تحقیقات منابع آب ایران
Iran-Water Resources Research

سال بیست و دوم، شماره ۱، بهار ۱۴۰۵
Volume 22, No.1, Spring 2026 (IR-WRR)
۱۷-۳۷

# تلفیق روش ساده و سریع یون مرجع (RIM) و تفاسیر هیدروژئوشیمی به‌منظور تعیین منشأ نیترات آب زیرزمینی دشت ایذه، شمال شرق خوزستان

علی محرابی نژاد[۱]، نصراله کلانتری[۲*]، فرشاد علی‌جانی[۳]، سیده فاطمه موسوی[۴]

## چکیده

دشت ایذه در شمال شرق خوزستان با جمعیتی بیش از ۲۰۰ هزار نفر، به دلیل قرارگیری 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 ایذه، 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 مؤثر به کار رفت. نتایج نشان داد که هیدروشیمی آبخوان تحت تأثیر 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 مشخص‌شده 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 به‌صورت 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 ایذه.

تاریخ دریافت مقاله: ۱۴۰۴/۴/۲۸

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۴۰۴/۹/۱۳

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

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

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

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

*- نویسنده مسئول

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

*A. Mahrabinejad[1], N. Kalantari[2*], F.Alijani[3], and F. Mousavi[4]*

## Abstract

The Izeh Plain northeast Khuzestan, with a population of over 200,000 people, faces significant nitrate contamination in its groundwater resources as a result of 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 their relative contributions. Groundwater samples were collected from 19 water wells during both dry and wet 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 and karstic aquifers 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 landuse upstream 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:*** Groundwate Pollutionr, Nitrate to Chloride Ratio, Reference Ion, Izeh Aquifer.

Received: July 19, 2025
Accepted: December 4, 2025

1- Ph.D. 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. Email: n.kalantari@scu.ac.ir
3- Assistant Professor of Hydrogeology, Department of Mineral and Ground Water Resources, Faculty of Earth Sciences, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran.
4- M.Sc. in Hydrogeology, Consultant Engineers of Kamiaab Gostar Jonoub, Ahvaz, Iran.
*- Corresponding Author
Doi: 10.22034/iwrr.2025.535679.2922

This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

## ۱- مقدمه

نیتروژن در طبیعت به شکل‌های شیمیایی متنوعی از جمله نیتروژن آلی، آمونیوم ($NH_4^+$)، نیتریت ($NO_2^-$)، نیترات ($NO_3^-$)، اکسید نیتروژن ($N_2O$)، اکسید نیتریک (NO) یا گاز نیتروژن غیر آلی ($N_2$) وجود دارد. تبدیل گاز نیتروژن به نیترات و نیتریت 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 (نیتریفیکیشن)[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 نیتریت تبدیل می‌کند. سپس گونه‌های باکتریایی دیگر مانند نیتروباکتر[۴]، نیتریت را به نیترات اکسید می‌کنند. نیترات‌زدایی[۵]، احیا نیترات به گاز نیتروژن است که چرخه نیتروژن را تکمیل می‌کند. به‌طور کلی فرایندهای درگیر در چرخه نیتروژن شامل تثبیت، معدنی شدن، نیترات‌زایی، ادغام، اکسیداسیون بی‌هوازی آمونیوم (آناموکس)[۶] و نیترات‌زدایی است. گاز نیتروژن عضو انتهایی بخش احیایی و یون نیترات عضو انتهایی بخش اکسیداسیون در چرخه نیتروژن 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) غیرقابل جذب توسط ذرات رسی آبخوان (Kenny, 1989)، و متحرک بوده و به آسانی فروشویی شده و وارد آب‌های زیرزمینی می‌شود. نیترات به‌عنوان یک یون نابرجای ناشی از فعالیت‌های انسانی، یک آلاینده و معضل اساسی در رابطه با آب‌های زیرزمینی در سطح جهان است. آب‌های زیرزمینی حاوی نیترات ممکن است به درون آب‌های سطحی تخلیه شده و سبب یوتریفیکاسیون (تغذیه گرایی)[۷] می‌شود. یوتریفیکاسیون باعث رشد جلبک‌ها و گیاهان و تحمیل شرایط فقدان اکسیژن و در نهایت تخریب اکوسیستم‌های آبزی 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 نیتروژن فعال به‌صورت گازهای $N_2$ و $N_2O$ 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 نیتروژن 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 et al. (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 داری مقداری زیادی آمونیوم بوده و میزان کمی نیترات دارند. ولی هنگامی که اکسید می‌شوند، باکتری‌ها آمونیوم را به نیترات تبدیل می‌کنند و غلظت نیترات به‌شدت افزایش پیدا می‌کند (Ye et al., 2021). Zendehbad et al. (2019) ورود مستقیم نیترات از کودهای معدنی و فاضلاب و ورود نیترات حاصل از نیتریفیکاسیون 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 تأیید 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 (Chen et al., 2014; Gibrilla, 2020; Wang et al., 2021; Wie et al., 2024) از مهم‌ترین منشأهای نیترات هستند.

گزارش‌های زیادی از آلودگی آب‌های زیرزمینی به نیترات در جهان از جمله در منطقه مدیترانه (Heaton et al., 2012; Re et al., 2017)، منطقه خودمختار 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، به‌ویژه 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[۱۰] (RIM) یک روش ساده، سریع و کم‌هزینه 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 است. 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 ($Cl^-$ ($n(Cl^-)$)، به‌طور 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 به‌طور 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 et al. (2020) گزارش دادند که نسبت بالای $NO_3^-/Cl^-$ ممکن است نشان‌دهنده 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 $NO_3^-/Cl^-$ 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 al., 2022).

دشت ایذه، با جمعیتی بالغ بر ۲۰۰ هزار نفر، یک منطقه مهم در شمال شرق خوزستان است که تأمین آب شرب پایدار برای آن از اهمیت خاصی برخوردار است. به دلیل قرارگیری 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 کارآیی مدل RIMدر شناسایی منابع اصلی آلودگی نیترات آب‌های زیرزمینی و برآورد سهم نسبی هرکدام از منابع در افزایش نیترات در چاه‌های منتخب نمونه‌برداری شده به‌عنوان معرف آبخوان، است. با توجه به هزینه‌بر 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- زمین‌شناسی 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 ´۵۰ °۴۹ تا ´۵۵ °۴۹ شرقی و ´۴۷ °۳۱ تا ´۵۲ °۳۱ 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 به‌صورت ۵۰ درصد در زمستان، ۳۲ درصد در پاییز، ۱۷ درصد در بهار و حدود ۱ درصد در تابستان است. دشت ایذه دارای دو تالاب میانگران (در شمال) و بندان (در جنوب شرق) است. به دلیل خشکسالی‌های پی‌درپی و برداشت بی‌رویه از منابع آب زیرزمینی، تالاب بندان کاملاً خشک شده و تالاب میانگران 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- فهلیان هستند که متعلق به دوره کرتاسه زیرین هستند. 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- سرک و داریان- فهلیان احاطه شده است. رسوبات آبرفتی آبخوان ایذه عمدتاً شامل مواد درشت‌دانه در حاشیه دشت است که به‌تدریج 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 بهره‌برداری کشاورزی و صنعتی با عمق ۵ تا ۱۳۰ متر (متوسط عمق ۴۹ متر) وجود دارد که سالانه از آنها حدود ۱۶/۴۲ میلیون مترمکعب آب برداشت می‌شود. آب شرب شهر ایذه از ۲۰ حلقه چاه آهکی در حاشیه دشت تأمین 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 مترمکعب است.

بر اساس نقشه هم‌تراز 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 تخلیه‌ای 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 تأمین 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 بالاآمدگی 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 درشت‌دانه آبخوان تا جنوب شرقی جریان یافته و وارد آبخوان نعل اسبی می‌شود (Alijani, 2002). بخش مطالعاتی این پژوهش به مساحت ۵۰ کیلومترمربع در جنوب آبخوان ایذه، جایی که برهمکنش آب آبخوان شهری، زمین‌های کشاورزی، آب‌های کارستی و تالاب بندان روی می‌دهد (شکل ۱).

