



تلفیق روش ساده و سریع یون مرجع (RIM) و تفاسیر هیدروژئوشیمی به منظور تعیین منشأ نیترات آب زیرزمینی دشت ایزده، شمال شرق خوزستان

علی محرابی نژاد^۱ نصراله کلانتری^{۲*}، فرشاد علی جانی^۳، سیده فاطمه موسوی^۴

۱- دانشجوی دکتری هیدروژئولوژی، گروه زمین شناسی، دانشکده علوم زمین، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

۲- استاد هیدروژئولوژی، گروه زمین شناسی، دانشکده علوم زمین، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

۳- استادیار هیدروژئولوژی، گروه زمین شناسی معدنی و آب، دانشکده علوم زمین، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران

۴- کارشناس ارشد هیدروژئولوژی، مهندسی مشاور کمیاب گستر جنوب، اهواز، ایران

* ایمیل نویسنده مسئول: n.kalantari@scu.ac.ir

هیدرولاجی

چکیده

دشت ایزده در شمال شرق خوزستان با جمعیتی بیش از ۲۰۰ هزار نفر، به دلیل فرارگیری بر روی آبخوان آبرفتی و فعالیت‌های گسترده کشاورزی و دفع فاضلاب از طریق چاهک‌های جذبی، با مشکل آلودگی نیترات در آب‌های زیرزمینی مواجه است. این مطالعه با هدف بررسی هیدروژئوشیمی آبخوان شهری ایزده، تعیین وسعت اثرات انسانی بر ترکیب شیمیایی آب زیرزمینی و ارزیابی کارایی روش ساده و سریع یون مرجع (RIM) در شناسایی منابع اصلی آلودگی نیترات و برآورد سهم نسبی هر منبع انجام شد. نمونه‌برداری از ۱۹ حلقه چاه در دو فصل خشک و مرطوب انجام شد. نمودارهای هیدروشیمی، تحلیل‌های آماری شامل ضرایب همبستگی پیرسون، تحلیل عاملی و خوشه‌ای برای شناسایی عوامل موثر به کار رفت. نتایج نشان داد که هیدروشیمی آبخوان تحت تاثیر سازندهای کربناتی، آبخوان‌های کارستی مجاور و اختلاط با فاضلاب نفوذی است که منجر به افزایش کلرید و نیترات در آب زیرزمینی می‌شود. نتایج استفاده از روش یون مرجع برای تعیین منشأهای نیترات نشان داد که در فصل خشک، بیشترین سهم منشأ نیترات مربوط به فاضلاب شهری و کودهای حیوانی است. در فصل مرطوب، سهم منشأ کودهای کشاورزی افزایش می‌یابد. اعتبارسنجی نتایج RIM با نقشه کاربری اراضی نشان داد که منابع مشخص شده نیترات با کاربری اراضی در بالادست جریان آب‌های زیرزمینی انطباق خوبی دارند. این مطالعه قابلیت بالای روش RIM را در شناسایی منابع آلودگی نیترات تأیید کرد و پیشنهاد شد که مقادیر آستانه‌ای برای شناسایی منابع نیترات باید به صورت محلی تعیین شوند. نتایج این تحقیق می‌تواند به تصمیم‌گیران در مدیریت کیفی منابع آب زیرزمینی کمک کند.

کلمات کلیدی: آلودگی آب زیرزمینی، نسبت نیترات به کلرید، یون مرجع، آبخوان ایزده

۱- مقدمه

نیتروژن در طبیعت به شکل‌های شیمیایی متنوعی از جمله نیتروژن آلی، آمونیوم (NH_4^+)، نیتريت (NO_2^-)، نیترات (NO_3^-)، اکسید نیتروژن (N_2O)، اکسید نیتريك (NO) یا گاز نیتروژن غیر آلی (N_2) وجود دارد. تبدیل گاز نیتروژن به نیترات و نیتريت از طریق فرآیندهای اتمسفری، صنعتی، و بیولوژیکی تثبیت نیتروژن^۱ انجام می‌شود. تثبیت نیتروژن توسط ریزموجودات، یک مرحله مهم از حیات گیاهی و جانوری است. پس از مرگ موجودات زنده، باکتری‌ها و قارچ‌ها، نیتروژن آلی بقایای جانوری و گیاهی را از طریق فرایند معدنی شدن به آمونیوم تبدیل می‌کنند. تولید نیترات از آمونیوم (نیتريفیکیشن)^۲ فرآیندی دو مرحله‌ای است. در مرحله اول تبدیل آمونیوم به نیترات، اکسیداسیون آمونیوم توسط باکتری‌هایی مانند گونه نیتروزوموناس^۳ انجام می‌شود که آمونیوم را به نیتريت تبدیل می‌کند. سپس گونه‌های باکتریایی دیگر مانند نیتروباکتر^۴، نیتريت را به نیترات اکسید می‌کنند. نیترات‌زدایی^۵، احیا نیترات به گاز نیتروژن است که چرخه نیتروژن را تکمیل می‌کند. بطور کلی فرایند‌های درگیر در چرخه



نیترژن شامل تثبیت، معدنی شدن، نیترات‌زایی، ادغام، اکسیداسیون بی‌هوازی آمونیوم (آناموکس)^۶ و نیترات‌زدایی است. گاز نیترژن عضو انتهایی بخش احیایی و یون نیترات عضو انتهایی بخش اکسیداسیون در چرخه نیترژن است.

نیترات یک گونه محیط اکسیدان (Rivett et al., 2008)، محلول و پایستار (Bhatnagar and Sillanpää, 2011)، بی‌رنگ، بی‌بو و بی‌مزه (Brindha et al., 2017) غیر قابل جذب توسط ذرات رسی آبخوان (Kenny, 1989)، و متحرک بوده و به آسانی فروشویی شده و وارد آب‌های زیرزمینی می‌شود. نیترات به عنوان یک یون نابرجای ناشی از فعالیت‌های انسانی، یک آلاینده و معضل اساسی در رابطه با آب‌های زیرزمینی در سطح جهان می‌باشد. آب‌های زیرزمینی حاوی نیترات ممکن است به درون آب‌های سطحی تخلیه شده و سبب یوتریفیکاسیون (تغذیه‌گرایی)^۷ می‌شود. یوتریفیکاسیون باعث رشد جلبک‌ها و گیاهان و تحمیل شرایط فقدان اکسیژن و در نهایت تخریب اکوسیستم‌های آبی منابع آب و تأثیر منفی بر حوزه‌های اجتماعی و اقتصادی مرتبط می‌شود (Voss et al., 2011; Price et al., 2015; Romannelli et al., 2020). نیترات موجود در آبخوان، در حضور مقادیر کافی کربن آلی اکسید شونده و با وجود pH و دمای مناسب، طی فرایند نیترات‌زدایی از آب خارج می‌شود (Hiscock et al., 1991). نیترات‌زدایی حاصل تنفس میکروبی^۸ در شرایط بی‌هوازی و فرآیند اصلی حذف نیترات از اکوسیستم است که باعث بازگردانی نیترژن فعال به صورت گازهای N_2O و N_2 در اقیانوس‌ها، اکوسیستم‌های آبی و اکوسیستم‌های خشکی به جو می‌شود (Martinez-Espinosa et al., 2021). باکتری‌های نیترات‌زدا از نیترات موجود در خاک برای انجام تنفس استفاده می‌کنند و در نتیجه گاز نیترژن تولید می‌کنند که بی‌اثر است و برای گیاهان در دسترس نیست (Graf et al., 2011).

در حال حاضر ارتباط بین حضور نیترات در آب آشامیدنی و چندین بیماری اثبات شده است. Ward و همکاران (2018) طی تحقیقات بالینی خود به شواهد قوی برای ارتباط بین مصرف نیترات آب آشامیدنی و عوارض نامطلوب سلامتی (علاوه بر سندروم کودک آبی^۹) مربوط به سرطان روده، بیماری تیروئید و نقص لوله عصبی دست یافتند. مطالعات موسسه ملی سرطان آمریکا نشان داده است که خطر ابتلا به سرطان روده بزرگ، کلیه و معده در افرادی که آب دارای نیترات بیشتر و گوشت بیشتری مصرف می‌کنند در مقایسه با کسانی که مقادیر کمتری از این دو مصرف می‌کنند، افزایش یافته است (NIH, 2024).

دفع فاضلاب انسانی و خانگی در نواحی بدون سیستم دفع فاضلاب، اغلب از طریق چاه‌های جذبی و مخازن فاضلاب صورت می‌گیرد. چاه‌های جذبی و سیستم‌های مخزن فاضلاب در مناطق پرجمعیت می‌توانند منشأهای نقطه‌ای و موضعی عمده‌ای برای نیترات باشند (Mayer et al., 2002). لجن‌ها و پساب‌های فاضلاب عمدتاً دارای مقداری زیادی آمونیوم بوده و میزان کمی نیترات دارند. ولی هنگامی که اکسید می‌شوند، باکتری‌ها آمونیوم را به نیترات تبدیل می‌کنند و غلظت نیترات به شدت افزایش پیدا می‌کند (Ye et al., 2021). زنده‌باد و همکاران (Zendehbad et al., 2019) ورود مستقیم نیترات از کودهای معدنی و فاضلاب و ورود نیترات حاصل از نیترونیفیکاسیون کودهای آمونیوم دار، معدنی‌سازی آلی خاک و فاضلاب و هیدرولیز اوره فضولات جانوری را مهمترین منابع نیترات در آب زیرزمینی در آبخوان‌های شهری می‌داند. مطالعات مختلف تایید کرده‌اند که منشأ اصلی نیترات در آب‌های زیرزمینی شامل منشأهای مرتبط با انسان و منشأهای طبیعی می‌شوند. تجزیه بقایای گیاهی و



جانوری (Rivett et al., 2008)، کودهای کشاورزی (دامی و شیمیایی)، پساب‌های صنعتی، فاضلاب شهری، سیستم‌های سپتیک، نیتروژن آلی خاک طبیعی، و بارش نیتروژن اتمسفری (Wie et al., 2024; Wang et al., 2021; Gibrilla, 2020; Chen et al., 2014) از مهمترین منشاهای نیترات می‌باشند.

گزارشات زیادی از آلودگی آب‌های زیرزمینی به نیترات در جهان از جمله در منطقه مدیترانه (Heaton et al., 2012; Re et al., 2017)، منطقه خود مختار باسک اسپانیا (Perez et al., 2003)، لبنان (Darwish et al., 2011)، تسوکوبای ژاپن (Gallardo et al., 2005)، قروه (کردستان) ایران (Rahmati et al., 2015)، ایالت Kerala هند (Aju et al., 2024)، چین (Zhou et al., 2024)، و بنگلادش (Alam et al., 2024) گزارش شده است که عمدتاً ناشی از مصرف کودهای کشاورزی است. ۲۳۴۸ بررسی منطقه‌ای از چین از سال ۱۹۹۰ تا سال ۲۰۲۰ نشان می‌دهد که مقادیر میانگین نیترات تقریباً دو برابر شده است (Zhou et al., 2024). یون‌های نیترات یکی از رایج‌ترین آلاینده‌ها در آب‌های زیرزمینی آبخوان آبرفتی زاگرب هستند که ذخایر استراتژیک آب‌های زیرزمینی جمهوری کرواسی را در خود جای داده و آب آشامیدنی یک میلیون نفر از ساکنان پایتخت را تأمین می‌کند (Buškulić et al., 2025). در یک تجزیه و تحلیل جامع از تحقیقات انجام شده از سال ۲۰۱۰ تا ۲۰۲۳، در مراکش، به ویژه در منطقه غرب، آن مشخص شد که شیوه‌های کشاورزی و سیستم‌های آبیاری نامناسب عوامل اصلی در آلودگی آب زیرزمینی به نیترات هستند (Sanad et al., 2024).

تعیین منشأ نیترات در آب زیرزمینی عموماً با روش‌های آماری (Masetti et al., 2008. Mattern et al., 2012)، شبکه عصبی مصنوعی (Gao et al., 2024)، ایزوتوپ‌های پایدار نیترات (Harris et al., 2022; Zaryab et al., 2024; Wu et al., 2025; Ning, 2025)، و مدل‌های انتقال جرم (Nassery et al., 2015) صورت می‌گیرد. استفاده از روش یون مرجع (RIM) یک روش ساده، سریع و کم هزینه در تعیین اولیه منشأ نیترات در آب‌های زیرزمینی است. این روش بر مبنای رابطه مولی بین مقادیر کلرید (Cl^-) و نیترات (NO_3^-) در آب زیرزمینی می‌باشد. منشأ کلرید در آب‌های زیرزمینی ناشی از کودهای شیمیایی، فاضلاب صنعتی و مواد معدنی است (Hu et al., 2020). کلرید یک آنیون پایستار است که عموماً از نظر فیزیکی، شیمیایی یا بیولوژیکی با محیط اطراف واکنش نشان نمی‌دهد (Yue et al., 2013). منابع اصلی کلر در آب زیرزمینی فعالیت‌های کشاورزی، فاضلاب صنعتی و پساب خانگی است که باعث می‌شود این یون شاخصی ایده‌آل برای شناسایی منابع آلودگی در آب‌ها باشد (Kim et al., 2021). رابطه بین نسبت مولی NO_3^-/Cl^- ($n(NO_3^-)/n(Cl^-)$) و غلظت مولی Cl^- ($n(Cl^-)$)، به طور گسترده برای شناسایی منابع NO_3^- در آب‌های سطحی استفاده می‌شود (Guo et al., 2020)، که روش یون مرجع (RIM) نامیده می‌شود، اما هنوز در آب‌های زیرزمینی به طور گسترده‌ای استفاده نشده است.

در شماری از منابع، ارتباط نزدیک بین غلظت نیترات و غلظت کلرید مربوط به نفوذ از فاضلاب ذکر شده است. بر این اساس فرآیندهای نیترات‌زدایی زمانی رخ می‌دهند که نسبت NO_3^-/Cl^- کاهش یابد (Rezaei et al., 2017. Vystavna et al., 2017). Su و همکاران (2020) گزارش دادند که نسبت بالای NO_3^-/Cl^- ممکن است نشان دهنده آلودگی ناشی از کودهای شیمیایی و آب باران باشد، در حالی که نسبت‌های پایین مربوط به



آلودگی ناشی از کود حیوانی است. علاوه بر این، نسبت‌های مولی بالای $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ و غلظت‌های بالای Cl^- در آب‌های زیرزمینی مشاهده می‌شود، به آلودگی فاضلاب خانگی نسبت داده می‌شوند (Su et al, 2020). بنابراین، مناطق ورودی فاضلاب را می‌توان از سایر ورودی‌های کشاورزی با غلظت‌های Cl^- و NO_3^- متمایز کرد (Abascal et, 2022).

دشت ایذه، با جمعیتی بالغ بر ۲۰۰ هزار نفر، یک منطقه مهم در شمال شرق خوزستان است که تامین آب شرب پایدار برای آن از اهمیت خاصی برخوردار است. به دلیل قرار گیری شهر و روستاهای ایذه بر روی آبخوان آبرفتی و سیستم دفع چاهک‌های فاضلاب، کشاورزی گسترده و عمق کم آب زیرزمینی غلظت نیترات آب‌های زیرزمینی در چاه‌های منطقه بالاتر از حد استاندارد شرب است، که می‌تواند منجر به خطرات بالقوه برای ایمنی آب و سلامت انسان شود. با این حال، تاکنون مطالعه‌ای در مورد منشأ نیترات در آبخوان ایذه انجام نشده است و تنها از طریق مدل انتقال آلودگی (Alijani, 2002) شبیه‌سازی انتقال نیترات در آبخوان انجام قرار شده است. هدف اصلی این مقاله، بررسی هیدروژئوشیمی آبخوان و تعیین وسعت اثرات انسانی بر ترکیب آن و در نهایت بررسی کارایی مدل RIM در شناسایی منابع اصلی آلودگی نیترات آب‌های زیرزمینی و برآورد سهم نسبی هر کدام از منابع در افزایش نیترات در چاه‌های منتخب نمونه برداری شده به عنوان معرف آبخوان، می‌باشد. با توجه به هزینه بر بودن و پیچیدگی استفاده از مدل‌های ایزوتوپی پایدار، این روش می‌تواند اطلاعات مفیدی را درباره منشأ نیترات در آبخوان در اختیار کارشناسان و مدیران قرار می‌دهد تا بتوانند ورود نیترات به آب‌های زیرزمینی را در مناطق مختلف کاهش دهند.

