.

Tomlinson, D.L., Wilson, J.G., Harris, C.R., Jeffrey, D.W. (1980). "Problems in the assessments of heavy metal levels in estuaries and formation of a pollution index". *Helgol Meeresunters.*, Vol. 33, pp. 566-575.

Ure, A.M., Berrow, M.L. (1982). "The elemental constituents of soils; in H.J.M. Bowen". *Environmental Chemistry.*, Vol. 2, pp. 194-204.

USDA. (1999). Soil taxonomy. Abasic system of soil classification for making and interpreting soil surveys, Handbook No. 436. Soil Survey Staff, Washington, DC.

Varol, M. (2011). "Assessment of heavy metal contamination in sediments of the Tigris river (Turkey) using pollution indices and multivariate statistical techniques". *Journal of Hazardous Materials.*, Vol. 195, pp. 355-364.

Vassilios, A.T., Hector, R.F., Rao, K.G. (1997). "GIS-Aided modeling of nonpoint source pollution impacts on surface and groundwater". *Water Resources Management.*, Vol. 11, pp. 207-218.

Wei, Z., Wang, D., Zhou, H., Qi, Z. (2011). "Assessment of soil heavy metal pollution with principal component analysis and geoaccumulation index". *Environmental Sciences.*, Vol. 10, pp. 1946-1952.

WHO, (2011), "**Guideline for drinking- water quality**", World Health Organization, 4rd. ed, pp. 564.

Wong, S.C., Li, X.D., Zhang, G., Qi, S.H., Min, Y.S. (2002). "Heavy metals in agricultural soils of the Pearl river delta, south China". *Environmental Pollution.*, Vol. 119, pp. 33-44.

Wongsasuluk, P., Chotpantarat, S., Siriwong, W., Robson, M. (2013). "Heavy metal contamination and human health risk assessment in drinking water from shallow ground water wells in an agricultural area in Ubon Ratchathani province, Thailand". *Environmental Geochemistry and Health.*, Vol. 36, pp. 169-182.

Wu, L., Tan, C., Liu, L., Zhu, P., Peng, C., Luo, Y., Christie, P. (2012). "Cadmium bioavailability in surface soils receiving long-term applications of inorganic fertilizer and pig manure". *Geoderma.*, Vol. 173, pp. 224-230.

Xiong, X., Yanxia, L., Wei, L., Chunye, L., Wei, H., Ming, Y. (2010). "Copper content in animal manures and potential risk of soil copper pollution with animal manure use in agriculture". *Resources, Conservation and Recycling.*, Vol. 54, pp. 985-990.

Yalcin, M.G., Battaloglu, R., Ilhan, S. (2007). "Heavy metal sources in Sultan Marsh neighborhood, Kayseri, Turkey". *Environmental Geology.*, Vol. 53, pp. 399-415.

Yao, L.X., Li, G.L., Tu, S.H., Sulewski, G., He, Z.H. (2007). "Salinity of animal manure and potential risk of secondary soil salinization through successive manure application". *Science of the Total Environment.*, Vol. 383, pp. 106-114.

Yuan, M.Z., Yu, R.L., Hong, Q.H., Ji, Z.H. (2008). "Mercury in soils of three agricultural experimental stations with long-term fertilization in China". *Chemosphere.*, Vol. 72, pp. 1274-1278.

Zamani, A.A., Yaftian, M.R., Parizanganeh, A. (2012). "Multivariate statistical assessment of heavy metal pollution sources of groundwater around a lead and zinc plant". *Environmental Health Sciences and Engineering.*, Vol. 9, pp. 116-125.

Zhao, B., Maeda, M., Zhang, J., Zhu, A., Ozaki, Y. (2006). "Accumulation and chemical fractionation of heavy metal in andisols after a different, 6-year fertilization management". *Environmental Science and Pollution Research.*, Vol. 13, pp. 90-97.

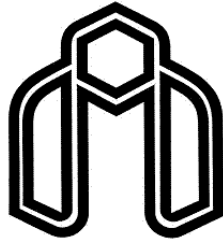
Zoller, W.H., Gladney, E.S., Duce, R.A. (1974). "Atmosphere concentrations and sources of trace metals at the south Pole". *Science Total Environment.*, Vol. 183, pp. 199-201.

Zumlot, T., Batayneh, A., Nazal, Y., Ghrefat, H., Mogren, S., Zaman, H., Elawadi, E., Laboun, A., Qaisy, S. (2013). "Using multivariate statistical analyses to evaluate groundwater contamination in the northwestern part of Saudi Arabia". *Environmental Earth Science.*, Vol. 70, pp. 3227-3287.

Abstract

The Mojen plain is an important agricultural and horticultural area in the Shahrood area. The aim of this study is to evaluate the contamination of agricultural soils and groundwater resources of Mojen plain by heavy metal, nitrate and phosphate and in order to assess the impacts of agricultural activities on soil and groundwater contamination. For this purpose, 12 topsoil samples (0-20 cm depth) and 2 subsoil samples (20-40 and 40-60 cm depths) were collected from the farms and gardens. Also one soil sample from a barren site was taken as local background sample. 18 groundwater samples were also taken from the agricultural wells. Physic-chemical properties (pH, organic matter content, calcium carbonat content and texture) and total concentration of heavy metals in soil samples were determined using standard methods. In water samples the chemical parameters (e.g. pH, EC), nitrate, phosphate and heavy metal concentration were analyzed. The obtained data were interpreted using comparison with standard values, calculation of geochemical indices (i.e. EF, I_{geo} , CF, C_d , PLI, RI) and statistical approaches (correlation coefficients, cluster analysis, PCA). The results showed that in the studied soil samples, the total concentration of Cd, As, Cu, Zn, Ni, Cr and Mn are higher than local background sample. Also the concentration of these elements (except As) are higher in topsoil than subsoil. The total concentration of Sb, Fe, Al, Sc, Mo and Co are approximately equal or less than local background sample, the concentration of these elements are higher in subsoil than topsoil too. The calculated geochemical indices showd that the studied soils are contaminated with Cd, As, P, Sb and Zn. The contents of As and Cr in water samples were higher than WHO standards for drinking usages, but Ni, Fe, Al, Pb, Zn, Cu and Cd concentration in waters were lower than this standard With increasing the wells depth, the concentration of all studied elements (except Ni and Co) are reduced that indicates the anthropogenic origin for these elements. The higher content of nitrate and phosphate in shallow wells compared with deeper ones, confirm this idea. On the base of the calculated qualitative indices, the water resources of the area studied area are contaminated and are not suitable for drinking. The obtained results of this study indicate that the agricultural activities and widespread useage of various fertilizers, pesticides and agrochemicals in farms and gardens of Mojen plain are the main important sources of metal contamination of soil and water resources.

Keyword: heavy metals, groundwater, agricultural soil, Mojen plain.



Shahrood University of Technology
Faculty of Earth Sciences

**Environmental Geochemistry of Heavy metals in Groundwater
and Soils of Mojen Agricultural Lands, Semnan Province**

Z. Ehenzi

Supervisor
Dr. G. Forghani
Dr. H. Jafari

February 2014