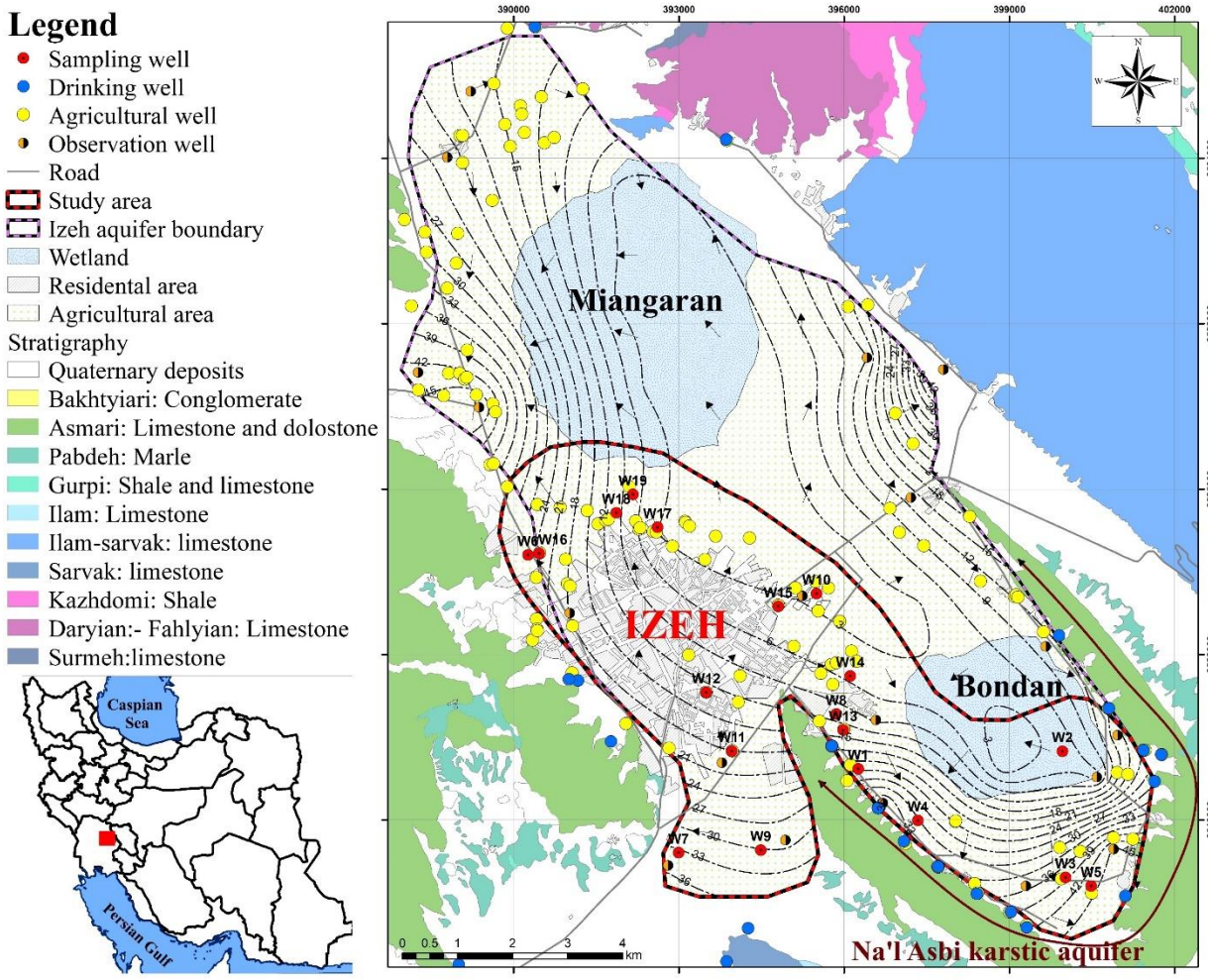



**Fig. 1- Izeh Plain location, groundwater depth in july 2024 and land use**

**شکل ۱- موقعیت محدوده مورد مطالعه آبخوان ایذه، تراز آب زیرزمینی در تیر ۱۴۰۳ و کاربری اراضی**

## ۲-۲- جمع‌آوری داده و روش‌شناسی

به‌منظور شناسایی و تعیین سهم منشأهای نیترات آبخوان ایذه، علاوه بر جمع‌آوری داده‌های مربوط به بارش و سطح آب چاه‌های مشاهده‌ای در دوره مطالعه، داده‌های مربوط به عمق، آبدهی، تخلیه سالانه و موقعیت جغرافیایی چاه‌های بهره‌برداری نیز جمع‌آوری شد. سپس با توجه به وضعیت عمومی چاه‌های بهره‌برداری، ۱۹ حلقه چاه آب برای نمونه‌برداری در دو دوره خشک (آبان ۱۴۰۲) و مرطوب (اردیبهشت ۱۴۰۳) انتخاب شد. توزیع مکانی چاه‌های بهره‌برداری به صورتی بود که بتواند ترکیب هیدروشیمی آب تغذیه‌ای 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 نمونه‌های آب شامل کاتیون‌های کلسیم، منیزیم، سدیم، پتاسیم، و آمونیوم و آنیون‌های بی‌کربنات، سولفات، کلرید، نیترات، و نیتریت بوده که در آزمایشگاه سازمان آب و برق خوزستان و آزمایشگاه البرز آزما تحت پروتکل‌های استاندارد ملی انجام گرفت. پارامترهای آماری نتایج سنجش نمونه‌های آب برای هر دو فصل در جدول ۱ و ۲ ارائه شده است. مبنای روش انجام کار در این مقاله بر بررسی هیدروشیمی، تحلیل‌های آماری و در استفاده از روش یون مرجع برای تعیین منابع نیترات است. هیدروشیمی آبخوان در دو بخش متأثر از شرایط طبیعی و متأثر از فعالیت‌های انسانی و با استفاده از نمودارهای چند متغیره و نسبت‌های یونی بررسی شد. هیدروشیمی عمومی آبخوان با استفاده از نمودار پایپر، نمودارهای چند متغیره تبادل یونی، سختی و شوری تبیین شد. در ادامه با استفاده از نمودارهای چند متغیره نیترات با سایر پارامترهای هیدروشیمیایی، تغییرات مکانی نیترات و کلرید و تأثیرات انسانی بر هیدروشیمی آبخوان بررسی شد. در تحلیل‌های آماری ضرایب همبستگی، تحلیل عاملی[۱۱] و تحلیل خوشه‌ای سلسله مراتبی[۱۲] برای نمونه‌های هر دو دوره استفاده شد. به سبب ماهیت پیوسته و کمی نمونه‌ها، همبستگی پیرسون بین نمونه‌ها محاسبه شد.

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

**جدول ۱- نتایج آنالیز آب چاه‌های منتخب در فصل خشک (آبان ۱۴۰۲)**

| unit | Ca2+ | Mg2+ | Na+ | K+ | HCO3- | SO42- | Cl- | NO2- | NO3- | NH4+ | TDS | EC | pH |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | mg/l | | | | | | | µmoh/cm | |
| 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 for selected wells in the wet season (May 2024)**

**جدول ۲- نتایج آنالیز آب چاه‌های منتخب در فصل مرطوب (اردیبهشت ۱۴۰۳)**

| unit | Ca2+ | Mg2+ | Na+ | K+ | HCO3- | SO42- | Cl- | NO2- | NO3- | NH4+ | TDS | EC | pH |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | mg/l | | | | | | | µmoh/cm | |
| 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 مؤلفه 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 مشاهده‌ای که عامل نامیده می‌شود بیان می‌شود (Nowroozi Qushblagh and Asghari Moghadam, 2019). همبستگی هر متغیر با هر عامل بار عاملی نامیده می‌شود و عامل‌ها سازوکارهای مؤثر بر روی ترکیب آب زیرزمینی را نشان می‌دهند (Ho, 2001). پیش از انجام تحلیل عاملی، مقدار شاخص کفایت نمونه‌برداری کایزر- می‌یر- اولکین[۱۳] (KMO) و تست بارتلت[۱۴] انجام شد. نتایج نشان داد که در هر دو دوره KMO>0.6 و sig<0.05 است از این‌رو کفایت نمونه‌ها برای انجام تحلیل عاملی تأیید شد. در این مطالعه تحلیل عاملی برای پارامترهای هدایت الکتریکی، اسیدیته و یون‌های نیترات، نیتریت، آمونیوم، کلسیم، منیزیم، سدیم، بی‌کربنات، سولفات و کلرید استفاده شد. ماتریس همبستگی بر اساس همبستگی پیرسون تشکیل و عامل‌ها استخراج شدند. به‌منظور ساده‌سازی ساختار عاملی و تفسیرپذیر کردن آن از روش متعامد[۱۵] برای چرخش عامل‌ها استفاده شد. در تحلیل خوشه‌ای سلسه مراتبی به‌منظور 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، به‌منظور اندازه‌گیری تفاوت بین گروه‌ها از روش مربع فاصله اقلیدسی به دلیل سازگاری بیشتر با معیارهای واریانس محور مثل واردو تأکید بر تفاوت‌های بزرگ بین مقادیر (Everitt et al., 2011). در نهایت با استفاده از روش یون مرجع، منابع نیترات در محدوده آبخوان مطالعاتی تعیین شد. 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 می‌شود. مقادیر به دست آمده جدید بر روی نمودار پراکنش ترسیم شده و جهت تعیین منشأ نیترات از آنها استفاده می‌شود:

$$C_i^j = r_r^j c_i^j \qquad (۱)$$

که $c_i^j$، غلظت مولار نمونه i (i=1,2,3,…n) در دوره j (j=1,3,5,…) (بر حسب میلی‌مول بر لیتر)، $C_i^j$، غلظت مولار جدید نمونه(n…,3,2,1=i) i در دوره (…,5,3,1=j) j (بر حسب میلی‌مول بر لیتر) و $r_r^j$، ضریب همبستگی بین غلظت $NO_3^-$ و $Cl^-$ در دوره (…,5,3,1=j) j در منطقه r است (Ke et al., 2021). منشأ نیترات بر اساس رابطه بین نسبت مولی کلرید به نیترات و غلظت مولی کلرید بر مبنای منابع معتبر در جدول ۳ ارائه شده است. با این حال بر اساس نظر Ke et al. (2021)، مقادیر مرجع منشأهای احتمالی نیترات می‌توانند از یک منطقه به منطقه دیگر به دلیل سبک زندگی و شیوه‌های کشاورزی متفاوت باشند. بنابراین، لازم است آستانه‌های مولی کلرید و نسبت مولی نیترات به کلرید برای شناسایی منابع بالقوه نیترات در مناطق تحقیقاتی خاص تعیین شود (Ke et al., 2021).