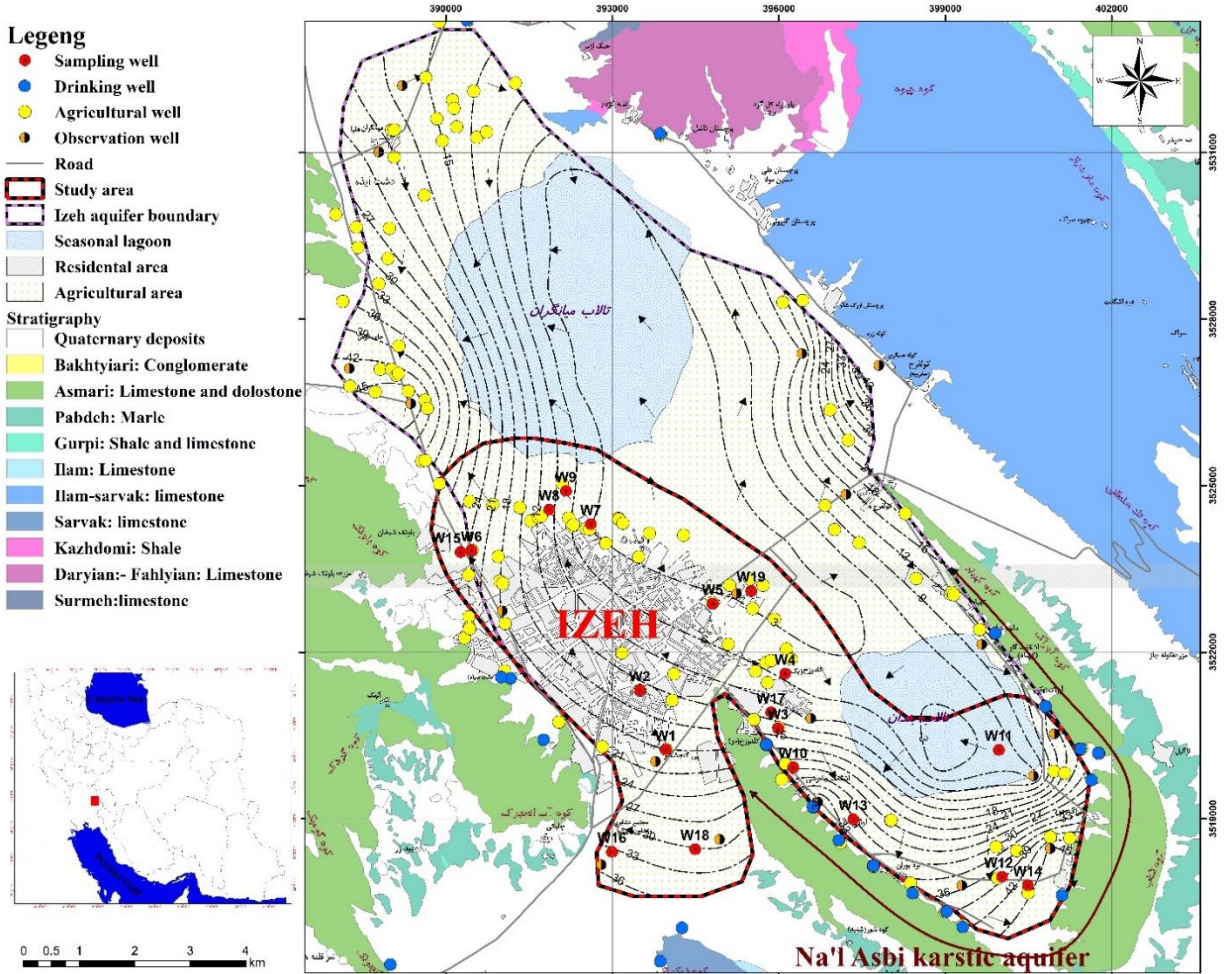
۲- روش تحقیق

۲-۱- زمین شناسی و هیدروژئولوژی

این پژوهش در بخشی از آبخوان ایذه، واقع در جنوب غرب ایران (شمال شرق خوزستان) انجام شده است. آبخوان ایذه با مساحت ۱۱۰ کیلومترمربع، بین مختصات جغرافیایی $49^{\circ} 50'$ تا $49^{\circ} 55'$ شرقی و $31^{\circ} 47'$ تا $31^{\circ} 52'$ شمالی قرار دارد. آب و هوای ایذه معتدل و نیمه‌مرطوب است و میانگین بارش سالانه آن در یک دوره ۴۰ ساله (۱۳۶۲ تا ۱۴۰۳) حدود ۵۹۹ میلی‌متر بوده است. در سال آبی ۱۴۰۳-۱۴۰۲، میزان بارش به ۶۱۱ میلی‌متر رسید. توزیع فصلی بارندگی به صورت ۵۰ درصد در زمستان، ۳۲ درصد در پاییز، ۱۷ درصد در بهار و حدود ۱ درصد در تابستان است. دشت ایذه دارای دو تالاب میانگرن (در شمال) و بندان (در جنوب شرق) است. به دلیل خشکسالی‌های پی در پی و برداشت بی‌رویه از منابع آب زیرزمینی، تالاب بندان کاملاً خشک شده و تالاب میانگرن تنها در سال‌های پرباران و فصل‌های مرطوب آب دارد. از دیدگاه زمین‌شناسی، این ناحیه بخشی از زاگرس چین‌خورده (زاگرس خارجی) محسوب می‌شود. قدیمی‌ترین سنگ‌های منطقه، آهک‌های خاکستری سازند داریان-فهلپیان هستند که متعلق به دوره کرتاسه زیرین می‌باشند. بر روی این سازند، لایه‌های دیگری مانند سازندهای ایلام-سروک، گورپی، پابده، آسماری، گچساران و رسوبات آبرفتی دوران جدید قرار گرفته‌اند. دشت ایذه یک پولیه کارستی در داخل یک ناودیس بسته با امتداد شمال غربی-جنوب شرقی است که از غرب و جنوب با کربنات‌های آسماری، از شرق با کربنات‌های ایلام-سروک و از شمال با مجموعه از کربنات‌های آسماری، ایلام-سروک و داریان-فهلپیان احاطه شده است. رسوبات آبرفتی آبخوان ایذه عمدتاً شامل مواد درشت‌دانه در حاشیه دشت است که به تدریج به سمت مرکز دشت



و تالاب‌ها به رس و سیلت تبدیل می‌شود. عمق این رسوبات از ۳۰ متر در حاشیه‌های دشت تا بیش از ۱۵۰ متر در بخش‌های شمالی متغیر است. در کل آبخوان آبرفتی ایذه ۹۳ حلقه چاه بهره برداری کشاورزی و صنعتی با عمق ۵ تا ۱۳۰ متر (متوسط عمق ۴۹ متر) وجود دارد که سالانه از آنها حدود ۱۶/۴۲ میلیون متر مکعب آب برداشت می‌شود. آب شرب شهر ایذه از ۲۰ حلقه چاه آهکی در حاشیه دشت تامین می‌شود. در آبخوان کارستی نعل اسبی در جنوب آبخوان آبرفتی ایذه ۱۳ حلقه شرب آبفا با عمق ۱۱۰ تا ۲۵۰ متر (متوسط عمق ۱۷۵ متر) وجود دارد که حجم برداشت سالانه از آنها ۹/۹۲ میلیون متر مکعب است. بر اساس نقشه هم تراز آب زیرزمینی دشت ایذه در تیر ۱۴۰۳ (شکل ۱)، جهت جریان آب زیرزمینی در دشت ایذه با توجه به ماهیت دشت، وجود سازندهای آهکی در اطراف دشت، و بهره‌برداری زیاد از آبخوان کارستی سازند آسماری در ناودیس نعل اسبی (در جنوب آبخوان) پیچیده است. تراز آب زیرزمینی از حدود ۸۴۹ متر در مناطق تغذیه‌ای حواشی جنوبی و غربی دشت تا کمتر از ۷۸۵ متر در منطقه تخلیه ای شرقی دشت تغییر می‌نماید. دو رژیم جریان کلی در آبخوان ایذه وجود دارد. اول، جهت عمومی جریان از جنوب غربی و غرب شهر ایذه به سمت تالاب میانگران در شمال و غرب دشت است. دوم، در جنوب شرق دشت جریان آب زیرزمینی که در دهه ۷۰ از آهک آسماری به سمت تالاب بندان بوده است، در حال حاضر به دلیل برداشت از ۱۳ حلقه چاه آب آهکی جهت تامین آب شرب شهر ایذه حفر شده در ناودیس نعل اسبی معکوس شده و جریان از تالاب به سمت آبخوان آهکی آسماری عوض شده است. از دیگر شواهد ورود آب آبخوان آبرفتی به آبخوان کارستی نعل اسبی، عدم تخلیه آب آبخوان شهری به سمت بخش‌های شمالی و تالاب میانگران در اثر ریزدانه شدن آبخوان و عملکرد شبیه سد هیدرولیکی آن، در برابر جریان آب زیرزمینی است. این ساختار آبرفت باعث حرکت اجباری آب به سمت آبخوان نعل اسبی می‌شود و نتیجه آن ممانعت از بالا آمدگی آب در منطقه شهری علی‌رغم عمق کم آب زیرزمینی است. پیش از این، نتایج مدلسازی آبخوان ایذه در دهه ۸۰، این تغییر رژیم هیدرولیکی را اثبات کرده و مشخص شده که آب آبرفت از بخش درشت دانه آبخوان تا جنوب شرقی جریان یافته و وارد آبخوان نعل اسبی می‌شود (Alijani, 2002). بخش مطالعاتی این پژوهش به مساحت ۵۰ کیلومتر مربع در جنوب آبخوان ایذه، جایی که برهمکنش آب آبخوان شهری، زمین‌های کشاورزی، آب‌های کارستی و تالاب بندان روی می‌دهد (شکل ۱).



شکل ۱- موقعیت محدوده مورد مطالعه، تراز آب زیرزمینی آبخوان ایذه در تیر ۱۴۰۳ و کاربری اراضی
Fig. 1- Location of the study area, Izeh groundwater depth in July 2024 and land use

۲-۲- جمع آوری داده و روش شناسی

به منظور شناسایی و تعیین سهم منشاهای نیترات آبخوان ایذه، علاوه بر جمع آوری داده های مربوط به بارش و سطح آب چاه های مشاهده ای در دوره مطالعه، داده های مربوط به عمق، آبدهی، تخلیه سالانه و موقعیت جغرافیایی چاه های بهره برداری نیز جمع آوری گردید. سپس با توجه به وضعیت عمومی چاه های بهره برداری، ۱۹ حلقه چاه آب برای نمونه برداری در دو دوره خشک (آبان ۱۴۰۲) و مرطوب (اردیبهشت ۱۴۰۳) انتخاب شد. توزیع مکانی چاه های بهره برداری به صورتی بود که بتواند ترکیب هیدروشیمی آب تغذیه ای ورودی، آب زیر شهر ایذه، آب مناطق تحت کشت، ترکیب آب ورودی به کارست جنوب آبخوان ایذه و مسیر تغییرات تا تالاب بندان را پوشش دهد. آنالیز نمونه های آب شامل کاتیون های کلسیم، منیزیم، سدیم، پتاسیم، و آمونیوم و آنیون های بی کربنات، سولفات، کلرید، نیترات، و نیتريت بوده که در آزمایشگاه سازمان آب و برق خوزستان و آزمایشگاه البرز آزما تحت پروتکل های استاندارد ملی انجام گرفت. پارامترهای آماری نتایج سنجش نمونه های آب برای هر دو فصل در جدول ۱ و ۲ ارائه شده است. مبنای روش انجام کار در این مقاله بر بررسی هیدروشیمی، تحلیل های آماری و در استفاده از روش یون مرجع برای تعیین



منابع نیترات است. هیدروشیمی آبخوان در دو بخش متاثر از شرایط طبیعی و متاثر از فعالیت های انسانی و با استفاده از نمودارهای چند متغیره و نسبت های یونی بررسی شد. هیدروشیمی عمومی آبخوان با استفاده از نمودار پایپر، نمودار های چند متغیره تبادل یونی، سختی و شوری تبیین گردید. در ادامه با استفاده از نمودارهای چند متغیره نیترات با سایر پارامترهای هیدروشیمیایی، تغییرات مکانی نیترات و کلرید و تاثیرات انسانی بر هیدروشیمی آبخوان بررسی شد. در تحلیل های آماری ضرایب همبستگی، تحلیل عاملی^{۱۱} و تحلیل خوشه ای سلسله مراتبی^{۱۲} برای نمونه های هر دو دوره استفاده شد. به سبب ماهیت پیوسته و کمی نمونه ها، همبستگی پیرسون بین نمونه ها محاسبه گردید.

Table 1-Results of water analysis of selected wells in the dry season (November 2023)

جدول ۱- نتایج آنالیز آب چاه های منتخب در فصل خشک (آبان ۱۴۰۲)

unit	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na+	K+	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	TDS	EC μmoh/cm	pH
W1	64.12	42.53	11.49	1.955	250.2	19.21	17.73	0.050	53.00	0.050	290	470	7.6
W2	89.98	58.94	22.07	1.173	437.5	36.02	47.86	0.164	102.50	0.050	598	986	8.17
W3	61.72	27.71	1.379	0.782	295.9	2.882	5.672	0.050	36.69	0.050	305	508	7.3
W4	65.93	21.39	3.448	0.782	254.4	16.33	13.12	0.087	29.73	0.050	305	486	8.26
W5	53.9	23.09	34.94	1.173	276.4	21.13	28.36	0.082	22.33	0.050	337	558	7.46
W6	77.55	43.51	3.678	0.782	372.8	15.85	19.85	0.101	33.77	0.050	416	692	7.53
W7	76.15	35.24	18.39	1.955	402.7	30.26	18.08	0.050	28.00	0.050	469	712	7.2
W8	186.8	86.04	17.7	2.737	531.5	25.46	195.7	0.166	115.33	0.050	955	1550	6.99
W9	80.96	43.26	8.276	1.173	397.2	15.37	7.445	0.086	68.58	0.050	465	742	7.63
W10	66.13	109.4	34.48	3.91	555.3	158.5	70.91	0.050	41.50	0.050	870	1230	7.2
W11	88.17	48	11.95	1.173	378.3	76.85	37.58	0.392	67.89	0.026	513	803	7.11
W12	116.2	49.22	33.11	1.173	441.2	113.4	59.56	0.213	85.33	0.162	682	1067	7.09
W13	164.3	85.07	26.44	2.346	524.1	105.7	196.4	0.189	109.64	0.012	968	1513	6.73
W14	60.12	57.72	160.9	2.346	303.9	145.1	239	0.366	32.43	0.038	951	1486	7.57
W15	80.16	66.84	30.35	1.173	435.7	93.18	61.33	0.138	47.77	0.018	634	992	7.19
W16	73.14	46.18	9.886	1.173	383.8	34.58	30.84	0.330	33.90	0.136	446	698	7.13
W17	136.3	80.21	52.42	1.173	538.8	163.3	85.09	0.421	21.67	0.196	875	1468	7.35
W18	76.15	79.6	27.59	1.173	478.4	96.54	59.56	0.226	40.67	0.132	687	1074	7.34
W19	108.2	67.45	66.44	1.173	584.5	52.84	138.3	0.252	2.50	0.166	794	1242	7.08
Max	186.8	109.4	160.9	3.9	584.5	163.3	239.0	0.421	115.3	0.196	968.0	1550.0	8.3
Min	53.9	21.4	1.4	0.8	250.2	2.9	5.7	0.050	2.5	0.012	290.0	470.0	6.7
Avg	90.8	56.4	30.3	1.5	412.8	64.3	70.1	0.180	51.2	0.073	608.4	961.9	7.4
SD	36.4	23.8	35.9	0.8	104.9	53.0	70.5	0.123	31.9	0.055	238.6	370.6	0.4
CV%	40.1	42.3	118.5	52.4	25.4	82.4	100.6	68.34	62.4	75.51	39.2	38.5	5.1



Table 2- Results of water analysis of selected wells in the wet season (May 2024)