**Table 3- Threshold value of $nCl^-$ and $n(NO_3^-)/n(Cl^-)$ used for identifying $NO_3^-$-source in surface water**

**جدول ۳- مقادیر مرجع $n(NO_3^-)/n(Cl^-)$ و غلظت مولی کلرید استفاده شده برای تعیین منشأ نیترات در آب‌های سطحی**

| $NO_3^-$-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 میلی‌گرم بر لیتر و در فصل مرطوب بین۸ تا ۲۰۶۸ با میانگین ۶۰ میلی‌گرم بر لیتر است. ارزیابی آلودگی نیترات در آب‌های زیرزمینی با شاخص‌ها و استانداردهای مختلفی ارزیابی می‌شود. بر اساس استاندارد سازمان جهانی بهداشت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر (WHO, 2011)، بر اساس استاندارد آب آشامیدنی ایران ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر (ISIRI, 1997)، بر اساس استاندارد آژانس حفاظت از محیطزیست آمریکا ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر برحسب نیتروژن (تقریباً معادل ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر نیترات) (Ward et al., 2018) و بر اساس استاندارد سازمان خواروبار جهانی ۲۲ میلی‌گرم بر لیتر برای مصارف کشاورزی (Misstear et al., 2017) است. بررسی تغییرات مکانی نیترات نشان‌دهنده یک هاله آلوده با غلظت بیش از ۵۰ میلی‌گرم در لیتر (۰/۸ میلی‌مولار) در نیمی از آبخوان مورد بررسی

است. این هاله آلوده در فصل خشک حدود ۲۴ کیلومترمربع (۴۸ درصد مساحت منطقه مورد مطالعه) است که در فصل مرطوب به ۲۷ کیلومترمربع (۵۸ درصد منطقه) افزایش می‌یابد. علاوه بر افزایش مساحت هاله آلوده، شدت آلودگی نیز در فصل مرطوب نسبت به فصل خشک افزایش یافته (میانگین وزنی از ۵۱ میلی‌گرم بر لیتر به ۶۲ میلی‌گرم) و دامنه آلودگی نیتراته آبخوان نیز گسترده‌تر 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).

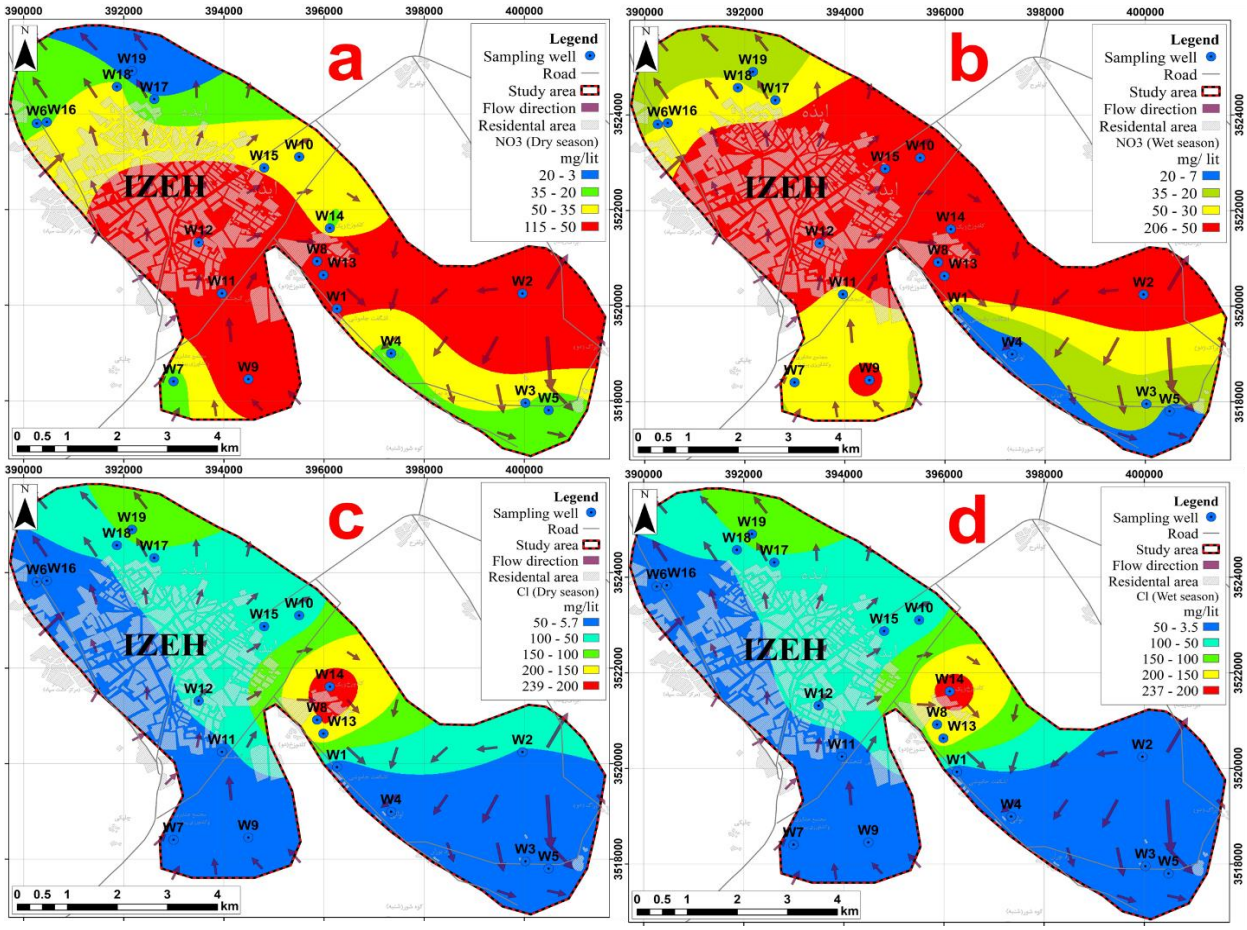



**Fig. 2- Spatial variations of molar concentration of $Cl^-$ and $NO_3^-$ and $NO_3^-/Cl^-$ molar ratio in the dry season (a &c) and wet season (b & d)**

**شکل ۲- تغییرات مکانی نسبت مولی $NO_3^-/Cl^-$ و غلظت مولار $Cl^-$ و $NO_3^-$ در فصل خشک (a & c) و فصل مرطوب (b & d)**

تغییرات غلظت کلرید در فصل خشک بین ۶ تا ۲۳۹۵ با میانگین ۷۰/۱۲ میلی‌گرم بر لیتر و در فصل مرطوب ۴ تا ۲۳۷ با میانگین ۶۳/۴ میلی‌گرم بر لیتر است. معمولاً غلظت کلرید در آب‌های زیرزمینی شیرین کمتر از ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر (۵/۷ میلی‌مولار) است (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 زمین‌شناسی دارد، به علت رقیق شدن در اثر تغذیه از بارش و نیز کاهش زمان ماندگاری آب، به‌شدت در آب زیرزمینی کاهش یابد؛ اما برخلاف انتظار میزان کلرید در فصل مرطوب به مقادیر فصل خشک نزدیک بوده و انحراف از معیار در هر دو فصل تقریباً ۵۰ است. از این‌رو وجود یک منشأ پایدار مثل فاضلاب تأیید می‌شود. وجود مقادیر بالای کلرید در زیر شهر و حاشیه شهر ایذه این نکته را تأیید می‌کند.

### ۳-۲- نمودارهای هیدروشیمی

به‌منظور بررسی تأثیر 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- a). تیپ غالب در نمونه‌های دو دوره بی‌کربناته و رخساره غالب کلسیک تا منیزیک است. این نوع آب نابالغ، بیانگر محیط تغذیه‌ای و انحلال کربنات‌ها است. که با توجه به الگوی جریان و مجاورت آبخوان ایذه با سازند آهکی آسماری توجیه‌پذیر است. نکته قابل‌توجه بر روی نمودار لوزی پایپر در شکل ۳- a (خط سیاه‌رنگ)، روند خطی نمونه‌ها در هر دو دوره است که می‌تواند تکامل آب تیپ کربناته به سمت آب‌های سولفاته 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- b)، تجمع اکثر نمونه‌ها حول نقطه مبدأ مختصات بوده و از این‌رو برای اکثر نمونه تبادل یونی رخ نداده و انحلال کلسیت، دولومیت، و تبخیری‌ها به‌طور 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 تأثیر پدیده اختلاط آب قرار گرفته‌اند. بر اساس نمودار دو متغیره TDS-TH (شکل ۳- c)، آب‌های مورد مطالعه از نوع شیرین و سخت است. سختی آب به دلیل حضور منیزیم و کلسیم ناشی از انحلال کانی‌های کربناته و ژیپس در آبرفت و تغذیه از واحدهای 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 میلی‌گرم بر لیتر است (Li et al., 2020). نمودار شوری یونی کل در شکل ۳- d، 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 تأیید می‌کند. بر این اساس هیدروشیمی عمومی آبخوان ایذه متأثر از کانی‌های کربناتی در آبرفت و آبخوان‌های کارستی مجاور که دشت ایذه را احاطه کرده، است (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 ژیپس، اختلاط با فاضلاب نفوذی تیپ کلروره، و در مواردی تبادل یونی معکوس است.

به‌منظور درک اثرات انسانی بر هیدروژئوشیمی آبخوان ایذه و سازوکار مؤثر بر ترکیب نهایی آب زیرزمینی از نسبت‌های یونی با رویکرد به تأثیر مقادیر نیترات بر ترکیب آب زیرزمینی و تعیین منشأ 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 منشأ انحلال کربناته بوده و به سمت صفر متمایل می‌شوند. نمونه‌های نیترات بالا و کلرید کم نیز با منشأ 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- a)، منشأ نیترات در آب زیرزمینی آبخوان ایذه، به سه گروه گرایش دارد. منشأ کشاورزی، منشأ تبخیر- شهری و منشأ اختلاطی. برای تعدادی از نمونه‌ها که عمدتاً نزدیک خط ۱:۱ بودند فعالیت‌های کشاورزی منشأ نیترات محسوب می‌شود (Liu et al., 2021). برای نمونه‌های داخل مثلث که گرایش به رأس تبخیری- شهری دارند، با توجه به کم‌رنگ بودن نقش واحدهای تبخیری در منطقه، عمده منشأ نیترات فاضلاب شهری در نظر گرفته شده است. سایر نمونه‌ها دارای منشأ اختلاطی نیترات هستند.

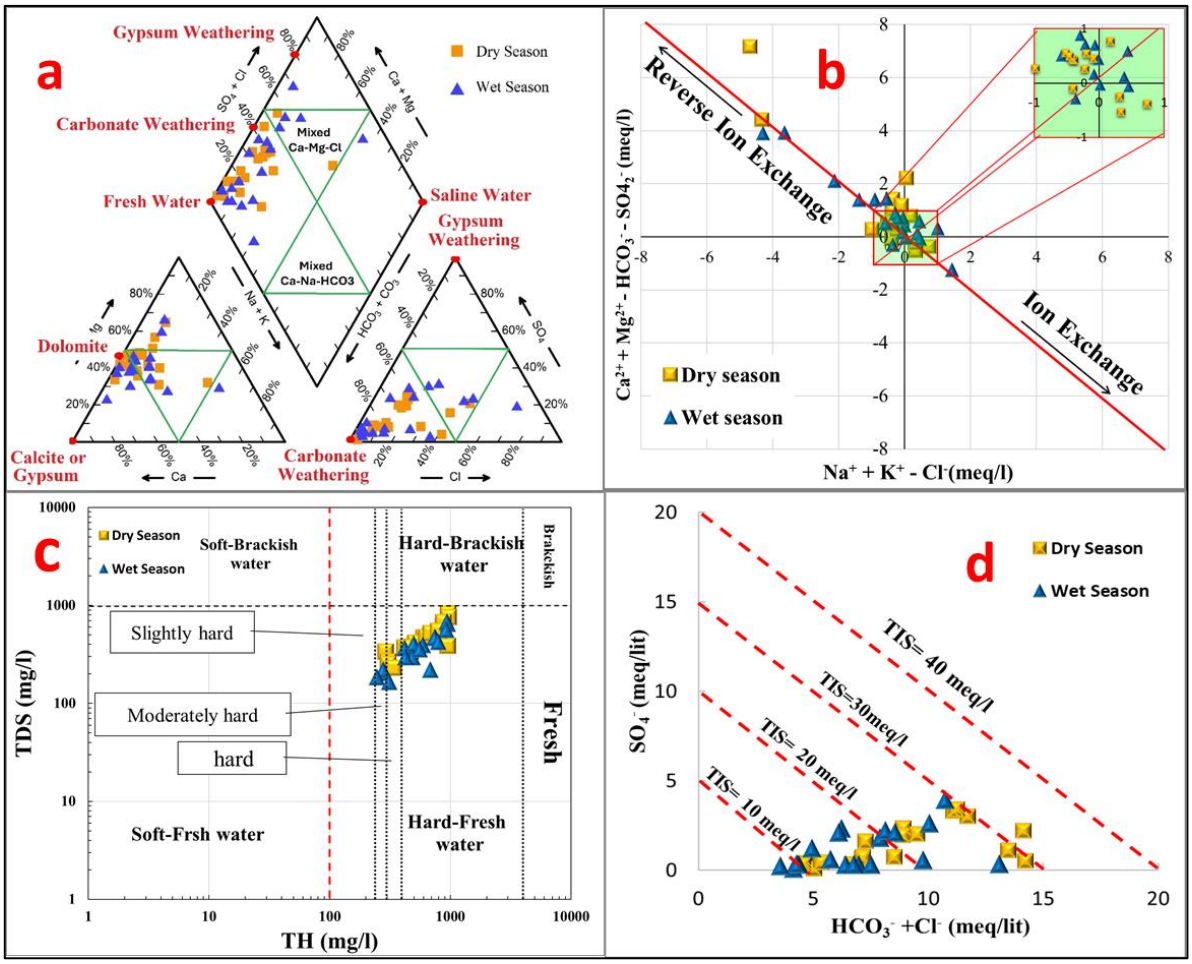



**Fig. 3- a) Piper diagram (Piper, 1944), b) Ion exchange diagram (Jankowski et al., 1998), c) Bivariate TDS-TH diagram (Liu et al., 2020), d) Total Ionic Salinity (TIS) diagram (Li et al., 2020)**

**شکل۳- 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)**

سولفات موجود در آب‌های زیرزمینی از منابع طبیعی (اکسیداسیون پیریت، حل شدن گچ، سولفات خاک، بارش‌های جوی) و منابع انسانی (فاضلاب شهری، کودهای آلی و شیمیایی، و فاضلاب صنعتی) منشأ می‌گیرد (Clark and Fritz, 1997; Krouse and Mayer, 2000; Puig et al., 2013; Zhang et al., 2015; Jakobczyk-Karpierz and Slosarczyk, 2022). نمودار نسبت یونی $SO_4/Na$ در برابر $NO_3/Na$ که غالباً برای تعیین سهم فاضلاب و پساب‌های صنعتی بر روی کیفیت آب به کار می‌رود، نشان می‌دهد که نمونه‌ها در سه گروه اصلی جای می‌گیرند (شکل ۴- b). گروه اول تحت تأثیر، کودهای کشاورزی و فاضلاب شهری- حیوانی قرار گرفته و مقدار نیترات در آنها زیاد است. گروه دوم دارای سولفات بالا هستند و احتمالاً تحت تأثیر آلاینده‌های شهری و انحلال ژیپس از بقایای سازند گچساران در آبرفت است.