جدول ۱- نتایج آنالیز آب چاه های منتخب در فصل مرطوب (اردیبهشت ۱۴۰۳)

unit	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na+	K+	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	TDS	EC μmoh/cm	pH
W1	48.09	20.66	20.69	3.91	225.8	14.41	21.27	0.050	15.15	0.050	281	466	7.7
W2	66.13	37.67	25.29	3.91	341.7	28.82	7.091	0.050	66.04	0.050	454	686	7.4
W3	52.1	21.87	2.299	0	244.1	4.803	7.091	0.050	29.84	0.050	277	460	7.2
W4	46.09	17.01	2.299	0	213.6	9.606	3.545	0.050	8.04	0.050	247	374	7.4
W5	40.08	15.8	34.48	0	256.3	14.41	3.545	0.050	16.2	0.050	312	471	7.3
W6	76.15	42.53	11.49	0	390.5	14.41	21.27	0.050	33.5	0.050	416	693	7.3
W7	72.14	32.81	13.79	3.91	372.2	14.41	10.64	0.050	35.45	0.050	442	705	7.2
W8	132.3	76.56	18.39	0	524.7	14.41	159.5	0.200	88.6	0.050	948	1537	7.1
W9	96.19	40.1	16.09	0	439.3	14.41	10.64	0.050	57.66	0.050	497	793	7.6
W10	72.14	121.5	32.19	7.82	536.9	187.3	67.36	0.092	61.82	0.050	939	1410	7.2
W11	90.18	17.01	6.897	0.391	274.6	57.64	14.18	0.219	35.74	0.034	487	613	6.9
W12	104.2	32.81	25.29	0.391	256.3	110.5	70.91	0.120	122.2	0.072	592	886	6.8
W13	126.2	60.76	20.69	1.955	292.9	124.9	187.9	0.562	122.4	0.018	924	1242	6.7
W14	32.06	34.03	121.8	0.782	73.22	86.46	237.5	0.785	206.7	0.028	682	992	7.4
W15	88.17	59.55	34.48	0.782	390.5	105.7	60.27	0.924	114.5	0.058	751	1086	7
W16	62.12	34.03	11.49	0.391	360	14.41	31.91	0.412	43.57	0.078	423	623	7.2
W17	98.19	54.69	41.38	0.391	451.5	28.82	85.09	0.682	36.17	0.368	742	1074	7.1
W18	46.09	58.33	22.99	0.391	274.6	100.9	56.72	0.535	39.64	0.258	557	803	6.8
W19	98.19	43.75	48.28	0.391	262.4	100.9	148.9	0.125	24.79	0.026	793	1067	6.9
Max	132.3	121.5	121.8	7.8	536.9	187.3	237.5	0.924	206.7	0.368	948.0	1537.0	7.7
Min	32.1	15.8	2.3	0.0	73.2	4.8	3.5	0.050	8.0	0.018	247.0	374.0	6.7
Avg	76.1	43.2	26.9	1.3	325.3	55.1	63.4	0.266	60.9	0.076	566.5	841.1	7.2
SD	28.8	25.5	26.2	2.1	114.9	53.1	70.3	0.289	50.0	0.087	230.6	330.6	0.3
CV%	37.8	58.9	97.6	156.6	35.3	96.3	110.8	108.76	82.1	114.45	40.7	39.3	3.8

از تحلیل عاملی به روش تحلیل مولفه اصلی برای کاهش ابعاد مجموعه داده‌های هیدروشیمیایی حاوی متغیرهای به هم وابسته و با حفظ تغییرات موجود در داده استفاده می‌شود (Li, 2020). تحلیل عاملی ارتباط بین واریانس - کواریانس تعدادی از متغیرهای کمی مشاهداتی است که بر حسب چند کمیت اصلی تصادفی اما غیر مشاهده ای که عامل نامیده می‌شود بیان می‌شود (Nowroozi Qushblagh & Asghari Moghadam, 2019). همبستگی هر متغیر با هر عامل بار عاملی نامیده می‌شود و عامل‌ها سازوکارهای موثر بر روی ترکیب آب زیرزمینی را نشان می‌دهند (Ho, 2001). پیش از انجام تحلیل عاملی، مقدار شاخص کفایت نمونه‌برداری کایزر- می‌یر- اولکین (KMO) ^{۱۳} و تست بارتلت ^{۱۴} انجام شد. نتایج نشان داد که در هر دو دوره $KMO > 0.6$ و $sig < 0.05$ است از این رو کفایت نمونه‌ها برای انجام تحلیل عاملی تایید شد. در این مطالعه تحلیل عاملی برای پارامترهای هدایت الکتریکی، اسیدیته و یون‌های نیترات، نیتريت، آمونیوم، کلسیم، منیزیم، سدیم، بی‌کربنات، سولفات و کلرید استفاده شد. ماتریس همبستگی بر اساس همبستگی پیرسون تشکیل و عامل‌ها استخراج شدند. به منظور ساده سازی ساختار عاملی و تفسیر پذیر کردن آن از روش متعامد ^{۱۵} برای چرخش عامل‌ها استفاده شد. در تحلیل خوشه‌ای سلسله مراتبی به منظور ادغام خوشه‌ها از روش وارد ^{۱۶} استفاده شد. روش وارد سبب حداقل شدن واریانس شده و باعث کمترین افزایش در مجموع مربعات خطا ^{۱۷} می‌شود (Davis, 2020). همچنین به منظور اندازه گیری تفاوت بین گروه‌ها از روش مربع فاصله اقلیدسی به دلیل سازگاری بیشتر با معیارهای واریانس محور مثل واردو تاکید بر تفاوت‌های بزرگ بین مقادیر (Everitt et al, 2011). در نهایت با استفاده از روش یون مرجع، منابع نیترات در محدوده آبخوان مطالعاتی تعیین گردید. بر اساس روش یون مرجع ضرایب همبستگی بین یون‌های نیترات و کلرید و نسبت مولی NO_3^-/Cl^- محاسبه می‌شود (Ke et al., 2021). در صورت وجود



همبستگی معنادار خوب و قوی، غلظت مولی یونهای Cl^- و NO_3^- طبق روابط زیر در هر دوره در ضریب همبستگی پیرسون بین کلرید و نیترات ضرب می شود. مقادیر به دست آمده جدید بر روی نمودار پراکنش ترسیم شده و جهت تعیین منشا نیترات از آنها استفاده می شود:

$$C_i^j = r_r^j C_i^j \quad (\text{رابطه ۱})$$

که C_i^j غلظت مولار نمونه i ($i=1,2,3,\dots,n$) در دوره j ($j=1,3,5,\dots$) (بر حسب میلی مول بر لیتر)، Cl^- غلظت مولار جدید نمونه i ($i=1,2,3,\dots,n$) در دوره j ($j=1,3,5,\dots$) (بر حسب میلی مول بر لیتر) و r_r^j ضریب همبستگی بین غلظت Cl^- و NO_3^- در دوره j ($j=1,3,5,\dots$) در منطقه r است (et al., 2021). منشا نیترات بر اساس رابطه بین نسبت مولی کلرید به نیترات و غلظت مولی کلرید بر مبنای منابع معتبر در جدول ۲ ارائه شده است. با این حال بر اساس نظر Ke و همکاران (2021)، مقادیر مرجع مشاهداتی احتمالی نیترات می توانند از یک منطقه به منطقه دیگر به دلیل سبک زندگی و شیوه های کشاورزی متفاوت باشند. بنابراین، لازم است آستانه های مولی کلرید و نسبت مولی نیترات به کلرید برای شناسایی منابع بالقوه نیترات در مناطق تحقیقاتی خاص تعیین شود (Ke et al., 2021).

Table 2- Threshold value of $n(Cl^-)$ and $n(NO_3^-)/n(Cl^-)$ used for identifying NO_3^- -source in surface water

NO_3^- -source	Cl^- (mmol L ⁻¹)	NO_3^-/Cl^-	Reference
Chemical Fertilizer (CF)	<0.1	>1	(Jin et al., 2020)
		>1	(Guo et al., 2020)
Manuare & Sewage (M&S)	>3	<0.1	(Jin et al., 2020)
	0.8-2.1	0-0.2	(Li et al., 2017)
	0.24-0.83	0.01-0.38	(Hu et al., 2020)
	2-300	0-0.3	(Guo et al., 2020)

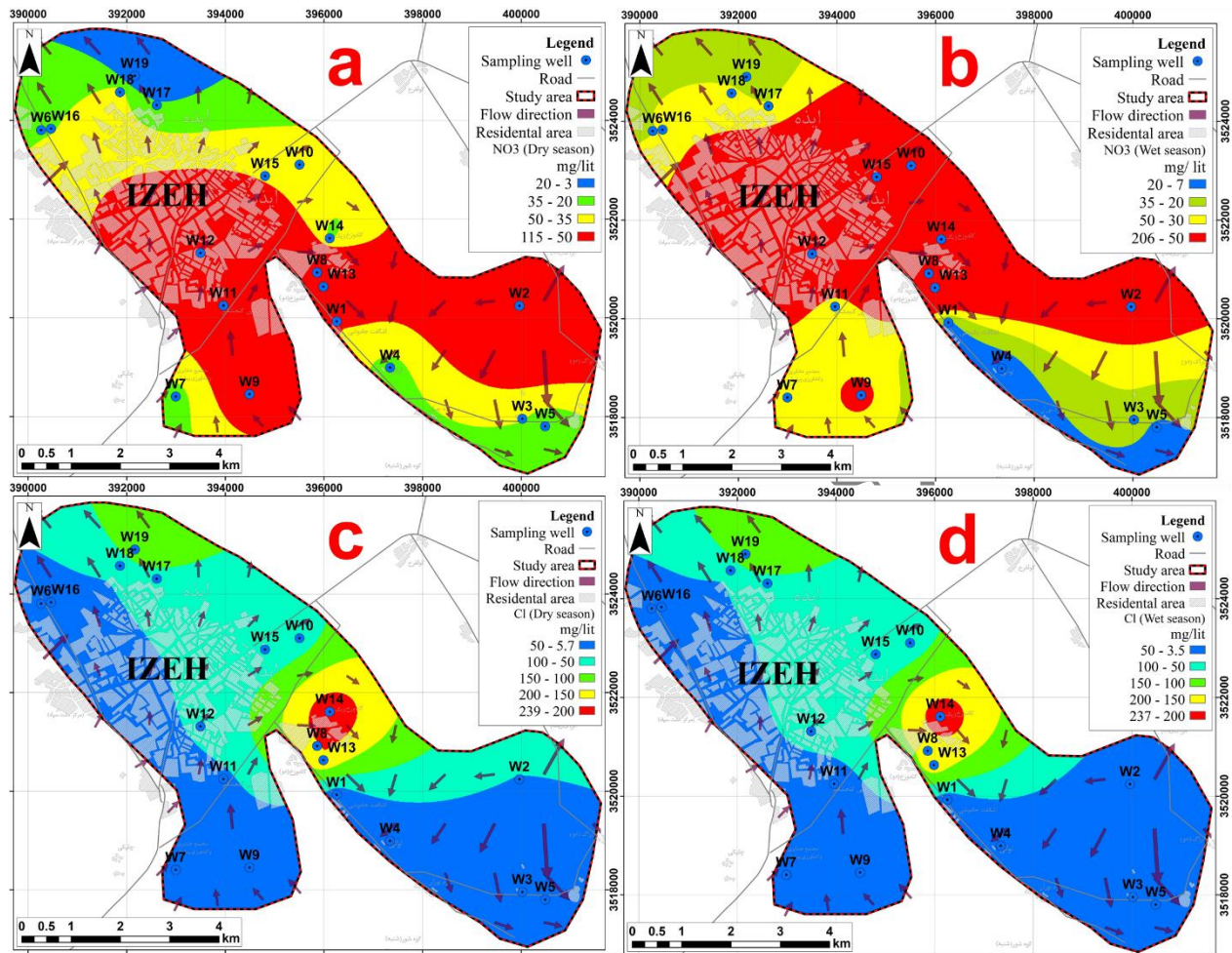
۳- نتایج و بحث

۳-۱- تغییرات مکانی نیترات و کلرید

تغییرات غلظت نیترات در آبخوان ایذه در فصل خشک بین ۲ تا ۱۵۵ با میانگین ۲۵۱ میلی گرم بر لیتر و در فصل مرطوب بین ۸ تا ۲۰۶۸ با میانگین ۶۰ میلی گرم بر لیتر است. ارزیابی آلودگی نیترات در آب های زیرزمینی با شاخص ها و استانداردهای مختلفی ارزیابی می شود. بر اساس استاندارد سازمان جهانی بهداشت ۵۰ میلی گرم بر لیتر (WHO, 2011)، بر اساس استاندارد آب آشامیدنی ایران ۵۰ میلی گرم بر لیتر (ISIRI, 1997)، بر اساس استاندارد آژانس حفاظت از محیط زیست آمریکا ۱۰ میلی گرم بر لیتر بر حسب نیتروژن (تقریباً معادل ۵۰ میلی گرم بر لیتر نیترات) (Ward et al, 2018) و بر اساس استاندارد سازمان خوار و بار جهانی ۲۲ میلی گرم بر لیتر برای مصارف کشاورزی (Misstear et al, 2017) است. بررسی تغییرات مکانی نیترات نشان دهنده یک هاله آلوده با غلظت بیش از ۵۰ میلی گرم در لیتر ($0.8/1$ میلی مولار) در نیمی از آبخوان مورد بررسی است. این هاله آلوده در فصل خشک حدود ۲۴ کیلومتر مربع (۴۸ درصد مساحت منطقه مورد مطالعه) است که در فصل مرطوب به ۲۷ کیلومتر مربع (۵۸ درصد منطقه) افزایش می یابد. علاوه بر افزایش مساحت هاله آلوده، شدت آلودگی نیز در فصل مرطوب نسبت به فصل خشک افزایش یافته (میانگین وزنی از ۵۱ میلی گرم بر لیتر به ۶۲ میلی گرم) و دامنه آلودگی نیتراته آبخوان نیز گسترده تر شده است. هاله آلوده نیتراته از نظر مکانی در فصل مرطوب، در جهت شمال و به سمت شهر ایذه جابجا شده است. این بدان معنی است که در نبود تغذیه از بارش، آلودگی عمدتاً تمایل به



حرکت به سمت جنوب و آبخوان کارستی نعل اسبی دارد ولی در فصل مرطوب، تغذیه از بارش با فاضلاب نشتی شهری ترکیب و شار نیترات به آبخوان در جهات شرقی و شمالی نیز افزایش یافته است (شکل ۲- a, b).



شکل ۲- تغییرات مکانی مولی نسبت مولی $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ و غلظت مولار NO_3^- و Cl^- در فصل خشک (a, c, g) و فصل مرطوب (b, d, s)

Fig. 2- Spatial variations of molar concentration of Cl^- and NO_3^- and $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ molar ratio in the dry season (a, c, g) and wet season (b, d, s).

تغییرات غلظت کلرید در فصل خشک بین ۶ تا ۲۳۹۵ با میانگین $70/12$ میلی گرم بر لیتر و در فصل مرطوب ۴ تا ۲۳۷ با میانگین $63/4$ میلی گرم بر لیتر است. معمولاً غلظت کلرید در آب‌های زیرزمینی شیرین کمتر از ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر ($5/7$ میلی مولار) می‌باشد (ISIRI, 1997). الگوی تغییرات کلرید و شدت تغییرات در هر دو فصل مشابه بوده و مقادیر فراتر از حد کلرید در محدوده چاه‌های W8 و W14 مشاهده می‌شود (شکل ۲- c, d). انتظار می‌رود که در فصل مرطوب، کلریدی که منشأ زمین شناسی دارد، به علت رقیق شدن در اثر تغذیه از بارش و و نیز کاهش زمان ماندگاری آب، به شدت در آب زیرزمینی کاهش یابد؛ اما بر خلاف انتظار میزان کلرید در فصل مرطوب به مقادیر فصل خشک نزدیک بوده و انحراف از معیار در هر دو فصل تقریباً ۵۰ است. از این رو وجود یک منشأ پایدار مثل فاضلاب تأیید می‌شود. وجود مقادیر بالای کلرید در زیر شهر و حاشیه شهر ایده این نکته را تأیید می‌کند.



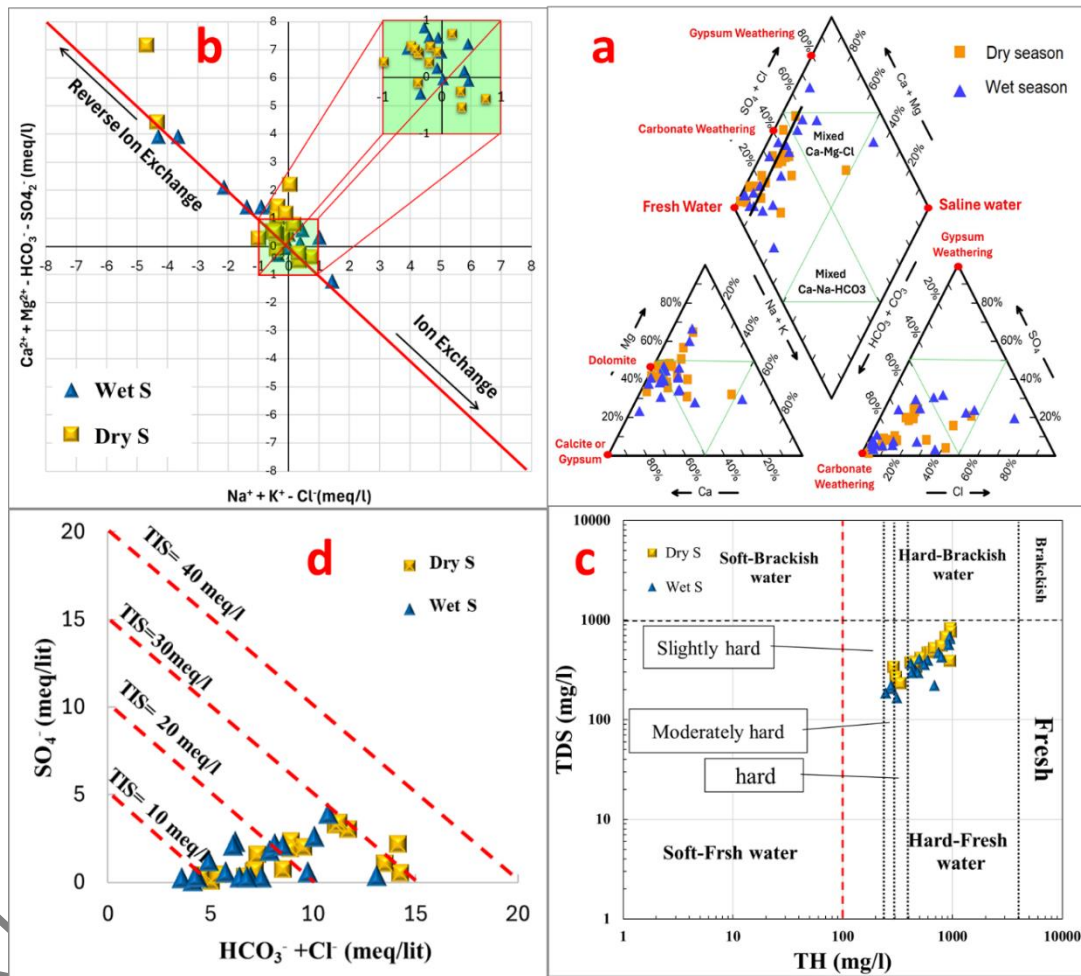
۳-۲- نمودارهای هیدروشیمی

به منظور بررسی تاثیر عوامل طبیعی بر هیدروشیمی آبخوان ایذه، از نمودار پایپر، نمودار سختی، نمودار شوری، نمودارهای چند متغیره، و نمودار تبادل یونی استفاده شد. بر اساس نمودار پایپر (شکل ۳-۳a)، تیپ غالب در نمونه‌های دو دوره بی‌کربناته و رخساره غالب کلسیک تا منیزیک است. این نوع آب نابالغ، بیانگر محیط تغذیه ای و انحلال کربنات‌ها می‌باشد. که با توجه به الگوی جریان و مجاورت آبخوان ایذه با سازند آهکی آسماری توجیه پذیر است. نکته قابل توجه بر روی نمودار لوزی پایپر در شکل ۳-۳a (خط سیاه رنگ)، روند خطی نمونه‌ها در هر دو دوره است که می‌تواند تکامل آب تیپ کربناته به سمت آب‌های سولفات و تا حدی کلروره را نشان دهد. این روند، انعکاسی از لیتولوژی آبرفت آبخوان بوده که وجود موضعی کانی‌های گچی - نمکی حاصل از بقایای سازند گچساران در میان آبرفت‌های حاصل از واحدهای آهکی را بیان می‌کند. بر اساس نمودار تبادل یونی (شکل ۳-۳b)، تجمع اکثر نمونه‌ها حول نقطه مبدا مختصات بوده و از این رو برای اکثر نمونه تبادل یونی رخ نداده و انحلال کلسیت، دولومیت، و تبخیری‌ها به طور سازگار بوده است، بدین معنی که یون‌ها در تعادل با یکدیگر هستند. در فصل خشک در چاه‌های W8 و W13 و در فصل مرطوب علاوه بر این دو چاه، در چاه‌های W14 و W19 تبادل یونی معکوس رخ داده است، که احتمالاً سه چاه W8 و W13 و W14 به علت مجاورت با آبخوان کارستی تحت تاثیر پدیده اختلاط آب قرار گرفته اند. بر اساس نمودار دو متغیره TDS-TH (شکل ۳-۳c)، آب‌های مورد مطالعه از نوع شیرین و سخت می‌باشد. سختی آب به دلیل حضور منیزیم و کلسیم ناشی از انحلال کانی‌های کربناته و ژپس در آبرفت و تغذیه از واحد های کارستی مجاور دشت است. میزان شوری یونی کل^{۱۸} برابر با مجموع یون‌های اصلی است و نسبت به مجموع مواد محلول (TDS) بیان روشن‌تری از شیمی آب دارد. در آب‌های زیرزمینی طبیعی میزان شوری یونی کل بین ۲۰ تا ۸۰ میلی گرم بر لیتر است (Li et al., 2020). نمودار شوری یونی کل در شکل ۳-۳d، بین ۱۰ تا ۳۰ قرار گرفته و نشان می‌دهد که شوری یونی کل کم بوده و آب زیرزمینی احتمالاً در مرحله تکامل انتقالی (محیط گذر از تغذیه به تخلیه) قرار دارد. همچنین توجه به موقعیت نمونه‌ها نسبت به محورهای مختصات یونی، شوری کل عمدتاً ناشی از یون‌های بی‌کربنات و کلرید است. این یافته نتایج حاصل از نمودار پایپر را تایید می‌کند. بر این اساس هیدروشیمی عمومی آبخوان ایذه متأثر از کانی‌های کربناتی در آبرفت و آبخوان‌های کارستی مجاور که دشت ایذه را احاطه کرده، می‌باشد (برهمکنش آب و سنگ). با توجه به الگوی جریان آب زیرزمینی (شکل ۱)، آب آبخوان کارستی با تیپ کربناته از مرز غربی وارد آبخوان ایذه شده و در زیر شهر ایذه با فاضلاب نفوذی اختلاط پیدا کرده و میزان کلرید آن افزایش می‌یابد (به علت تغذیه از فاضلاب شهری). وجود تیپ‌های آب اختلاطی در نمودار پایپر و گرایش نمونه‌های فصل مرطوب در مثلث آنیون‌ها به سمت راس کلرید می‌تواند مبین این موضوع باشد. بنابراین هیدروشیمی آبخوان ایذه متأثر از تغذیه با آب‌های کربناته شیرین با محتوای یونی کم و سختی بالا، انحلال ژپس، اختلاط با فاضلاب نفوذی تیپ کلروره، و در مواردی تبادل یونی معکوس می‌باشد.

به منظور درک اثرات انسانی بر هیدروژئوشیمی آبخوان ایذه و سازوکار موثر بر ترکیب نهایی آب زیرزمینی از نسبت‌های یونی با رویکرد به تاثیر مقادیر نیترات بر ترکیب آب زیرزمینی و تعیین منشا آن استفاده شد. در نمودار چند متغیره NO_3^-/Na^+ در برابر Cl^-/Na^+ ، نمونه‌هایی که در آنها کلرید و سدیم برابر است و یا محتوای کلرید بالایی دارند در راستای محور Cl^-/Na^+ افزایش مقدار نشان می‌دهند. نمونه‌های با مقادیر کم نیترات و کلرید دارای منشا انحلال کربناته بوده و به سمت صفر متمایل می‌شوند. نمونه‌های نیترات بالا و کلرید کم نیز با منشا کودهای کشاورزی مرتبط



هستند. در نمودار نسبت یونی NO_3^-/Na^+ در برابر Cl^-/Na^+ که به نمودار عضو انتهایی نیترات معروف است (شکل ۴-ا)، منشا نیترات در آب زیرزمینی آبخوان ایذه، به سه گروه گرایش دارد. منشا کشاورزی، منشا تبخیر- شهری و منشا اختلاطی. برای تعدادی از نمونه ها که عمدتاً نزدیک خط ۱:۱ بودند فعالیتهای کشاورزی منشا نیترات محسوب می شود (Liu et al., 2021). برای نمونه های داخل مثلث که گرایش به راس تبخیری- شهری دارند، با توجه به کم رنگ بودن نقش واحد های تبخیری در منطقه، عمده منشا نیترات فاضلاب شهری در نظر گرفته شده است. سایر نمونه ها دارای منشا اختلاطی نیترات هستند.



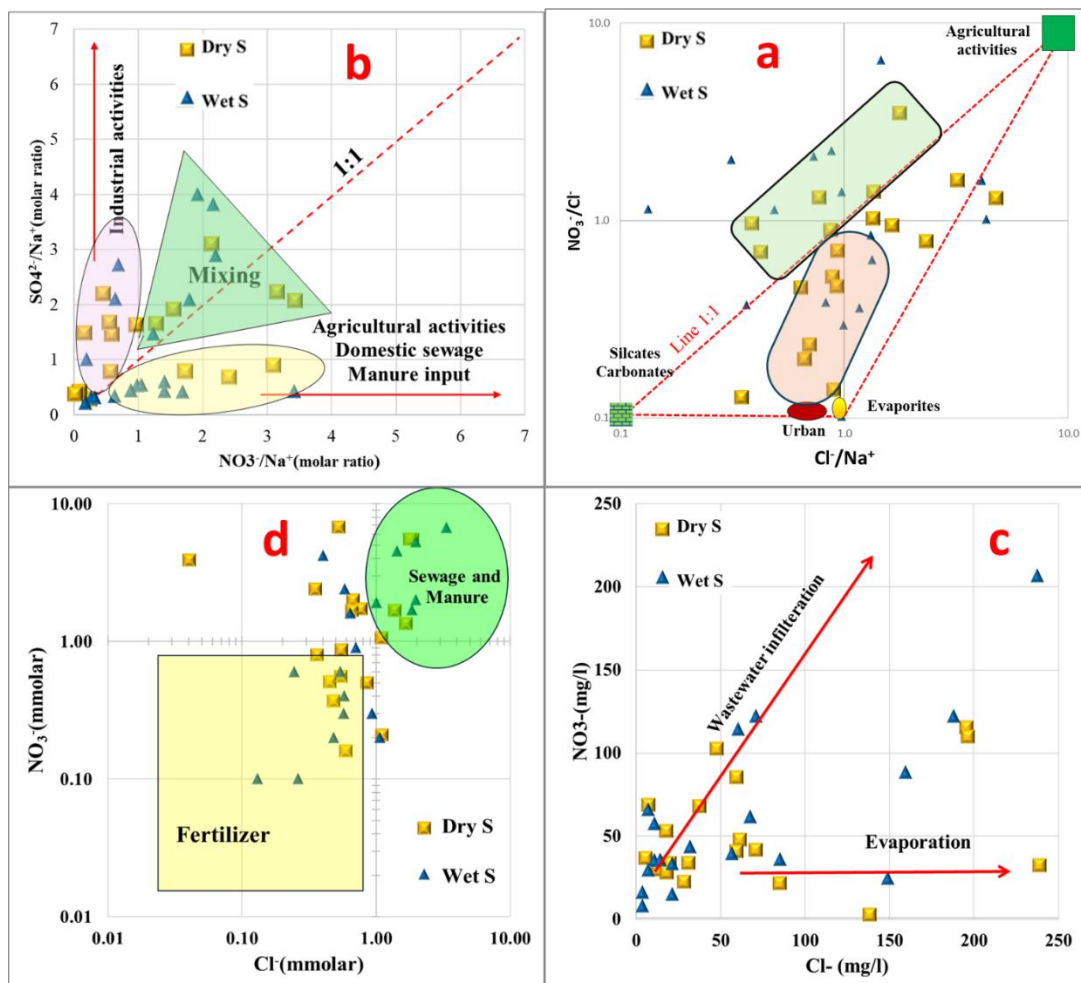
شکل ۳- (a) نمودار پایپر (Piper, 1944)، (b) نمودار تبادل یونی (Jankowski et al, 1998)، (c) نمودار دومتغیره TDS-TH (Liu et al, 2020)، (d) نمودار شوری یونی کل (TIS) (Li et al, 2020)

Fig. 3- a) Piper diagram (Piper, 1944), b) Ion exchange diagram (Jankowski et al, 1998), c) Bivariate TDS-TH diagram (Liu et al, 2020), d) Total Ionic Salinity (TIS) diagram (Li et al, 2020)

سولفات موجود در آب های زیرزمینی از منابع طبیعی (اکسیداسیون پیریت، حل شدن گچ، سولفات خاک، بارش های جوی) و منابع انسانی (فاضلاب شهری، کودهای آلی و شیمیایی، و فاضلاب صنعتی) منشأ می گیرد. (Clark and Fritz, 1997; Krouse and Mayer, 2000; Puig et al., 2013; Zhang et al., 2015; Jakobczyk-Karpierz & Slosarczyk, 2021) نمودار نسبت یونی SO_4/Na در برابر NO_3/Na که غالباً برای تعیین سهم فاضلاب و پساب های صنعتی بر روی کیفیت آب به کار می رود، نشان می دهد که نمونه ها در سه گروه اصلی جای می گیرند (شکل ۴-



(b). گروه اول تحت تاثیر، کودهای کشاورزی و فاضلاب شهری- حیوانی قرار گرفته و مقدار نیترات در آنها زیاد است. گروه دوم دارای سولفات بالا می باشد و احتمالاً تحت تاثیر آلاینده های شهری و انحلال ژئیس از بقایای سازند گچساران در آبرفت می باشد.



شکل ۴- (a) نمودار عضو انتهایی NO_3^-/Na^+ در برابر Cl^-/Na^+ (Wang et al, 2021)، (b) نمودار نسبت یونی SO_4^{2-}/Na^+ در برابر NO_3^-/Na^+ (Taussi et al., 2022)، (c) نمودار Cl^- در برابر NO_3^- (Senthilkumar & Rajmohan, 2023)، (d) نمودار nCl^- در برابر nNO_3^- (Li et al, 2022).
Fig. 4- a) NO_3^-/Na^+ vs. Cl^-/Na^+ end-member diagram (Wang et al., 2021), b) SO_4^{2-}/Na^+ vs. NO_3^-/Na^+ ion ratio diagram (Taussi et al., 2022), c) Cl^- vs. NO_3^- diagram (Senthilkumar & Rajmohan, 2023), d) nCl^- vs. nNO_3^- diagram (Li et al., 2022).

در آبخوان آبرفتی ایذه بقایایی از ژئیس سنگ بستر سازند گچساران وجود دارد که هیدروژئوشیمی آبخوان را متأثر می کند (Alijani, 2002). گروه سوم که در محدوده خط $X=Y$ قرار دارند دارای منشا اختلاطی هستند. در نمودار NO_3^- در برابر Cl^- ، تعدادی از نمونه ها به سمت منشا نفوذ از فاضلاب گرایش دارند. در این نمودار اکثر نمونه ها منشا اختلاطی برای نیترات را نشان می دهند (شکل ۴- c). نمودار غلظت مولار NO_3^- در برابر غلظت مولار Cl^- ، این نتایج را تایید کرده و علاوه بر منشا فاضلاب برای نیترات، منشا کشاورزی ناشی از کودهای شیمیایی را نیز مطرح می کند. در این نمودار نیز تعدادی از نمونه ها دارای منشا اختلاطی نیترات هستند (شکل ۴- d).