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

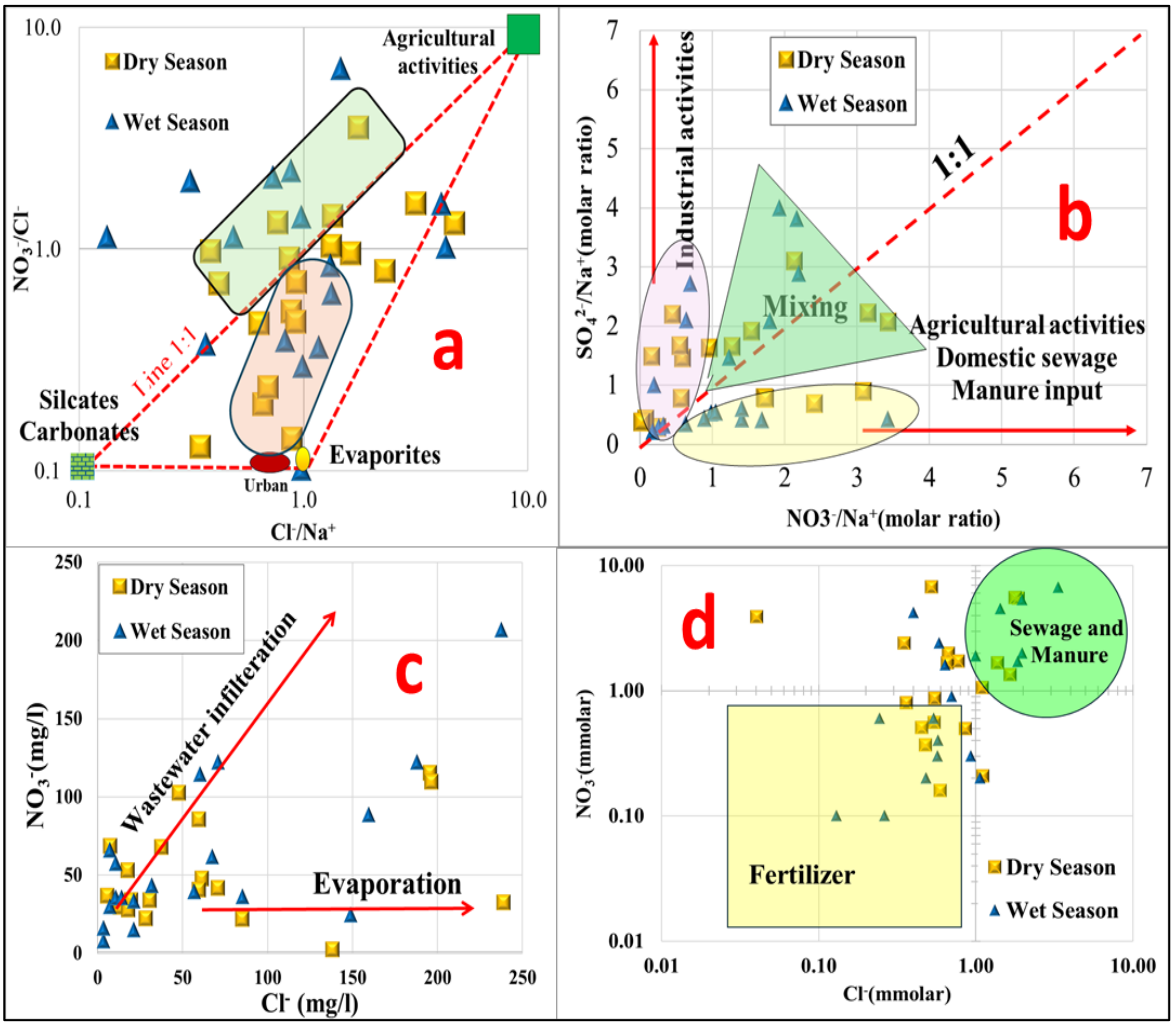



**Fig. 4- a) $NO_3^-/Na^+$ vs. $Cl^-/Na^+$ end-member diagram (Wang et al., 2021), b) $SO_4^{2-}/Na^+$ vs. $NO_3^-/Na^+$ ion ratio diagram (Taussi et al., 2022), c) $Cl^-$ vs. $NO_3^-$ diagram (Senthilkumar & Rajmohan, 2023), d) $nCl^-$ vs. $nNO_3^-$ diagram (Li et al., 2022)**

**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 $NO3^-/Na^+$ (Taussi et al., 2022)، c) نمودار $Cl^-$ در برابر $NO_3^-$ (Senthilkumar and Rajmohan, 2023)، d) نمودار $nCl^-$ در برابر $nNO_3^-$ (Li et al., 2022)**

## ۳-۳- تحلیل‌های آماری

بر اساس ماتریس همبستگی محاسبه شده برای مؤلفه‌های کلسیم، منیزیم، سدیم، پتاسیم، بی‌کربنات، کلرید، سولفات، مجموع مواد جامد، اسیدیته، نیترات، نیتریت و آمونیوم، در فصل خشک بالاترین ضرایب همبستگی پیرسون ($p<0.05$)، بین زوج مؤلفه به‌صورت Ca-Cl (۰/۹)، $Mg-HCO_3$ (۰/۹) و SO4-Na (۰/۸) است. در فصل خشک نیز بالاترین ضرایب همبستگی پیرسون ( $p<0.05$, 0.01)، بین زوج مؤلفه به‌صورت NO3-Cl (۰/۷۳)، Cl-Na (۰/۷)، NO3-Na (۰/۶۸) و Mg-HCO3 (۰/۶۹) است (جدول۴).

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 می‌شوند. در ماتریس عوامل فصل خشک (جدول ۵) پارامترهای سدیم، سولفات، کلرید، و هدایت الکتریکی دارای بار عاملی بیش از ۰/۶ برای عامل ۱ هستند. پارامترهای کلسیم، منیزیم، بی‌کربنات و هدایت الکتریکی دارای بار عاملی بیش از ۰/۶ برای عامل ۲ هستند.

**Table 4- Correlation Matrix of Hydrochemical Parameters**

**جدول ۴- ماتریس همبستگی بین مؤلفه‌های 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 | 0.55* | 0.22 | 0.35 | 0.67** | -0.51 | 0.08 | 0.19 | -0.01 |
| Mg | 0.55* | 1 | 0.11 | 0.51* | 0.69** | 0.65** | 0.38 | 0.81** | -0.27 | 0.23 | 0.25 | 0.17 |
| Na | 0.32 | 0.56* | 1 | 0.03 | -0.38 | 0.35 | 0.70** | 0.37 | 0.06 | 0.53* | 0.68** | 0.04 |
| K | 0.32 | 0.70** | 0.29 | 1 | 0.29 | 0.42 | -0.07 | 0.22 | 0.19 | -0.20 | 0.00 | -0.16 |
| $HCO_3$ | 0.66** | 0.90** | 0.60* | 0.55* | 1 | 0.05 | -0.15 | 0.44 | -0.04 | -0.10 | -0.19 | 0.21 |
| $SO_4$ | 0.32 | 0.75** | 0.80** | 0.39 | 0.73** | 1 | 0.48* | 0.69** | -0.56 | 0.37 | 0.47* | -0.03 |
| Cl | 0.90** | 0.71** | 0.39 | 0.54* | 0.71** | 0.40 | 1 | 0.75** | -0.36 | 0.55* | 0.73** | -0.03 |
| TDS | 0.79** | 0.90** | 0.63** | 0.59* | 0.95** | 0.73** | 0.86** | 1 | -0.52 | .48* | 0.53* | 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 | 0.59** | 0.40 |
| $NO_3$ | 0.69** | 0.37 | -0.02 | 0.30 | 0.41 | 0.03 | 0.66** | 0.52* | -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 | 0.58* | -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).

همچنین، در عامل ۲ بار عاملی نیترات تقریباً ۰/۶ است. بر این اساس در فصل خشک عامل اول مؤثر بر ترکیب هیدروشیمی آب انحلال کلریدها و سولفات‌ها و عامل دوم انحلال کربنات‌ها و نفوذ نیترات از فاضلاب است. 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 می‌شوند. در فصل مرطوب بر اساس ماتریس بارهای عاملی، عوامل اصلی (جدول ۵) یون‌های سدیم، کلرید، نیترات و نیتریت دارای بیشترین بار عاملی مؤثر بر عامل ۱ هستند. این ترکیب یونی بیانگر انحلال کلریدها و ترکیبی ناهمگنی از شرایط اکسیدان و احیایی در آبخوان است که نفوذ و تاب‌آوری نیترات از فاضلاب و کودهای شیمیایی بیانگر محیط اکسیدان، و بار زیاد نیتریت نشان‌دهنده محیط احیایی و احتمالاً بروز فرایند نیترات‌زدایی است. در عامل دوم، پارامترهای منیزیم، بی‌کربنات و هدایت الکتریکی دارای بار عاملی بیش از ۰/۶ و یون سولفات تقریباً دارای بار عاملی ۰/۶ است، که نشان‌دهنده 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 (۰/۳) است. بر این اساس به نظر می‌رسد که تبادل یونی سومین فرایند مؤثر 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 واحدهای کربناتی بوده و به نظر می‌رسد که متأثر 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، متأثر از تغذیه با منشأ چندگانه دچار پدیده اختلاط آب و در هم آمیختگی ترکیب شیمیایی شده‌اند.

**Table 5- Results of factor analysis using principal component analysis with varimax and Kaiser normalization**

**جدول ۵- نتایج تحلیل عاملی به روش تحلیل مؤلفه اصلی با واریمکس و نرمال‌سازی کایزر**

| Season | Dry season | | Wet season | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Factor | 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 |

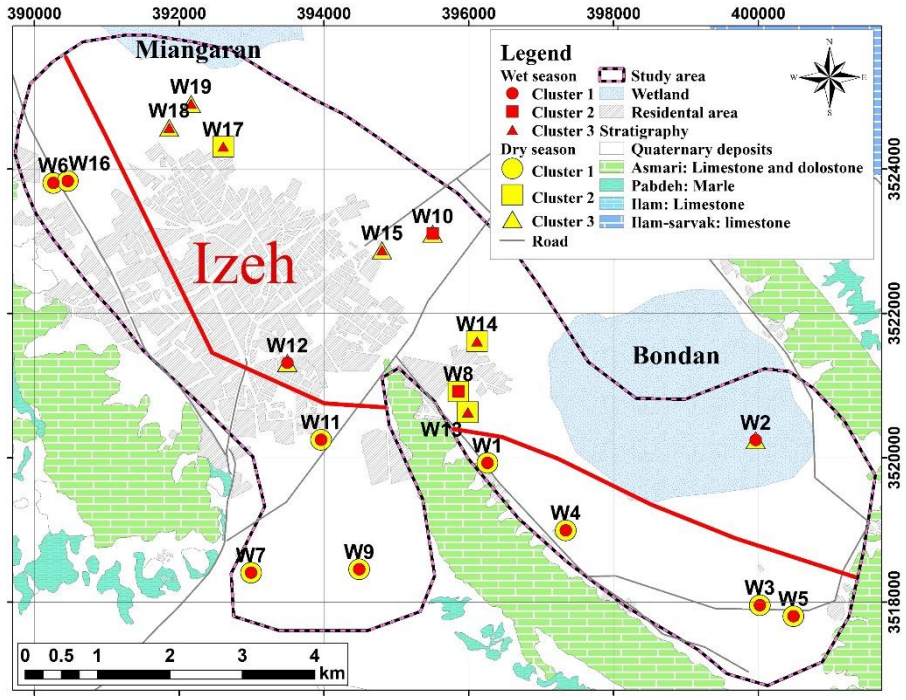



**Fig. 5- Location of clustered samples (Cluster 1 is separated from the other clusters by a red line)**

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

## ۳-۴- تحلیل همبستگی، تعیین منشأ نیترات با استفاده روش یون مرجع و صحت‌سنجی 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 ۰/۶۶۴+ است. با این حال همبستگی معنی‌داری بین نسبت مولی $NO_3^-/Cl^-$ 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 ۰/۷۳+ و بین نسبت مولی $NO_3^-/Cl^-$ و غلظت مولار کلرید، ۰/۵۴۸- ($p< 0.05$) است. در این فصل بین نسبت مولی $NO_3^-/Cl^-$ 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). به‌طور 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 معنی‌دار 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 انسان‌ساز برای آنها است (Egbi et al., 2020). از این‌رو در این مطالعه روش یون مرجع (RIM) به‌جای مقادیر خام غلظت نیترات و کلرید مورد استفاده قرار گرفت.