بر اساس ماتریس همبستگی محاسبه شده برای مولفه های کلسیم، منیزیم، سدیم، پتاسیم، بی کربنات، کلرید، سولفات، مجموع مواد جامد، اسیدیت، نیتрат، نیتريت و آمونیوم، در فصل خشک بالاترین ضرایب همبستگی پیرسون ($p < 0.05$)، بین زوج مولفه بصورت Ca-Cl (۰/۹)، Mg-HCO₃ (۰/۸) و SO₄-Na (۰/۸) می باشد. در فصل خشک نیز بالاترین ضرایب همبستگی پیرسون ($p < 0.05, 0.01$)، بین زوج مولفه بصورت NO₃-Cl (۰/۷۳)، Cl-Na (۰/۷) و NO₃-Na (۰/۶۸) و Mg-HCO₃ (۰/۶۹) می باشد (جدول ۳).

Table 3- Correlation Matrix of Hydrochemical Parameters

جدول ۳- ماتریس همبستگی بین مولفه های هیدروشیمیایی

	Wet Season n= 19											
	Ca	Mg	Na	K	HCO ₃	SO ₄	Cl	TDS	pH	NO ₂	NO ₃	NH ₄
Ca	1	0.40	-0.22	-0.10	.55*	0.22	0.35	.67**	-0.51	0.08	0.19	-0.01
Mg	.55*	1	0.11	.51*	.69**	.65**	0.38	.808**	-0.27	0.23	0.25	0.17
Na	0.32	.56*	1	0.03	-0.38	0.35	.70**	0.37	0.06	.53*	.68**	0.04
K	0.32	.70**	0.29	1	0.29	0.42	-0.07	0.22	0.19	-0.20	0.00	-0.16
HCO ₃	.66**	.90**	.60*	.55*	1	0.05	-0.15	0.44	-0.04	-0.10	-0.19	0.21
SO ₄	0.32	.75**	.80**	0.39	.73**	1	.48*	.69**	-0.56	0.37	.47*	-0.03
Cl	.90**	.71**	0.39	.54*	.71**	0.40	1	.75**	-0.36	.55*	.73**	-0.03
TDS	.79**	.90**	.63**	.59*	.95**	.73**	.86**	1	-0.52	.48*	.53*	0.10
pH	-0.48	-0.45	-0.29	-0.41	-0.50	-0.42	-0.56	-0.53	1	-0.37	-0.21	-0.20
NO ₂	0.40	0.27	0.35	-0.23	0.38	0.47	0.26	0.37	-0.29	1	.59**	0.40
NO ₃	.69**	0.37	-0.02	0.30	0.41	0.03	.66**	.52*	-0.22	0.08	1	-0.19
NH ₄	0.13	0.13	0.46	-0.23	0.26	0.42	-0.05	0.19	-0.06	.58*	-0.27	1
	Dry Season n= 17											

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

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

نتایج تحلیل عاملی نشان داد که در فصل خشک، ۲ عامل دارای مقادیر ویژه بیشتر از یک بوده و ۷۲ درصد از تغییرات واریانس کل (عامل ۱ به میزان ۵۰ درصد و عامل ۲ برابر ۱۷/۵ درصد) را شامل شده و بنابراین ۷۲ درصد از تغییرات کیفی آبخوان را کنترل می شوند. در ماتریس عوامل فصل خشک (جدول ۴) پارامترهای سدیم، سولفات، کلرید، و هدایت الکتریکی دارای بار عاملی بیش از ۰/۶ برای عامل ۱ هستند. پارامترهای کلسیم، منیزیم، بی کربنات و هدایت الکتریکی دارای بار عاملی بیش از ۰/۶ برای عامل ۲ هستند. همچنین در عامل ۲ بار عاملی نیترات تقریباً ۰/۶ است. بر این اساس در فصل خشک عامل اول موثر بر ترکیب هیدروشیمی آب انحلال کلریدها و سولفاتها و عامل دوم انحلال کربناتها و نفوذ نیترات از فاضلاب می باشد. در فصل مرطوب، ۳ عامل دارای مقادیر ویژه بیشتر از یک بوده و ۸۲ درصد از تغییرات واریانس کل (عامل ۱ به میزان ۴۹ درصد، عامل ۲ به میزان ۲۳ درصد و عامل ۳ معادل ۱۰ درصد) و در نتیجه تغییرات کیفی آبخوان را شامل می شوند. در فصل مرطوب بر اساس ماتریس بارهای عاملی، عوامل اصلی (جدول ۴) یونهای سدیم، کلرید، نیترات و نیتريت دارای بیشترین بار عاملی موثر بر عامل ۱ هستند. این ترکیب یونی بیانگر انحلال کلریدها و ترکیبی ناهمگنی از شرایط اکسیدان و احیایی در آبخوان است که نفوذ و تاب آوری نیترات از فاضلاب و کودهای شیمیایی بیانگر محیط اکسیدان، و بار زیاد نیتريت نشان دهنده محیط احیایی و احتمالاً بروز فرایند نیتراتزدایی است. در عامل دوم، پارامترهای منیزیم، بی کربنات و هدایت الکتریکی دارای بار عاملی بیش از ۰/۶ و یون سولفات تقریباً دارای بار عاملی ۰/۶ است، که نشان دهنده فرایند انحلال کربناتها و به میزان کمتری سولفاتها است. در عامل سوم فقط یون کلسیم دارای بار عاملی بیش از ۰/۶ است و بار عاملی هدایت

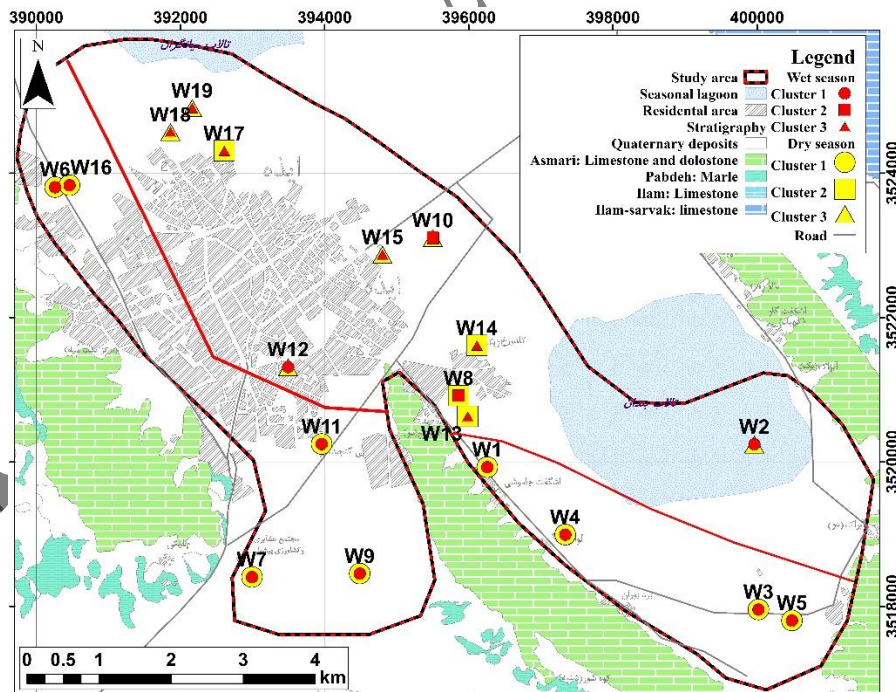


الکتریکی برابر با ۰/۵ است. بالاترین بار عاملی آنیون‌ها نیز مربوط به بی‌کربنات (۳/۰) است. بر این اساس به نظر می‌رسد که تبادل یونی سومین فرایند موثر در آبخوان بر اساس بارهای عامل سوم است. بر اساس نتایج سنجش تحلیل خوشه‌ای سلسه مراتبی در هر دو فصل خشک و مرطوب، نمونه‌ها در سه خوشه جای می‌گیرند. بررسی موقعیت مکانی خوشه‌ها (شکل ۵) مشخص می‌شود نمونه‌های مشترک خوشه ۱ در هر دو فصل در مجاورت واحد های کربناتی بوده و به نظر می‌رسد که متاثر از هوازدگی و انحلال کربنات‌ها هستند. نمونه‌های خوشه ۲ و ۳ الگوی خاصی نداشته و با توجه به موقعیت مکانی آنها در میانه آبخوان و دور از مرزهای هیدرولیکی، به نظر می‌رسد که از فصل خشک به مرطوب، متاثر از تغذیه با منشا چند گانه دچار پدیده اختلاط آب و در هم آمیختگی ترکیب شیمیایی شده اند.

Table 4- Results of factor analysis using principal component analysis with varimax and Kaiser normalization

جدول ۴- نتایج تحلیل عاملی به روش تحلیل مولفه اصلی با واریمکس و نرمال سازی کیزر

Season Factor	Dry season		Wet season		
	1	2	1	2	3
Ca	0.18	0.82	-0.06	0.24	0.97
Mg	0.46	0.78	0.13	0.97	0.18
Na	0.97	-0.25	0.91	0.02	-0.17
HCO ₃	0.31	0.83	-0.43	0.70	0.37
SO ₄	0.69	0.32	0.43	0.59	0.10
Cl	0.82	0.37	0.73	0.11	0.22
EC	0.76	0.64	0.44	0.71	0.54
NO ₂	0.54	0.10	-0.20	-0.16	-0.50
NO ₃	-0.10	0.59	0.62	0.13	0.09



شکل ۵- موقعیت نمونه‌های خوشه‌بندی شده (نمونه‌های خوشه ۱ از دو خوشه دیگر با خط قرمز جدا شده است)

Fig.5- Location of clustered samples (Cluster 1 is separated from the other clusters by a red line)

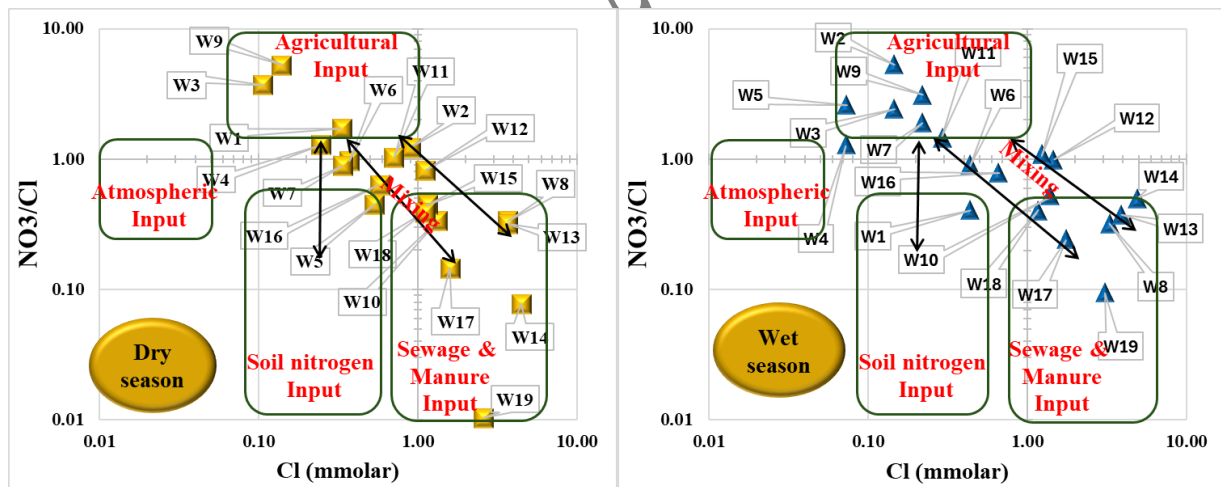
۳-۴- تحلیل همبستگی، تعیین منشا نیترات با استفاده روش یون مرجع و صحت سنجی نتایج



تحلیل آماری این مطالعه شامل بررسی همبستگی بین نسبت مولی نیترات/کلرید به نسبت مولار کلرید، همبستگی بین نیترات و کلرید و تعیین ماتریس همبستگی بین سنجش‌ها و تحلیل عاملی است. در فصل خشک، ضریب همبستگی پیرسون ($p < 0.01$) بین غلظت نیترات و غلظت کلرید $+0.664$ است. با اینحال همبستگی معنی داری بین نسبت مولی $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ و غلظت مولار نیترات و غلظت مولار کلرید وجود ندارد. همچنین در فصل مرطوب ضریب همبستگی پیرسون ($p < 0.01$) بین غلظت نیترات و غلظت کلرید $+0.73$ و بین نسبت مولی $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ و غلظت مولار کلرید -0.548 است. در این فصل بین نسبت مولی $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ و غلظت مولار نیترات همبستگی معناداری وجود ندارد.

مطالعات زیادی نشان داده‌اند که فاضلاب حیوانی/انسانی و کودها سرشار از کلرید هستند (Minet et al., 2017). همبستگی مثبت بالا بین کلرید و نیترات می‌تواند نشان‌دهنده آلودگی ناشی از کاربرد فاضلاب حیوانی/انسانی و کودها باشد (Ke et al., 2021). به طور کلی، کلرید کم در مقابل نسبت‌های زیاد نیترات به کلرید با ورودی‌های کشاورزی مرتبط است، در حالی که پساب خانگی و پسماندهای آلی معمولاً با کلرید زیاد و نسبت‌های کم نیترات به کلرید مشخص می‌شوند (Liu et al, 2015; Anornu et al, 2017).

روش یون مرجع بر مبنای ضریب همبستگی معنی دار بین نیترات و کلرید و برقراری ارتباط بین منشأ آنها استوار است. مطالعات نشان می‌دهد که ضریب همبستگی بالا بین کلرید و نیترات بیانگر منشأ آلاینده مشترک انسان ساز برای آنها است (Egbi et al, 2020). از این رو در این مطالعه روش یون مرجع (RIM) به جای مقادیر خام غلظت نیترات و کلرید مورد استفاده قرار گرفت.



شکل ۶- منشأ های نیترات بر اساس $n(\text{NO}_3^-)/n(\text{Cl}^-)$ در برابر غلظت مولار Cl^- (Li et al, 2022; Torres-Martinez et al, 2021)
Fig. 6- Sources of nitrate based on the $n(\text{NO}_3^-)/n(\text{Cl}^-)$ vs $n\text{Cl}^-$ (Li et al, 2022; Torres-Martinez et al, 2021)

در نمودار اصلاح شده نسبت مولی $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ در برابر غلظت مولار Cl^- بر اساس RIM برای دو دوره (شکل ۶)، غلظت بالای کلرید با نسبت مولی $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ کم بیانگر ورود فاضلاب خانگی و شیرابه فضولات حیوانی به آب زیرزمینی است (Widory et al, 2005). غلظت کم کلرید و نسبت مولی کم $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ بیانگر مشتق شدن نیترات از خاک است (Gu et al, 2020). نمونه‌های دارای کلرید کم و نسبت مولی $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ بالا، معرف ورود نیترات از منشأ کودهای کشاورزی نیترژن دار هستند (Cao et al, 2021). برای نمونه‌هایی که در محدوده هیچ یک از منابع



بالمقوه نیترات قرار نمی‌گیرند اختلاط بین منشا خاک، کشاورزی و فاضلاب شهری مطرح است. نمونه‌های با نسبت ۱:۱ غلظت Cl^- در برابر نسبت مولی NO_3^-/Cl^- ، با اختلاطی از ورودی های کشاورزی و کودهای شیمیایی مرتبط است (Torres-Martinez et al., 2021).

بر این اساس امکان تفکیک منابع بالمقوه نیترات در آبخوان ایذه، برای دو فصل خشک و مرطوب فراهم شده و منشا نیترات نمونه‌ها بر اساس موقعیتشان بر روی نمودارهای شکل ۶ مشخص گردید. برای بررسی صحت و واسنجی نتایج به دست آمده از روش RIM، از نقشه کاربری اراضی (شکل ۱)، استفاده شد. بدین منظور کاربری غالب شعاع ۱۰۰۰ متری چاه‌های نمونه‌برداری مشخص شده و با توجه به جهت جریان، صحت منشاها به دست آمده از نمودارهای شکل ۶ بررسی گردید.

هدف از این مطالعه تعیین منشا نیترات چاه‌های منتخب بصورت محلی و نقطه‌ای بوده است و تعیین منشا نیترات در کل آبخوان ایذه مستلزم نمونه‌برداری از حداقل ۷۵ درصد از چاه‌های بهره‌برداری می‌باشد. از طرفی در مطالعات مشابه تعیین منشا نیترات (Zaryab et al, 2024) معمولاً تحلیل منشا نمونه‌ها به صورت نقطه‌ای انجام شده می‌شود؛ ولی به منظور ایجاد یک دید کلی از منشاها نیترات و بر همکنش آنها در آبخوان ایذه، در نقشه شکل ۷، پهنه‌بندی چاه‌های نمونه‌برداری بر اساس تیپ منشاها محرز شده به روش RIM، ارائه شده است. بر اساس نتایج بدست آمده از روش RIM برای دو فصل نمونه‌برداری، از تعداد ۱۹ حلقه چاه نمونه‌برداری منتخب در این مطالعه، تیپ منشا نیترات در ۱۳ چاه (۶۸ درصد نمونه‌ها) در هر دو فصل نمونه‌برداری ثابت بوده است:

(۱) منشا کودهای کشاورزی (^{19}CF): چاه‌های W3, W4, W9؛ هر سه چاه در زمین کشاورزی و دور از مناطق مسکونی قرار و نکته قابل توجه این است که در تمام سال در اطراف این چاه‌ها کشت صورت می‌گیرد.

(۲) منشا فاضلاب شهری و حیوانی ($^{20}S\&M$): چاه‌های W8, W10, W13, W14, W17, W18, W19؛ چاه‌های این گروه در شمال، شرق و جنوب غرب شهر ایذه قرار دارند؛ یعنی دقیقاً در همان مسیرهایی که جریان اختلاطی آب تغذیه با فاضلاب نفوذی از زیر شهر ایذه می‌پیماید تا به مکان‌های زهکشی برسد. از این رو منشا فاضلاب شهری- حیوانی برای این چاه‌ها تا حد زیادی منطقی به نظر می‌رسد.

(۳) منشا اختلاطی کود شیمیایی و فاضلاب شهری- حیوانی ($^{21}mix\ CF- S\&M$): W12؛ با توجه به موقعیت، این چاه در ابتدا به عنوان چاه معرف نفوذ فاضلاب از زیر شهر انتخاب شد و انتظار می‌رفت که تیپ منشا در آن منطبق با گروه دوم باشد، اما احراز تیپ منشا $mix\ CF- S\&M$ (برای چاهی که در میانه شهر قرار دارد) در هر دو فصل نمونه‌برداری، تحلیل این چاه بر اساس روش RIM را به یک چالش برای این مطالعه تبدیل کرد. بررسی میدانی در محدوده چاه نشان داد، که این چاه در محدوده یک باغ سبزی کاری به مساحت حدود ۹۰۰۰ متر مربع در شمال و یک زمین کشت دیم به مساحت ۴۱۰۰ متر در غرب قرار دارد. از طرفی جریان‌های تغذیه‌ای ورودی به دشت از جنوب و غرب این چاه، سبب رقیق شدن فاضلاب ورودی به آبخوان می‌شود. در نهایت ترکیب نشت کودهای فروشست شده از اراضی کشاورزی مجاور و فاضلاب نفوذی از زیر شهر سبب بروز منشا تیپ اختلاطی کودهای شیمیایی و فاضلاب شهری- حیوانی در این چاه شده است.



۴) منشا اختلاطی کود شیمیایی و نیتروژن خاک (SN-mix CF): W6, W16؛ هر دو چاه در شمال غربی آبخوان و در مجاور با مرزهای تغذیه قرار دارند. این دو چاه تیپ منشا اختلاطی SN-mix CF دارند. تیپ منشا SN عمدتاً دارای کمترین مقادیر نترات بوده و شرایط طبیعی را نشان می‌دهد، از این رو وجود آن در مجاورت مرزهای تغذیه منطقی می‌باشد. وجود اراضی زراعی در محدوده چاه‌هایی با این وضعیت باعث اختلاط منشا شده و با شدت گرفتن فعالیت کشاورزی، گرایش به سمت تیپ منشا کودهای کشاورزی می‌باشد.

۶ نمونه باقیمانده (۳۲ درصد نمونه‌ها) تحت تاثیر بارش جوی، تغییر شار فاضلاب نفوذی به آبخوان، نفوذ کودهای فروشسته شده به محیط آبخوان و pH و دمای محیط غیر اشباع و در نتیجه تغییر نرخ فعالیت‌های میکروبی در نترات‌زدایی یا نترات‌زایی از فصل خشک به فصل مرطوب دچار تغییر تیپ منشا نترات شده‌اند.

۱) چاه W1: منشا نترات این چاه در فصل خشک کودهای کشاورزی (CF) بوده که در فصل مرطوب به سمت نیتروژن خاک (^{15}SN) متمایل شده است. این چاه در مجاورت آبخوان کارستی آسماری قرار دارد. کشت تابستانه به طور وسیع در اطراف این چاه انجام می‌شود. این بخش از آبخوان دارای عناصر دانه درشت بوده و بنابراین نفوذپذیری بالایی دارد. از این رو در فصل مرطوب سرعت ماندگاری آب کم بوده و آبخوان رقیق می‌شود، لذا گرایش منشا از تیپ CF به SN که دارای محتوای نترات کمتری است رخ می‌دهد.

۲) چاه W2: چاه W2 در حاشیه تالاب بندان در جنوب آبخوان ایذه قرار دارد. در فصل خشک، تیپ منشا نترات در این چاه منشا اختلاطی کودهای کشاورزی و فاضلاب شهری - حیوانی (mix CF-S&M) است که در فصل مرطوب به تیپ کودهای کشاورزی (CF) متمایل شده است. با توجه به وضعیت کاربری اراضی انتظار می‌رفت که این چاه در هر دو فصل تیپ منشا CF را نشان دهد، یا حداقل به سمت تیپ منشا SN یا تیپ اختلاطی SN-mix CF متمایل باشد ولی تیپ منشا mix CF-S&N متمایل شده است. بر اساس نمودار شکل ۳-a، راس با منشا تبخیری و شهری در مجاورت یکدیگر قرار دارند و چاه W2 در محدوده نمونه‌های با منشا تبخیری - شهری برای نترات قرار دارد؛ از این رو و با توجه به نبود منشا فاضلاب شهری در فصل خشک در مجاورت تالاب بندان، منشا اختلاطی mix CF-S&N برای نترات احتمالاً ناشی از تبخیر و اثرات اقلیمی خشکسالی در فصل خشک می‌باشد. نمودار ۳-c نیز این موضوع را تایید می‌کند. در فصل مرطوب با زهکشی پساب غنی از کودهای کشاورزی زمین‌های مجاور به سمت تالاب بندان، تیپ منشا نترات به سمت CF متمایل شده است.

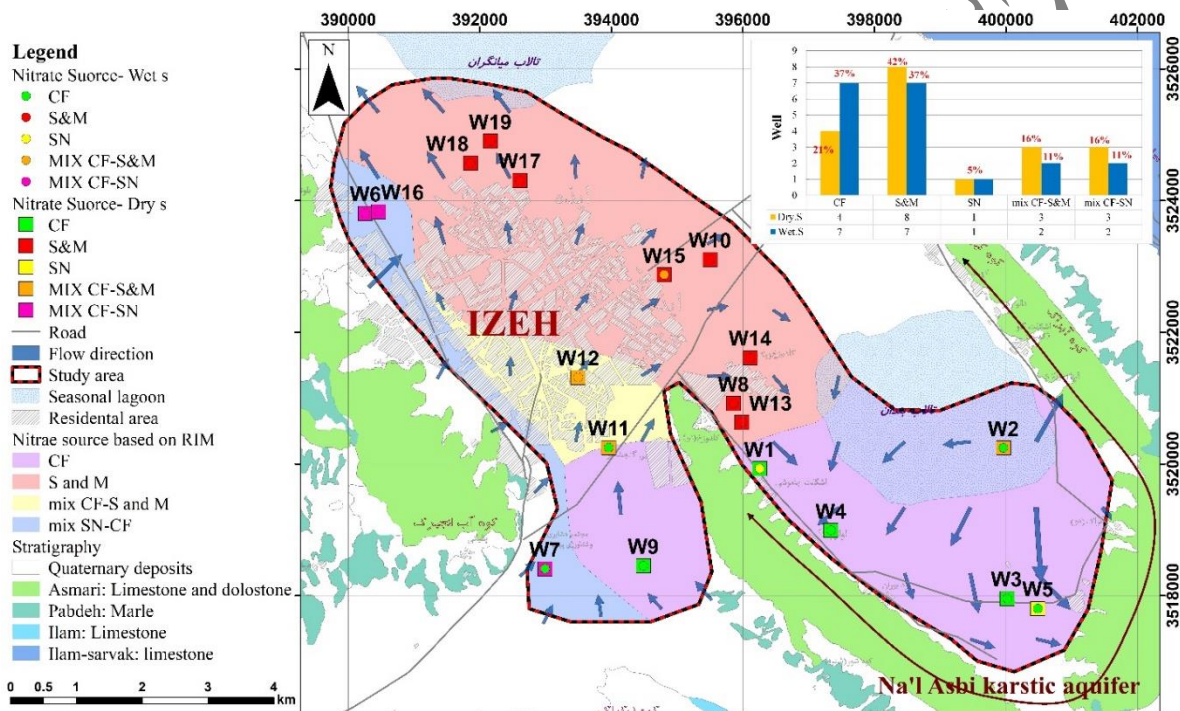
۳) چاه W11: منشا نترات در فصل خشک در چاه W11 اختلاط منشا کودهای کشاورزی و فاضلاب شهری - حیوانی (mix CF-S&M) بوده که در فصل مرطوب به منشا کودهای کشاورزی (CF) متمایل شده است. این چاه در حاشیه جنوبی شهر ایذه قرار داشته و وجود منشا اختلاطی در فصل خشک متأثر از فاضلاب نفوذی از شهر در تلفیق در با آب نفوذی متأثر از کودهای شیمیایی در بالادست جریان است.

۴) چاه W5: منشا نترات در فصل خشک در این چاه نیتروژن خاک (SN) بوده که در فصل مرطوب به سمت کودهای کشاورزی (CF) متمایل شده است.



چاه W7: منشأ نیترات در فصل خشک در این چاه منشأ اختلاطی کودهای شیمیایی و نیتروژن خاک (mix CF-SN) بوده که در فصل مرطوب به سمت کودهای کشاورزی (CF) متمایل شده است. بارش باران در فصل مرطوب سبب فروشست کودهای شیمیایی از اراضی دیم کاری مجاور و تغییر تیپ منشأ به کودهای شیمیایی شده است.

چاه W15: منشأ نیترات در فصل خشک در این چاه فاضلاب شهری- حیوانی (S&M) بوده که در فصل مرطوب به منشأ اختلاطی کودهای کشاورزی و فاضلاب شهری- حیوانی (mix CF- S&M) متمایل شده است. چاه W15 در منطقه مسکونی-کشاورزی قرار دارد. این چاه در فصل خشک تحت تاثیر فاضلاب جذبی از منطقه مسکونی قرار دارد. در فصل مرطوب و با انجام کشت دیم زمستانه، فروشست کودهای شیمیایی سبب احراز منشأ اختلاطی برای نیترات در این چاه شده است.



شکل ۷- پهنه بندی منشأ نیترات بر اساس روش RIM

Fig. 7- Nitrate sources zonation based on RIM

پس از تعیین منشأ نیترات در آبخوان ایذه با استفاده از RIM، حدود آستانه‌های متغیرهای درگیر nCl^- و $n(NO_3^-)/n(Cl^-)$ برای هر منشأ (CF و S&M و SN) نیز مشخص گردید (جدول ۵). نتایج نشان می‌دهد که مقادیر مرجع ذکر شده در جدول ۲ در مورد آبخوان ایذه چندان صادق نبوده و از این رو مقادیر آستانه‌ای برای شناسایی منابع نیترات باید به صورت منطقه‌ای و بر اساس شرایط محلی تعیین شوند، چرا که ممکن است معیارهای کلی در همه مناطق کارایی نداشته باشند. نتیجه این مطالعه نشان می‌دهد که استفاده از روش یون مرجع در تفکیک منشأ نیترات، باعث گروه‌بندی بهتر نمونه‌ها و تعیین منشأ بالقوه آنها در آبخوان ایذه شده است. در واقع این روش، مقادیر کلرید را به واسطه ضریب همبستگی بر اساس مقادیر نیترات تعدیل می‌کند و باعث می‌شود که در حضور ضریب همبستگی قوی بین کلرید و نیترات منشأ فاضلاب نیترات از منشأ کودهای کشاورزی تفکیک پذیرتر شود. اگر ضریب همبستگی بین کلرید و NO_3^-/Cl^- زیاد باشد، نتایج RIM به واقعیت نزدیک‌تر خواهد بود.

**Table 5- Threshold value of the nCl^- and $n(NO_3^-)/n(Cl^-)$ used for identifying NO_3^- -source in Izeh Aquifer based on RIM**

جدول ۵- حدود آستانه‌ای nCl^- و نسبت مولی NO_3^-/Cl^- در تعیین منشأ نیترات در آبخوان ایذه بر اساس روش RIM

		Chemical fertilizer(CF)	Sewage & Manure(S&M)	Soil Nitrogen(SN)
Cl ⁻ (mmolar)	min	0.1	1.68	0.6
	max	0.5	6.7	0.9
$n(NO_3^-)/n(Cl^-)$	min	1.3	0.01	0.41
	max	5.33	0.82	0.9

۴- خلاصه و جمع بندی

در این مقاله هیدروشیمی اثرات انسانی بر آبخوان ایذه و شناسایی منابع اصلی آلودگی نیترات آب‌های زیرزمینی و برآورد سهم نسبی هرکدام از منابع در افزایش نیترات در آب‌های زیرزمینی با مدل روش یون مرجع (RIM) انجام شده است. نتایج نشان داد که هیدروشیمی آبخوان ایذه متأثر از سازندهای کربناتی و آبخوان‌های کارستی مجاور می‌باشد. آب آبخوان کارستی با تیپ کربناته از مرز غربی و جنوب غربی وارد آبخوان ایذه شده و در زیر شهر ایذه با فاضلاب نفوذی مختلط شده و میزان کلرید و نیترات آن افزایش می‌یابد. هیدروشیمی عمومی آبخوان ایذه متأثر از تغذیه با آب‌های کربناته شیرین با محتوای یونی کم و سختی بالا، اختلاط با فاضلاب نفوذی و آب‌های تیپ کلروره و در مواردی تبادل یونی معکوس می‌باشد. بررسی نمودارهای چند متغیره نیترات و سایر پارامترهای هیدروشیمیایی، تاثیر فعالیت‌های انسانی بر هیدروشیمی آبخوان و منشأ کودهای شیمیایی و فاضلاب شهری را برای نیترات موجود در آب زیرزمینی تایید کرده ولی در تعیین سهم هر منشأ ناتوان می‌باشد. بر اساس نتایج آنالیز نمونه‌های برداشت شده از آبخوان، در هر دو فصل آلودگی نیترات در نمونه‌ها وجود داشته و مساحت هاله آلوده با غلظت بیش از ۵۰ میلی گرم از ۲۴ تا ۲۷ کیلومتر مربع متغیر است. بررسی تغییرات مکانی نیترات در محدوده مطالعاتی نشان می‌دهد که از فصل خشک به فصل مرطوب علاوه بر افزایش مساحت هاله آلوده (از ۴۸ به ۵۸ درصد)، شدت آلودگی نیز در فصل مرطوب نسبت به فصل خشک افزایش یافته است. از این رو به نظر می‌رسد که در فصل مرطوب تغذیه از بارش با تغذیه از فاضلاب شهری و افزایش شار نیترات به آبخوان همراه شده است. نتایج تحلیل عاملی نشان داد که در فصل خشک ۲ عامل بیش از ۷۲ درصد از تغییرات کیفی آبخوان را کنترل می‌شوند. عامل اول موثر بر ترکیب هیدروشیمی آب انحلال کلریدها و سولفات‌ها و عامل دوم انحلال کربنات‌ها و نفوذ نیترات از فاضلاب می‌باشد. در فصل مرطوب ۳ عامل دارای مقادیر ویژه بیشتر از یک بوده و ۸۲ درصد تغییرات کیفی آبخوان را شامل می‌شوند. عامل اول، بیانگر انحلال کلریدها و ترکیبی ناهمگنی از شرایط اکسیدان و احیایی، عامل دوم فرایند انحلال کربنات‌ها، و عامل سوم تبادل یونی است.