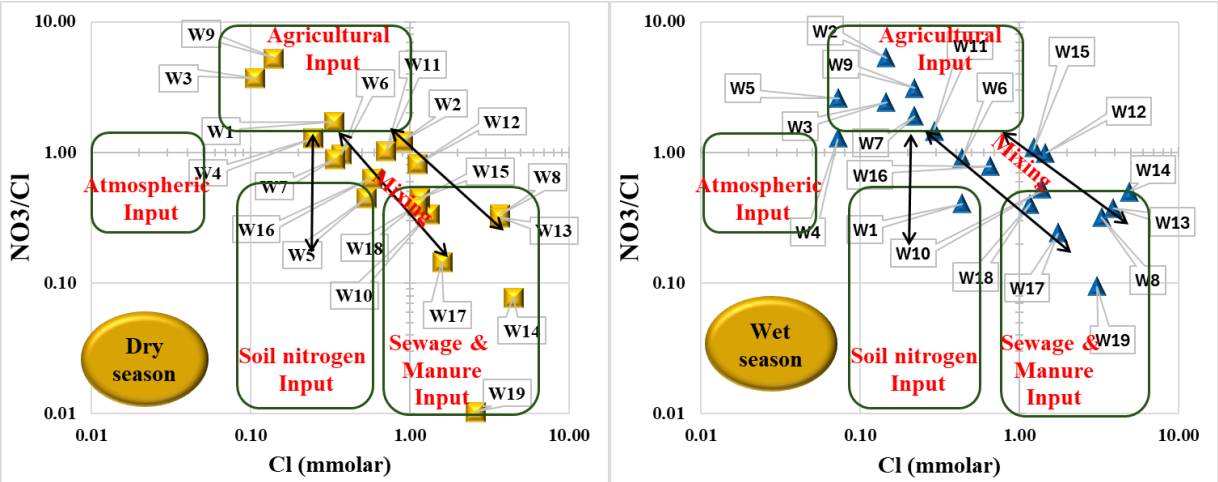



**Fig. 6- Sources of nitrate based on the $n(NO_3^-)/n(Cl^-)$ vs $nCl^-$ (Li et al., 2022; Torres-Martinez et al., 2021)**

**شکل ۶- منشأهای نیترات بر اساس $n(NO_3^-)/n(Cl^-)$ در برابر غلظت مولار $nCl^-$ (Torres-Martinez et al., 2021; Li et al., 2022)**

در نمودار اصلاح شده نسبت مولی $NO_3^-/Cl^-$ در برابر غلظت مولار $Cl^-$ بر اساس RIM برای دو دوره (شکل ۶)، غلظت بالای کلرید با نسبت مولی $NO_3^-/Cl^-$ کم بیانگر ورود فاضلاب خانگی و شیرابه فضولات حیوانی به آب زیرزمینی است (Widory et al., 2005). غلظت کم کلرید و نسبت مولی کم $NO_3^-/Cl^-$ بیانگر مشتق شدن نیترات از خاک است (Gu et al., 2020). نمونه‌های دارای کلرید کم و نسبت مولی $NO_3^-/Cl^-$ بالا، معرف ورود نیترات از منشأ کودهای کشاورزی نیتروژن دار هستند (Cao et al., 2021). برای نمونه‌هایی که در محدوده هیچ‌یک از منابع بالقوه نیترات قرار نمی‌گیرند اختلاط بین منشأ خاک، کشاورزی و فاضلاب شهری مطرح است. نمونه‌های با نسبت ۱:۱ غلظت $Cl^-$ در برابر نسبت مولی $NO_3^-/Cl^-$، با اختلاطی از ورودی‌های کشاورزی و کودهای شیمیایی مرتبط است (Torres-Martinez et al., 2021).

بر این اساس امکان تفکیک منابع بالقوه نیترات در آبخوان ایذه، برای دو فصل خشک و مرطوب فراهم شده و منشأ نیترات نمونه‌ها بر اساس موقعیتشان بر روی نمودارهای شکل ۶ مشخص شد. 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 منشأهای به دست آمده از نمودارهای شکل ۶ بررسی شد.

هدف از این مطالعه تعیین منشأ نیترات چاه‌های منتخب به‌صورت محلی و نقطه‌ای بوده است و تعیین منشأ نیترات در کل آبخوان ایذه مستلزم نمونه‌برداری از حداقل ۷۵ درصد از چاه‌های بهره‌برداری است. از طرفی در مطالعات مشابه تعیین منشأ نیترات (Zaryab et al., 2024) معمولاً تحلیل منشأ نمونه‌ها به‌صورت نقطه‌ای انجام شده می‌شود؛ ولی به‌منظور ایجاد یک دید کلی از منشأهای نیترات و برهمکنش آنها در آبخوان ایذه، در نقشه شکل ۷، پهنه‌بندی چاه‌های نمونه‌برداری بر اساس تیپ منشأهای 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 منشأ نیترات در ۱۳ چاه (۶۸ درصد نمونه‌ها) در هر دو فصل نمونه‌برداری ثابت بوده است:

۱) منشأ کودهای کشاورزی[۱۹] (CF): چاه‌های W3, W4, W9؛ هر سه چاه در زمین کشاورزی و دور از مناطق مسکونی قرار و نکته

قابل‌توجه این است که در تمام سال در اطراف این چاه‌ها کشت صورت می‌گیرد؛

۲) منشأ فاضلاب شهری و حیوانی[۲۰] (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 این‌رو منشأ فاضلاب شهری- حیوانی برای این چاه‌ها تا حد زیادی منطقی به نظر می‌رسد؛

۳) منشأ اختلاطی کود شیمیایی و فاضلاب شهری- حیوانی[۲۱] (mix CF- S&M): W12؛ با توجه به موقعیت، این چاه در ابتدا به‌عنوان چاه معرف نفوذ فاضلاب از زیر شهر انتخاب شد و انتظار می‌رفت که تیپ منشأ در آن منطبق با گروه دوم باشد، اما احراز تیپ منشأ 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 سبزی‌کاری به مساحت حدود ۹۰۰۰ مترمربع 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 منشأ تیپ اختلاطی کودهای شیمیایی و فاضلاب شهری- حیوانی در این چاه شده است.

۴) منشأ اختلاطی کود شیمیایی و نیتروژن خاک[۲۲] (mix CF- SN): W6, W16؛ هر دو چاه در شمال غربی آبخوان و در مجاور با مرزهای تغذیه قرار دارند. این دو چاه تیپ منشأ اختلاطی mix CF- SN دارند. تیپ منشأ SN عمدتاً دارای کمترین مقادیر نیترات بوده و شرایط طبیعی را نشان می‌دهد، از این‌رو وجود آن در مجاورت مرزهای تغذیه منطقی است. وجود اراضی زراعی در محدوده چاه‌هایی با این وضعیت باعث اختلاط منشأ شده و با شدت گرفتن فعالیت کشاورزی، گرایش به سمت تیپ منشأ کودهای کشاورزی است.

۶ نمونه باقیمانده (۳۲ درصد نمونه‌ها) تحت تأثیر بارش جوی، تغییر شار فاضلاب نفوذی به آبخوان، نفوذ کودهای فروشسته شده به محیط آبخوان و pH و دمای محیط غیراشباع و در نتیجه تغییر نرخ فعالیت‌های میکروبی در نیتراتزدایی یا نیتراتزایی از فصل خشک به فصل مرطوب دچار تغییر تیپ منشأ نیترات شده‌اند.

۱) چاه W1: منشأ نیترات این چاه در فصل خشک کودهای کشاورزی (CF) بوده که در فصل مرطوب به سمت نیتروژن خاک[۲۳] (SN) متمایل شده است. این چاه در مجاورت آبخوان کارستی آسماری قرار دارد. کشت تابستانه به‌طور وسیع در اطراف این چاه انجام می‌شود. این بخش از آبخوان دارای عناصر دانه‌درشت بوده و بنابراین نفوذپذیری بالایی دارد. از این‌رو در فصل مرطوب سرعت ماندگاری آب کم بوده و آبخوان رقیق می‌شود، لذا گرایش منشأ از تیپ CF به SN که دارای محتوای نیترات کمتری است رخ می‌دهد.

۲) چاه W2: چاه W2 در حاشیه تالاب بندان در جنوب آبخوان ایذه قرار دارد. در فصل خشک، تیپ منشأ نیترات در این چاه منشأ 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 منشأ CF را نشان دهد، یا حداقل به سمت تیپ منشأ SN یا تیپ اختلاطی mix CF-SN متمایل باشد ولی تیپ منشأ mix CF-S&N متمایل شده است. بر اساس نمودار شکل ۳- a، رأس با منشأ تبخیری و شهری در مجاورت یکدیگر قرار دارند و چاه W2 در محدوده نمونه‌های با منشأ تبخیری- شهری برای نیترات قرار دارد؛ از این‌رو و با توجه به نبود منشأ فاضلاب شهری در فصل خشک در مجاورت تالاب بندان، منشأ اختلاطی mix CF-S&N برای نیترات احتمالاً ناشی از تبخیر و اثرات اقلیمی خشکسالی در فصل خشک است. نمودار ۳- c نیز این موضوع را تأیید می‌کند. در فصل مرطوب با زهکشی پساب غنی از کودهای کشاورزی زمین‌های مجاور به سمت تالاب بندان، تیپ منشأ نیترات به سمت CF متمایل شده است.