نتایج تعیین منشأ نیترات در آبخوان ایذه با استفاده از روش یون مرجع و صحت سنجی آن با نقشه کاربری اراضی سه منشأ اصلی کودهای کشاورزی (CF) و فاضلاب انسانی- حیوانی (S&M)، نیتروژن خاک (SN) و دو منشأ اختلاطی (mix CF-SN و mix CF-S&M) را تایید می‌کند. در آبخوان ایذه در فصل خشک تغذیه از بارش متوقف شده و غالب تغذیه از فاضلاب شهری صورت می‌گیرد، بیشترین سهم منشأ نیترات در این فصل از فاضلاب شهری و کودهای حیوانی (S&M) با ۴۲ درصد است. با شروع بارش و آغاز کشت زمستانی در اراضی زراعی دشت ایذه، سهم منشأ S&M و منشأهای اختلاطی mix CF-SN و mix CF-S&M کاهش می‌یابد و سهم منشأ CF از ۲۱ درصد در فصل خشک به ۳۷ درصد در



فصل مرطوب افزایش می‌یابد. با توجه به الگوی کشت زمستانه و کوددهی در فصل زمستان این افزایش منطقی به نظر می‌رسد. سهم منشا نیتروژن خاک در هر دو فصل ناچیز می‌باشد (۵ درصد). بررسی موقعیت مکانی نمونه‌ها بر اساس منشا تعیین شده به روش RIM نشان می‌دهد که چاه‌های مجاور با مرزهای تغذیه عمدتاً دارای تیپ منشا mix CF-SN هستند. در محدوده این چاه‌ها، تشدید فعالیت کشاورزی منجر به تغییر منشا و بروز تیپ CF می‌شود. در چاه‌های که تیپ منشا نیترات CF یا SN است، با تغییر فصل و تغییر شرایط غالب در آبخوان، تغییر تیپ منشا مشاهده شده است. طبق انتظار در چاه‌های مجاور با اراضی کشاورزی منشا نیترات عمدتاً CF است که بصورت موضعی منشا SN هم دیده می‌شود. نکته قابل توجه در مورد چاه‌های آلوده به نیترات، چاه‌هایی هستند که بر اساس روش RIM در گروه S&M، قرار دارند و در شمال، شرق و جنوب غرب شهر ایذه قرار دارند؛ عدم تغییر تیپ منشا نیترات در این چاه‌ها از فصل خشک به مرطوب، شواهدی بر نفوذ شار پیوسته نیترات از زیر شهر ایذه به آبخوان است. از طرفی توطیع این چاه‌ها در حواشی شهر ایذه نشان می‌دهد که جریان‌های هیدرولیکی بطور مداوم فاضلاب نفوذی از زیر شهر ایذه را در آبخوان پخش می‌کنند. با توجه به جهت جریان در آبخوان و تغذیه آبخوان کارستی نعل اسبی (در جنوب) از آبخوان ایذه، انتقال نیترات تا نزدیکی آبخوان کارستی نعل اسبی در جنوب، ریسک انتقال آلودگی به این آبخوان را نیز افزایش می‌دهد. انطباق نتایج تحلیل عاملی با نتایج روش یون مرجع، بیانگر انطباق مکانی نمونه‌های خوشه ۱ بر نمونه‌های دارای منشا نیترات تیپ کشاورزی (CF) و تیپ اختلاطی کشاورزی-نیترات خاک (mix CF-SN) است. دو خوشه دیگر منطبق بر سایر تیپ‌های اختلاطی و تیپ منشا فاضلاب شهری- حیوانی (S&M) است. همچنین نتایج روش یون مرجع علاوه بر تایید منشا نیترات در نمودارهای شکل ۴، توانسته با دقت بالاتری تیپ منشا نیترات را مشخص کند. در نهایت نتایج استفاده از روش یون مرجع نشان می‌دهد که در مواردی که ضریب همبستگی بین غلظت Cl^- و NO_3^- نسبتاً کم باشد. ممکن است سهم تخمین زده شده توسط RIM کمتر از مقدار واقعی باشد، اما نمی‌توان امکان تطابق آن با مقادیر واقعی را رد کرد. زمانی که همبستگی بین این یون‌ها قوی باشد، نتایج RIM قابل اطمینان خواهد بود. همچنین انطباق نتایج روش RIM با کاربری اراضی بسیار خوب بوده است. چاه W2 مثال بسیار جالبی از حساسیت بالای روش RIM در تعیین منشا نیترات بر اساس نوع به کاربری اراضی می‌باشد. این مطالعه نشان‌دهنده قابلیت اعتماد روش RIM به عنوان یک ابزار تحلیلی مکمل در کنار روش‌های پیشرفته‌تر مانند مدل‌سازی ایزوتوپی است، به‌ویژه زمانی که با بررسی‌های میدانی دقیق همراه شود. از طرفی استفاده از این روش نسبت به مطالعات ایزوتوپی سبب صرف هزینه و زمان کمتری در مطالعات می‌شود. نتایج این مطالعه در تعیین راهکار برای مدیریت مصرف کودهای کشاورزی و جمع‌آوری فاضلاب و تصفیه آن کارایی داشته و به تصمیم‌گیران در تهیه برنامه مدیریت کیفی منابع آب زیرزمینی آبخوان ایذه کمک می‌کند.

۴- تشکر

نویسندگان از شرکت سهامی سازمان آب و برق خوزستان که تسهیلات لازم و پشتیبانی داده‌ای این تحقیق را فراهم آورده‌اند، قدردانی می‌نمایند.

۵- پانویس

- | | |
|---|----------------------|
| 6) Anaerobic Ammonium Oxidation (Anammox) | 1) Nitrogen fixation |
| 7) Eutrophication | 2) Nitrification |
| 8) Microbial respiration | 3) Nitrosomonas |
| 9) Methemoglobinemia | 4) Nitrobacter |
| 10) Reference ion method: RIM | 5) Denitrification |



- | | | |
|---|-----|---|
| 18) Total Ion Salinity : | TIS | 11) Factor Analysis |
| 19) Chemical Fertilizer | | 12) Hierarchical cluster analysis (HCA) |
| 20) Sewage & Manure | | 13) KMO (Kaiser-Meyer-Olkin) |
| 21) Mixture of Chemical Fertilizer- Sewage & Manure | | 14) Bartlett's test |
| 22) Mixture of Chemical Fertilizer-Soil Nitrogen | | 15) Varimax with Kaiser Normalization |
| 23) Soil Nitrogen | | 16) Ward's method |
| | | 17) Error sum of squares (ESS) |

۶- مراجع

- 1) Abascal, E. Gomez-Coma, L. Ortiz, I. and Ortiz, A. (2022). Global diagnosis of nitrate pollution in groundwater and review of removal technologies. *Science of The Total Environment*, 810, doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152233.
- 2) Aju, C.D. Achu A L.P, M.M.Raicy, M.C . Reghunath, R. and Gopinath, G. (2024). Emerging nitrate contamination in groundwater: Changing phase in a fast-growing state of India, *Chemosphere*, Volume 357. 141964, ISSN 0045-6535, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.141964>.
- 3) Alam, S.M.K. Li, P. and Fida, M. (2024). Groundwater Nitrate Pollution Due to Excessive Use of N-Fertilizers in Rural Areas of Bangladesh: Pollution Status, Health Risk, Source Contribution, and Future Impacts. *Exposure and Health* 16, 159–182. <https://doi.org/10.1007/s12403-023-00545-0>
- 4) Alijani, F. (2002). Hydrogeochemistry and Pollution of Groundwater in the Izeh Plain. Master's thesis. Faculty of Earth Sciences. Shahid Beheshti University, Tehran. (In persian).
- 5) Anornu, G. Gibrilla, A. and Adomako, D. (2017). Tracking nitrate sources in groundwater and associated health risk for rural communities in the White Volta River basin of Ghana using isotopic approach ($\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{18}\text{O}$ - NO_3 and H-3). *Sci. Total Environ.* 603, 687–698, doi:10.1016/j.scitotenv.2017.01.219.
- 6) Bhatnagar, A. Sillanpää, M. (2011) . A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water. *Chem. Eng. J.* 168, 493–504. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.01.103>.
- 7) Brindha, K. Parimalarenganayaki, S. and Elango, L. (2017). Sources, toxicological effects and removal techniques of nitrates in groundwater: An Overview. *Indian Journal of Environmental Protection*, 37(8), 667-700.
- 8) Buškulić, P. Kovač, Z. Matiatos, I. and Parlov, J. (2024). Tracing nitrate contamination sources and dynamics in an unconfined alluvial aquifer system (Velika Gorica well field, Croatia).. *Environmental science*. Volum ,27. DO:10.1039/d4em00527a.
- 9) Cao, X., Yang, S. Wu, P. et al.(2021). Coupling stable isotopes to evaluate sources and transformations of nitrate in groundwater and inflowing rivers around the Caohai karst wetland, Southwest China. *Environ Sci Pollut Res* 28, 45826–45839. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-13827-4>.
- 10) Chen, Z.X. Yu, L. Liu, W.G. Lam, M.H. Liu, G.J. and Yin, X.B. (2014). Nitrogen and oxygen isotopic compositions of water-soluble nitrate in Taihu Lake water system, China: Implication for nitrate sources and biogeochemical process. *Environmental Earth Sciences*. 71, 217–223.
- 11) Clark, I.D., Fritz, P., 1997. *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. Lewis Publishers, New York.
- 12) Darwish, T. Atallah T. Francis, R Saab, C. Jomaa, F. Shaaban, A. Sakka, H. and Zdruli, P. (2011). Observations on soil and groundwater contamination with nitrate: A case study from Lebanon-East Mediterranean, *Agricultural Water Management*, Volume 99, Issue 1, 2011, Pages 74-84, ISSN 0378-3774, <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2011.07.016>.
- 13) Davis, J.C. (2002). *Data Analysis in Geology*, 3rd edition. Wiley. ISBN: 978-0-471-17275-8. 656 p.
- 14) Egbi, C.D. Anornu, G.K, Ganyaglo, S.Y. Appiah-Adjei, E.K. Li, S.-L. and Dampare, S.B. (2020). Nitrate contamination of groundwater in the Lower Volta River Basin of Ghana: Sources and related human health risks. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 191.
- 15) Everitt, B.S. Landau, S. Leese, M. and Stahl, D. (2011) *Cluster Analysis*. 5th Edition, Wiley Series in Probability and Statistics, <http://dx.doi.org/10.1002/9780470977811>
- 16) Gallardo, A.H. Reyes-Borja, W. and Tase, N. (2005). Flow and patterns of nitrate pollution in groundwater: a case study of an agricultural area in Tsukuba City, Japan. *Environmental Geology* 48, 908–919. <https://doi.org/10.1007/s00254-005-0029-8>
- 17) Gao, X. Li, Y. and Zhang, Q. (2024). Artificial neural networks for nitrate source identification in groundwater: A review. *Water Research* , 250, 119987. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2023.119987>.
- 18) Gao, Z. Li, Q. Liu, J. Su, Q. Tan, M. Wang, Y. (2024). Assessment of Groundwater Hydrogeochemistry, Controlling Factors, Water Quality, and Nitrate-Related Health Risks in the Longkou Bay, North China. *Water Air Soil Pollut*, 235, 392.
- 19) Gibrilla, A. Fianko, J.R. Ganyaglo, S. Adomako, D. Anornu, G. and Zakaria, N. (2020). Nitrate contamination and source apportionment in surface and groundwater in Ghana using dual isotopes (^{15}N and ^{18}O - NO_3) and a Bayesian isotope mixing model. *Journal of Contaminant Hydrology*, 233, 103658.
- 20) Graf, J.S. Schorn, S. Kitzinger, K. Ahmerkamp, S. Woehle, C. Huettel, B. Schubert, C. J. Kuypers, M. M. M. and Milucka, J. (2021). Anaerobic endosymbiont generates energy for ciliate host by denitrification. *Nature*. 591 (7850): 445–450. Bibcode:2021Natur.591..445G. doi:10.1038/s41586-021-03297-6. ISSN 0028-0836. PMC 7969357. PMID 33658719.
- 21) Gu, X. Li, Y. and Zhang, Q. (2020). Identifying sources of nitrate contamination in groundwater using geochemical and isotopic tools: A case study from North China Plain. *Journal of Hydrology* , 589, 125176. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2020.125176>.



- 22) Guo, Z. Yan, C. Wang, Z. Xu, F. and Yang, F. (2020). Quantitative identification of nitrate sources in a coastal peri-urban watershed using hydrogeochemical indicators and dual isotopes together with the statistical approaches. *Chemosphere* 243, 125364. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125364>
- 23) Harris, S.J. Cendón, D. I. Hankin, S. I. Peterson, M. A. Xiao, S. and Kelly, B. F. J. (2022) Isotopic evidence for nitrate sources and controls on denitrification in groundwater beneath an irrigated agricultural district. *Science of The Total Environment*. 2022 Apr 15;817:152606. doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.152606. Epub 2022 Jan 8. PMID: 35007575.
- 24) Heaton, T. H. E., Talma, A. S., & Brandl, G. (2012). The nitrogen isotope composition of nitrate in groundwater: A tracer for environmental studies. *Applied Geochemistry* , 27(1), 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.09.014>.
- 25) Hiscock, K. M Lloyd, J.W. and Lerner, D.N. (1991). Review of natural and artificial denitrification of groundwater, *Water Research*, Volume 25, Issue 9 , Pages 1099-1111, ISSN 0043-1354, [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(91\)90203-3](https://doi.org/10.1016/0043-1354(91)90203-3).
- 26) Ho, C. (2001). Effect of land use and Urbanization on Hydrochemistry and Contamination of Groundwater from Taejon Area, Korea, *Journal of hydrology*, Vol. 253:149-210p.
- 27) Hu, Y. Jin, Z. Hu, Q. Hu, J. Ni, C. and Li, F. (2020). Using stable isotopes to identify nitrogen transformations and estimate denitrification in a semi-constructed wetland. *Sci. Total Environ.* 720, 137628.
- 28) ISIRI: Institute of Standards and Industrial Research of Iran. (1997). Drinking water Physical and chemical specifications. 1053. 5th revision. ICS:13.060.020. (In persian).
- 29) Jakóbczyk-Karpierz, S. and Ślósarczyk, K. (2022) Isotopic signature of anthropogenic sources of groundwater contamination with sulfate and its application to groundwater in a heavily urbanized and industrialized area (Upper Silesia, Poland) *Journal of Hydrology*, 612. 128255 doi:10.1016/j.jhydrol.2022.128255
- 30) Jankowski, J. Shekarforoush, S. and Acworth, R.I. (1998). Reverse ion exchange in a deeply weathered porphyritic dacite fractured aquifer system, Yass, New South Wales, Australia. 9th International Symposium on Water Rock Interaction, 243-246.
- 31) Jin, Z. Wang, J. Chen, J. Zhang, R. Li, Y. Lu, Y. and He, K. (2020). Identifying the sources of nitrate in a small watershed using delta N-15-delta O-18 isotopes of nitrate in the Kelan reservoir, Guangxi, China. *Agric. Ecosyst. Environ.* 297, 106936.
- 32) Ke, S. Chen, J. Zheng, X. and Sun, X. (2021). Reference ion method: A simple and fast method for quantitatively identifying the source of nitrate and denitrification rate in groundwater. *Science of The Total Environment*. V769. 144555. ISSN 0048-9697. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144555>.
- 33) Kenney D R (1989) Sources of Nitrate to ground water. *Developments in Agricultural and Managed Forest Ecology* 21:23-34
- 34) Kim, S.H. Kim, H.R. Yu, S. Kang, H.J. Hyun, I.H. Song, Y.C. and Yun, S.T. (2021). Shift of nitrate sources in groundwater due to intensive livestock farming on Jeju Island, South Korea: With emphasis on legacy effects on water management. *Water Research*, 191, 116814
- 35) Krouse, H.R. and Mayer, B. (2000). Sulphur and oxygen isotopes in sulphate. In: Cook, P.G., Herzeg, A. (Eds.), *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology*, Kluwer Academic Publishers, Boston, pp. 195–231.
- 36) Li, B. Song, X. Yang, L. Yao, D. and Xu, Y. (2020). Insights onto Hydrologic and Hydro-Chemical Processes of Riparian Groundwater Using Environmental Tracers in the Highly Disturbed Shaying River Basin, China. *Water*, 12(7), 1939. <https://doi.org/10.3390/w12071939>
- 37) Li, J. Wang, Y. and Zhang, X. (2017). Hydrochemical characteristics and nitrate source identification in groundwater of a typical agricultural area in China. *Environmental Earth Sciences* , 76(12), 425.
- 38) Li, S. Su, H. and Li, Z. (2022). Hydrochemical characteristics and groundwater quality in the thick loess deposits of China. *Environ Sci Pollut Res* 29, 8831–885. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-16020-9>
- 39) Liu, F. Song, X.F. Yang, L.H. Han, D.M. Zhang, Y.H. Ma, Y. and Bu, H.M. (2015). The role of anthropogenic and natural factors in shaping the geochemical evolution of groundwater in the Subei Lake basin, Ordos energy base, Northwestern China. *Sci. Total Environ.* 2015, 538, 327–340, doi:10.1016/j.scitotenv.2015.08.057.
- 40) Liu, J. Wang, M. Gao, Z. Chen, Q. Wu, G. and Li, F. (2020). Hydrochemical characteristics and water quality assessment of groundwater in the Yishu River basin. *Acta Geophys.* 68 (3), 877–889. Liu, J., Peng, Y., Li, C., Gao, Z.,
- 41) Liu, J.T., Peng, Y.M., Li, C.S., Gao, Z.J., Chen, S.J., 2021. Characterization of the hydrochemistry of water resources of the Weiher Plain, Northern China, as well as an assessment of the risk of high groundwater nitrate levels to human health. *Environ. Pollut.* 268, 115947 .
- 42) Martinez-Espinosa, C. Sauvage, S. Al Bitar, A. Green, P. A. Vörösmarty, C. J. and Sánchez-Pérez, M.J. M. (2021). Denitrification in wetlands: A review towards a quantification at global scale, *Science of The Total Environment*, Volume 754, 2021, 142398, ISSN 0048-9697, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142398>.
- 43) Masetti, M. Poli, S. Sterlacchini, S. Beretta, G.P. and Facchi, A. (2008). Spatial and statistical assessment of factors influencing nitrate contamination in groundwater *Journal of Environmental Management*. 86 (January 1). pp. 272-281
- 44) Mattern, S. Raouafi, W. Bogaert, P. Fasbender, D. Vanclooster, M. (2012). Bayesian data fusion (BDF) of monitoring data with a statistical groundwater contamination model to map groundwater quality at the regional scale. *Journal of Water Resource and Protection*. Volume.4 No.11, 4, p. 929
- 45) Mayer, B., Boyer, E.W., Goodale, C. and et al. (2002) Sources of nitrate in rivers draining sixteen watersheds in the northeastern U.S.: Isotopic constraints. *Biogeochemistry* 57, 171–197. <https://doi.org/10.1023/A:1015744002496>.
- 46) Misstear, B., Banks, D., Clark, L. (2017). Appendix 5 FAO irrigation water quality guidelines. *Water Wells and Boreholes*, pp. 473–474. <https://doi.org/10.1002/9781119080176.app5>.



- 47) Naseri, H. R. Alijani, F.. (2007). Pollution sources of ground water in izeh plain, north east of khuzestan. *Environmental sciences*, 4(4), 33-46. Sid. <https://sid.ir/paper/117664/en>. (In persian).
- 48) Nassery, H. Kayhomayon, Z. and Nakhaei M. (2015). Simulation of Nitrate Transport in Groundwater: Lenjanat Plain, Isfahan. *Journal title 16 (42)* :89-106 URL: <http://jsci.khu.ac.ir/article-1-2059-fa.html>
- 49) NIH: National Cancer Institute, , DHHS, Bethesda, MD, (2024). <https://progressreport.cancer.gov>.
- 50) Ning, J. Li, P. Wu, J. Yuan, Z. Xu, F. and Zheng, L. (2025). Source apportionment of groundwater nitrate pollution in irrigation districts along the Jing River, Guanzhong Basin: Insights from hydrochemistry, isotopes, and the MixSIAR model. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, V 13, Issue 3, 116231, ISSN 2213-3437, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2025.116231>.
- 51) Nowroozi Qushblagh, H. and Asghari Moghadam, A. (2019). Determining the Origin of Groundwater Salinity Using Hydrochemical Characteristics and Factor Analysis Method. *Journal of Range and Watershed Management*, 72(1), 291-310. doi: 10.22059/jrwm.2019.270737.1323.in persian.
- 52) Pérez, J.M. Antiguiedad, I. Arrate, I. García-Linares, C. Morell, I. (2003) The influence of nitrate leaching through unsaturated soil on groundwater pollution in an agricultural area of the Basque country: a case study. *Science of The Total Environment*. 317(1-3):173-87. doi: 10.1016/s0048-9697(03)00262-6. PMID: 14630420.
- 53) Piper, A.M. (1944). A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses. *Eos Trans. AGU* 25 (6), 914-928.
- 54) Price, C. Black, K.D. Hargrave, B.T. and Morris Jr, J.A. (2015). Marine cage culture and the environment: effects on water quality and primary production. *Aquaculture environment interactions*, 6(2), pp.151-174.
- 55) Puig, R. Folch, A. Mencio, A. Soler, A. and Mas-Pla, J. (2013). Multi-isotopic study (^{15}N , ^{34}S , ^{18}O , ^{13}C) to identify processes affecting nitrate and sulfate in response to local and regional groundwater mixing in a large-scale flow system. *Appl. Geochem.* 32, 129-141.
- 56) Rahmati, O. Samani, A.N. Mahmoodi, N. et al. (2015) Assessment of the Contribution of N-Fertilizers to Nitrate Pollution of Groundwater in Western Iran (Case Study: Ghorveh-Dehgelan Aquifer). *Water Quality, Exp & Health* 7, 143-151. <https://doi.org/10.1007/s12403-014-0135-5>
- 57) Re, V. Sacchi, E. and Acworth, R. I. (2017). Mediterranean region: Challenges and opportunities for sustainable water resources management. *Hydrogeology Journal* , 25(5), 1231-1235. <https://doi.org/10.1007/s10040-017-1593-1>
- 58) Rezaei, M., Nikbakht, M., Shakeri, A., 2017. Geochemistry and sources of fluoride and nitrate contamination of groundwater in Lar area, South Iran. *Environmental Science and Pollution Research*. 24, 15471-15487. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9108-0>.
- 59) Rivett, M.O. Buss, S.R., Morgan, P. Smith, J.W. and Bennett, C.D., (2008). Nitrate attenuation in groundwater: a review of biogeochemical controlling processes. *Water Res.* 42, 4215-4232. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.07.020>
- 60) Romanelli, A. Soto, D. X. Matiatos, I. Martínez, D. E. and Esquius, S. (2020). A biological and nitrate isotopic assessment framework to understand eutrophication in aquatic ecosystems. *Sci Total Environ*. 715:136909. doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.136909. Epub 2020 Jan 24. PMID: 32018104.
- 61) Sanad, H. Mouhir, L. Zouabri, A. Moussadek, R. El Azhari, H. Yachou, H. and Dakak, H. (2024). Assessment of Groundwater Quality Using the Pollution Index of Groundwater (PIG), Nitrate Pollution Index (NPI), Water Quality Index (WQI), Multivariate Statistical Analysis (MSA), and GIS Approaches: A Case Study of the Mnasra Region, Gharb Plain, Morocco. *Water*, 16(9), 1263.
- 62) Senthilkumar, M. and Rajmohan, N. (2023) Assessment of land use and monsoon impact on high nitrate groundwater and health risk in the hard rock aquifer, South India. *Environ Geochem Health* 45, 4295-4310. <https://doi.org/10.1007/s10653-023-01497-9>.
- 63) Su, C. Zhang, F. Cui, X. Cheng, Z. and Zheng, Z. (2020). Source characterization of nitrate in groundwater using hydrogeochemical and multivariate statistical analysis in the Muling-Xingkai Plain, Northeast China. *Environ. Monit. Assess.* 192, 1-14. <https://doi.org/10.1007/s10661-020-08347-6>.
- 64) Taussi, M. Gozzi, C. Vaselli, O. Cabassi, J. Menichini, M. Doveri, M. Romei, M., Ferretti A., Gambioli, A. and Nisi, B. (2022). Contamination Assessment and Temporal Evolution of Nitrates in the Shallow Aquifer of the Metauro River Plain (Adriatic Sea, Italy) after Remediation Actions. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 19(19), 12231. <https://doi.org/10.3390/ijerph191912231>
- 65) Torres-Martínez, J. A. Mora, A. Mahlkecht, J. Daesslé, L. W. Cervantes-Avilés, P. A. and Ledesma-Ruiz, R. (2021). Estimation of nitrate pollution sources and transformations in groundwater of an intensive livestock-agricultural area (Comarca Lagunera), combining major ions, stable isotopes and MixSIAR model. *Environ Pollut* 269:115445. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115445>.
- 66) Voss, M. et al. (2011) 'Nitrogen processes in coastal and marine ecosystems', in M.A. Sutton et al. (eds.) *The European Nitrogen Assessment: Sources, Effects and Policy Perspectives*. Cambridge: Cambridge University Press, pp. 147-176. Price, C., Black, K.D., Hargrave, B.T. and Morris Jr, J.A., 2015. Marine cage culture and the environment: effects on water quality and primary production. *Aquaculture environment interactions*, 6(2), pp.151-174.
- 67) Vystavna, Y. Yakovlev, V. Diadin, D. Vergeles, Y. and Stolberg, F. (2015). Hydrochemical characteristics and water quality assessment of surface and ground waters in the transboundary (Russia/Ukraine) seversky donets basin. *Environmental Earth Sciences*. 74, 585-596. <https://doi.org/10.1007/s12665-015-4060-0>.



- 68) Wang, H. Lu, K. Shen, C. Song, X. Hu, B. and Liu, G. (2021) Human health risk assessment of groundwater nitrate at a two geomorphic units transition zone in Northern China. *Journal of Environ Science* 110:38–47. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2021.03.013>
- 69) Wang, Y. Tang, Y. Xu, Y. Yu, H. Cao, X. Duan, G. and Peng, J. (2021) Isotopic dynamics of precipitation and its regional and local drivers in a plateau inland lake basin, Southwest China. *Science of The Total Environment*. 763, 143043.
- 70) Ward, M. H. Jones, R. R. Brender J. D. de Kok, T. M. Weyer, P. J. Nolan, B. T. Villanueva, C. M. van Breda, S. G. (2018) Drinking Water Nitrate and Human Health: An Updated Review. *Int J Environ Res Public Health*. 2018 Jul 23;15(7):1557. doi: 10.3390/ijerph15071557. PMID: 30041450; PMCID: PMC6068531.
- 71) Ward, M.H., Jones, R.R., Brender, J.D., de Kok, T.M., Weyer, P.J., Nolan, B.T., Villanueva, C.M., van Breda, S.G. (2018). Drinking water nitrate and human health: an updated review. *Int. Journal of Environmental Research. Public Health* <https://doi.org/10.3390/ijerph15071557>.
- 72) Wei, X. Zhou, Y. Ran, L. Chen, M. Zou, J. Fan, Z. and & Fu, Y. (2024). Sources and Transformation of Nitrate in Shallow Groundwater in the Three Gorges Reservoir Area: Hydrogeochemistry and Isotopes. *Water*. 16(22), 3299. <https://doi.org/10.3390/w16223299>.
- 73) Widory, D. Petelet-Giraud, E. Negrel, P. and Ladouche, B. (2005). Tracking the sources of nitrate in groundwater using coupled nitrogen and boron isotopes: a synthesis. *Environ. Sci. Technol.* 39, 539e548. <https://doi.org/10.1021/es0493897>.
- 74) World Health Organization. (2003). Nitrate and nitrite in drinking-water: background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality. World Health Organization. <https://iris.who.int/handle/10665/75380>.
- 75) Wu, Y. Wang, J. Liu, Z. Li, C. Niu, Y. and Jiang, X. (2025) Seasonal nitrate input drives the spatiotemporal variability of regional surface water-groundwater interactions, nitrate sources and transformations. *Journal of Hydrology*. volume 655, 132973. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2025.132973>
- 76) Ye, H. Tang, C. and Cao, Y. (2021). Sources and transformation mechanisms of inorganic nitrogen: Evidence from multi-isotopes in a rural-urban river area. *Science of The Total Environment*. Volume 794. 148615. ISSN 0048-9697. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148615>.
- 77) Yue, F. J. Li, S. L. Liu, C.Q. Zhao, Z.Q. and Hu, J. (2013). Using dual isotopes to evaluate sources and transformation of nitrogen in the Liao River, northeast China. *Appl. Geochem.* 36, 1–9.
- 78) Zaryab, A. Alijani, F. Knoeller, K. Minet, E. Musavi, SF. and Ostadhashemi Z. (2024) Identification of groundwater nitrate sources in an urban aquifer (Alborz Province, Iran) using a multi-parameter approach. *Environmental Geochemistry and Health*. 46(3):100. doi: 10.1007/s10653-024-01872-0. PMID: 38467701.
- 79) Zendeabad, M. Cepuder, P. Loiskandl, W. and Stumpp, C. (2019). Source identification of nitrate contamination in the urban aquifer of Mashhad, Iran. *Journal of Hydrology: Regional Studies*. Volume 25. 100618. ISSN 2214-5818. <https://doi.org/10.1016/j.ejrh.2019.100618>.
- 80) Zhang, D. Li, X.-D. Zhao, Z. Q. and Liu, C.-Q. (2015). Using dual isotopic data to track the sources and behaviors of dissolved sulfate in the western North China Plain. *Appl. Geochem.* 52, 43–56.
- 81) Zhou, Q. Zhang, J. Xing, K. Wei, J. and Yao Y. (2024). Groundwater nitrate contamination in China: Spatial distribution, temporal trend, and driver analysis. *Environmental Research*, Volume 262, Part 2, 119932, ISSN 0013-9351, <https://doi.org/10.1016/j.envres.2024.119932>.

Integration of Simple and Rapid Reference Ion Method (RIM) and Hydrogeochemical Interpretations for Determining the Source of Nitrate in Groundwater of the Izeh Plain, Northeast Khuzestan

Ali Mahrabinejad¹, Nasrollah Kalantari^{*2}, Farshad Alijani³, Seyedeh Fatemeh Mousavi⁴

1- PhD Candidate in Hydrogeology, Department of Geology, Faculty of Earth Sciences, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

2- Professor of Hydrogeology, Department of Geology, Faculty of Earth Sciences, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

3- Assistant Professor of Hydrogeology, Department of Mineral and Ground Water Resources, Faculty of Earth Sciences, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran

4- MSc in Hydrogeology, Consultant Engineers of Kamiab Gostar Jonoub, Ahvaz, Iran

Corresponding Author Email: n.kalantari@scu.ac.ir

Abstract

The Izeh Plain in northeast Khuzestan, with a population of over 200,000 people, faces significant nitrate contamination in its groundwater due to its location on an alluvial aquifer, extensive agricultural activities, and wastewater disposal through absorption wells. This study aimed to investigate the hydrogeochemistry of the Izeh aquifer, determine the extent of human impacts on groundwater chemistry, and evaluate the efficiency of the simple and rapid Reference Ion Method (RIM) in identifying the primary sources of nitrate pollution and estimating the relative contribution of each source. Groundwater samples were collected from 19 water wells during both dry and wet



انجمن علوم و فناوری منابع آب ایران

تحقیقات منابع آب ایران

seasons. Hydrochemical diagrams, statistical analyses, including Pearson correlation coefficients, factor analysis, and cluster analysis, were applied to identify influencing factors. The results showed that the hydrochemistry of the aquifer is influenced by adjacent carbonate formations, karstic aquifers and mixing with infiltrated wastewater, leading to increased chloride and nitrate concentrations in the groundwater. The results indicated that in the dry season, the largest share of nitrate sources was attributed to sewage and manure, while in the wet season, the contribution from chemical fertilizers increased. Validation of the RIM results with landuse maps demonstrated good agreement between the identified nitrate sources and upstream landuse in the groundwater flow direction. This study confirmed the high capability of the RIM method in identifying nitrate pollution sources and suggested that threshold values for identifying nitrate sources should be determined locally. The findings of this research can assist decision-makers in managing the quality of groundwater resources.

Keywords: Groundwater pollution. Nitrate to chloride ratio. Reference Ion. Izeh aquifer.

ویراستاری نشده، غیر قابل استناد