۳) چاه W11: منشأ نیترات در فصل خشک در چاه W11 اختلاط منشأ کودهای کشاورزی و فاضلاب شهری- حیوانی (mix CF-S&M) بوده که در فصل مرطوب به منشأ کودهای کشاورزی (CF) متمایل شده است. این چاه در حاشیه جنوبی شهر ایذه قرار داشته و وجود منشأ 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: منشأ نیترات در فصل خشک در این چاه نیتروژن خاک (SN) بوده که در فصل مرطوب به سمت کودهای کشاورزی (CF) متمایل شده است.

۵) 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 دیم‌کاری مجاور و تغییر تیپ منشأ به کودهای شیمیایی شده است.

۶) 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) متمـــایل شده است. چـــاه W15 در منطقه مسکونی- کشاورزی قرار دارد. این چاه در فصل خشک تحت تأثیر 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.

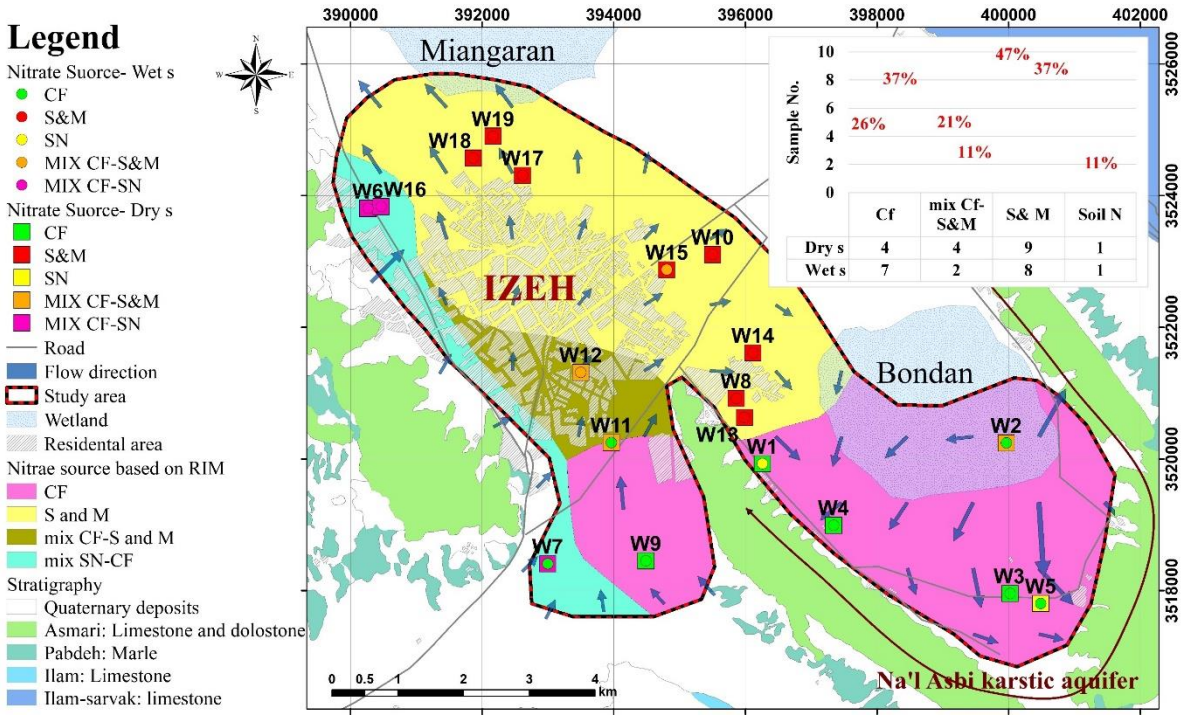



**Fig. 7- Nitrate sources zonation based on RIM**

**شکل ۷- پهنه‌بندی منشأ نیترات بر اساس روش RIM**

پس از تعیین منشأ نیترات در آبخوان ایذه با استفاده از RIM، حدود آستانه‌ای متغیرهای درگیر ($nCl^-$ و $n(NO_3^-)/n(Cl^-)$) برای هر منشأ (Cf و S&M و SN) نیز مشخص شد (جدول ۶). نتایج نشان می‌دهد که مقادیر مرجع ذکر شده در جدول ۲ در مورد آبخوان ایذه چندان صادق نبوده و از این‌رو مقادیر آستانه‌ای برای شناسایی منابع نیترات باید به‌صورت منطقه‌ای و بر اساس شرایط محلی تعیین شوند، چراکه 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 به‌واسطه 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 تفکیک‌پذیرتر شود. اگر ضریب همبستگی بین کلرید و $NO_3^-/Cl^-$ زیاد باشد، نتایج RIM به واقعیت نزدیک‌تر خواهد بود.

**Table 6- Threshold value of the $nCl^-$ and $n(NO_3^-)/n(Cl^-)$ used for identifying $NO_3^-$-source in Izeh aquifer based on RIM**

**جدول ۶- 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 جمع‌بندی

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 است. 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 است. بررسی نمودارهای چند متغیره نیترات و سایر پارامترهای هیدروشیمیایی، تأثیر فعالیت‌های انسانی بر هیدروشیمی آبخوان و منشأ کودهای شیمیایی و فاضلاب شهری را برای نیترات موجود در آب زیرزمینی تأیید کرده ولی در تعیین سهم هر منشأ ناتوان است. بر اساس نتایج آنالیز نمونه‌های برداشت‌شده از آبخوان، در هر دو فصل آلودگی نیترات در نمونه‌ها وجود داشته و مساحت هاله آلوده با غلظت بیش از ۵۰ میلی‌گرم از ۲۴ تا ۲۷ کیلومترمربع 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 این‌رو 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 مؤثر بر ترکیب هیدروشیمی آب انحلال کلریدها و سولفات‌ها و عامل دوم انحلال کربنات‌ها و نفوذ نیترات از فاضلاب است. 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-S&M و mix CF-SN) را تأیید 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-S&M و mix CF-SN 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 منشأ نیتروژن خاک در هر دو فصل ناچیز است (۵ درصد). بررسی موقعیت مکانی نمونه‌ها بر اساس منشأ تعیین‌شده به روش RIM نشان می‌دهد که چاه‌های مجاور با مرزهای تغذیه عمدتاً دارای تیپ منشأ mix CF-SN هستند. در محدوده این چاه‌ها، تشدید فعالیت کشاورزی منجر به تغییر منشأ و بروز تیپ CF می‌شود. در چاه‌های که تیپ منشأ نیترات CF یا SN است، با تغییر فصل و تغییر شرایط غالب در آبخوان، تغییر تیپ منشأ مشاهده شده است. طبق انتظار در چاه‌های مجاور با اراضی کشاورزی منشأ نیترات عمدتاً CF است که به‌صورت موضعی منشأ SN هم دیده می‌شود. نکته قابل‌توجه 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 منشأ نیترات در این چاه‌ها از فصل خشک به مرطوب، شاهدی بر نفوذ شار پیوسته نیترات از زیر شهر ایذه به آبخوان است. از طرفی توزیع این چاه‌ها در حواشی شهر ایذه نشان می‌دهد که جریان‌های هیدرولیکی به‌طور 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 منشأ نیترات تیپ کشاورزی (CF) و تیپ اختلاطی کشاورزی- نیترات خاک (mix CF-SN) است. دو خوشه دیگر منطبق بر سایر تیپ‌های اختلاطی و تیپ منشأ فاضلاب شهری- حیوانی (S&M) است. همچنین، نتایج روش یون مرجع علاوه بر تأیید منشأ نیترات در نمودارهای شکل ۴، توانسته با دقت بالاتری تیپ منشأ 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 منشأ نیترات بر اساس نوع به کاربری اراضی است. این مطالعه نشان‌دهنده قابلیت اعتماد روش RIM به‌عنوان 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 تصمیم گیران در تهیه برنامه مدیریت کیفی منابع آب زیرزمینی آبخوان ایذه کمک می کند.

## ۵- تشکر

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

## پی‌نوشت‌ها

1- Nitrogen Fixation
2- Nitrification
3- Nitrosomosnas
4- Nitrobacter
5- Denitrification
6- Anaerobic Ammonium Oxidation (Anammox))
7- Eutrophication
8- Microbial Respiration
9- Methemoglobinemia
10- Reference Ion Method: RIM
11- Factor Analysis
12- Hierarchical Cluster Analysis (HCA)
13- KMO (Kaiser-Meyer-Olkin)
14- Bartlett’s Test
15- Varimax with Kaiser Normalization
16- Ward's Method
17- Error Sum of Squares (ESS)
18- Total Ion Salinity (TIS)
19- Chemical Fertilizer
20- Sewage & Manure
21- Mixture of Chemical Fertilizer- Sewage & Manure
22- Mixture of Chemical Fertilizer-Soil Nitrogen
23- Soil Nitrogen

## ۶- منابع


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 810:152233

Aju CD, Achu AL, Maharoof M, Raicy MC, Reghunath R, and Gopinath G (2024) Emerging nitrate contamination in groundwater: Changing phase in a fast-growing state of India. Chemosphere 357:141964

Alam SMK, 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

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)

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 N-15 delta O-18-NO3 and H-3). Science of The Total Environment 603:687–698

Bhatnagar A, and Sillanpää M (2011) A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water. Chemical Engineering Journal 168:493–504

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

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 27:1039

Cao X, Yang S, Wu P, Liu S, and Liao J ( 2021) Coupling stable isotopes to evaluate sources and transformations of nitrate in groundwater and inflowing rivers around the Caohai karst wetland Southwest China. Environmental Science and Pollution Research 28:45826–45839

Chen ZX, Yu L, Liu WG, Lam MH, Liu GJ, and Yin XB (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

Clark ID, and Fritz P (1997) Environmental isotopes in hydrogeology. Lewis Publishers, ISBN: 1-56670-249-6

Darwish T, Atallah T, Francis R, Saab C, Jomaa I, 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 99:74-84

Davis JC (2002) Data analysis in geology. 3rd Edition, Wiley, ISBN: 978-0-471-17275-8

Egbi CD, Anornu GK, Ganyaglo SY, Appiah-Adjei EK, Li SL, and Dampare SB (2020) Nitrate contamination of groundwater in the Lower Volta River Basin of Ghana: Sources and related human health risks. Ecotoxicology and Environmental Safety: 191:110227

Everitt BS, Landau S, Leese M, and Stahl D (2011) Cluster analysis. 5th Edition, Wiley Series in Probability and Statistics, ISBN: 978-0-470-97781-1

Gallardo AH, 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

Gao X, Li Y, and Zhang Q (2024) Artificial neural networks for nitrate source identification in groundwater: A review. Water Research 250:119987

Gibrilla A, Fianko JR, Ganyaglo S, Adomako D, Anornu G, and Zakaria N (2020) Nitrate contamination and source apportionment in surface and groundwater in Ghana using dual isotopes (15N and 18O-NO3) and a Bayesian isotope mixing model. Journal of Contaminant Hydrology 233:103658

Graf JS, Schorn S, Kitzinger K, Ahmerkamp S, Woehle C, Huettel B, Schubert CJ, Kuypers MMM, and Milucka J (2021) Anaerobic endosymbiont generates energy for ciliate host by denitrification. Nature 591(7850):445–450

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

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

Harris SJ, Cendón DI, Hankin SI, Peterson MA, Xiao S, and Kelly BFJ (2022) Isotopic evidence for nitrate sources and controls on denitrification in groundwater beneath an irrigated agricultural district. Science of The Total Environment 817:152606

Heaton THE, Talma AS, and Brandl G (2012) The nitrogen isotope composition of nitrate in groundwater: A tracer for environmental studies. Applied Geochemistry 27(1):1–13

Hiscock KM L, loyd JW, and Lerner DN (1991) Review of natural and artificial denitrification of groundwater. Water Research 25:1099-111

Ho C (2001) Effect of land use and urbanization on hydrochemistry and contamination of groundwater from Taejon area Korea. Journal of hydrology 253:149-210

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. Science of The Total Environment 720:137628

ISIRI (Institute of Standards and Industrial Research of Iran) (1997) Drinking water Physical and chemical Standards No 1053. 5th revision, ICS:13-060-020, (In persian)

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

Jankowski J, Shekarforoush S, and Acworth RI (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

Jin Z,Wang J, Chen J, Zhang R, Li Y, Lu Y, and He K (2020) Identifying the sources of nitrate in a smallwatershed using delta N-15-delta O-18 isotopes of nitrate in the Kelan reservoir Guangxi China.

Agriculture Ecosystems & Environment 297(4016):106936
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 769: 144555
Kenney D R (1989) Sources of nitrate to ground water. Developments in Agricultural and Managed Forest Ecology 21:23-34
Kim SH, Kim HR, Yu S, Kang HJ, Hyun IH, Song YC, and Yun ST (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
Krouse HR, and Mayer B (2000) Sulphur and oxygen isotopes in sulphate. Environmental Tracers in Subsurface Hydrology, Kluwer Academic Publishers:195–231
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
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
Li S, Su H, and Li Z (2022) Hydrochemical characteristics and groundwater quality in the thick loess deposits of China. Environmental Science and Pollution Research 29:8831–885
Liu F, Song XF, Yang LH, Han DM, Zhang YH, Ma Y, and Bu HM (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. Science of the Total Environment 538:327–340
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 Geophysica 68(3):877–889
Liu JT, Peng YM, Li CS, Gao ZJ,Chen SJ (2021) Characterization of the hydrochemistry of water resources of the Weibei Plain Northern China as well as an assessment of the risk of high groundwater nitrate levels to human health. Environmental Pollution 268: 115947
Martínez-Espinosa C, Sauvage S, Al Bitar A, Green PA, Vörösmarty CJ, and Sánchez-Pérez JM (2021) Denitrification in wetlands: A review towards a quantification at global scale. Science of The Total Environment 754:142398
Masetti M, Poli S, Sterlacchini S, Beretta GP, and Facchi A (2008) Spatial and statistical assessment of factors influencing nitrate contamination in groundwater. Journal of Environmental Management 86:272-281
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 4(11):929-943
Mayer B, Boyer EW, Goodale C, Jaworski NA, Breemen NV, and et al. (2002) Sources of nitrate in rivers draining sixteen watersheds in the northeastern U.S.: Isotopic constraints. Biogeochemistry 57:171–197
Minet EP, Goodhue R, Meier-Augenstein W, Kalin RM, Fenton O, Richards KG,Coxon CE (2017) Combining stable isotopes with contamination indicators: a method for improved investigation of nitrate sources and dynamics in aquifers with mixed nitrogen inputs. Water Research 124:85–96
Misstear B, Banks D, Clark L (2017) Appendix 5 FAO irrigation water quality guidelines. WaterWells and Boreholes 473–474
Nassery H, Kayhomayon Z, and Nakhaei M (2015) simulation of nitrate transport in groundwater: Lenjanat plain Isfahan. Journal of Science Kharazmi University 16 (42) :89-106
NIH: National Cancer Institute DHHS Bethesda MD (2024) https://progressreport,cancer,gov
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 13(3):116231
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
Pérez JM, Antiguedad 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
Piper AM (1944) A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses. Eos Trans, AGU 25 (6):914–928
Price C, Black KD, Hargrave BT, and Morris Jr JA (2015) Marine cage culture and the environment: Effects on water quality and primary production. Aquaculture Environment Interactions 6(2):151-174
Puig R, Folch A, Mencio A, Soler A, and Mas-Pla J (2013) Multi-isotopic study (15N 34S 18O 13C) to identify processes affecting nitrate and sulfate in response to local and regional groundwater mixing in a large-scale flow system. Applied Geochemistry 32:129–141
Rahmati O, Samani AN, Mahmoodi N, and Mahdavi M (2015) Assessment of the contribution of A-fertilizers to nitrate pollution of groundwater in western iran (case study: Ghorveh–Dehgelan aquifer). Water Quality Exposure and Health 7:143–151
Re V, Sacchi E, and Acworth RI (2017) Mediterranean region: Challenges and opportunities for sustainable water resources management. Hydrogeology Journal 25(5):1231–1235
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
Rivett MO, Buss SR, Morgan P, Smith JW, and Bemment CD (2008) Nitrate attenuation in groundwater: A review of biogeochemical controlling processes. Water Research 42:4215–4232
Romanelli A, Soto DX, Matiatos I, Martínez DE, and Esquius S (2020) A biological and nitrate isotopic

assessment framework to understand eutrophication in aquatic ecosystems. Science of The Total Environment 715:136909

Sanad H, Mouhir L, Zouahri 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

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. Environmental Geochemistry and Health 45:4295–4310

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. Environmental Monitoring and Assessment 192:1–14

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

Torres-Martínez JA, Mora A, Mahlknecht J, Daesslé LW, Cervantes-Avilés PA, 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. Environmental Pollution 269:115445

Voss M, et al, Baker A, Bange HW, Conley D, Cornell S, Deutsch B, and et al. (2011) Nitrogen processes in coastal and marine ecosystems, The European Nitrogen Assessment: Sources Effects and Policy Perspectives. Cambridge University Press 147–176

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

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 Environmental Sciences 110:38–47

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

Ward MH, Jones RR, Brender JD, de Kok TM, Weyer PJ, Nolan BT, Villanueva CM, van Breda SG (2018) Drinking water nitrate and human health: An updated review. International Journal of Environmental Research and Public Health 15(7):1557

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

WHO (World Health Organization) (2003) Nitrate and nitrite in drinking-water: Background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality, World Health Organization

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. Environmental Science & Technology 39:539e548

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 655:132973

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 794:148615

Yue FJ, Li SL, Liu CQ, Zhao ZQ, and Hu J (2013) Using dual isotopes to evaluate sources and transformation of nitrogen in the Liao River northeast China. Applied Geochemistry 36:1–9

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

Zendehbad 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 25:100618

Zhang D, Li XD, Zhao ZQ, and Liu CQ (2015) Using dual isotopic data to track the sources and behaviors of dissolved sulfate in the western North China Plain. Applied Geochemistry 52 43–56

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 262(2):119932