

رابطه خصوصیات مختلف فیزیکوشیمیائی برخی خاکهای آهکی حوضه آبخیز

دشت قروه با آرسنیک خاک

شیما جهانگیری، بابک سوری^{۱*} و هدیه بدخشان

دانشجوی کارشناسی ارشد گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه کردستان - سنندج؛ sh.jahangiri@yahoo.com

عضو هیأت علمی گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه کردستان - سنندج؛ bsouri@uok.ac.ir

عضو هیأت علمی گروه زراعت، دانشکده کشاورزی، دانشگاه کردستان - سنندج؛ H.Badakhshan@uok.ac.ir

چکیده

وفور آرسنیک در خاکهای آهکی حوضه آبخیز دشت قروه به عنوان قطب کشاورزی استان کردستان آلودگی محصولات کشاورزی و تشدید آلودگی منابع آب منطقه را موجب می‌گردد. به منظور تعیین میزان تأثیر خصوصیات مختلف فیزیکوشیمیائی خاکهای منطقه بر حلالیت و در نتیجه سمیت آرسنیک، تعداد ۸ پروفیل خاک در آلوده ترین منطقه حوضه آبخیز دشت قروه مورد نمونه برداری قرار گرفتند. تحلیل نتایج آزمایشات انجام شده بر روی ۳۷ نمونه خاک نشان داد که تشکیل ارسنات به عنوان عمده ترین فراکسیون کمتر سمی آرسنیک دارای روابط معناداری با میزان شن، سیلت، کربن آلی، اکسیدهای آزاد آهن، نیترات و فسفات است. مقایسه این روابط مشخص کرد که معنادارترین این روابط مربوط به رابطه میان ارسنات و میزان اکسیدهای آزاد آهن ($\alpha=0/01$ و $r=0/748$) می باشد که با توجه به مقادیر اندک اکسیدهای آزاد آهن در خاکهای مورد مطالعه اقداماتی نظیر اضافه کردن کودهای آهن و یا کاربرد نمکهای آهن به همراه اصلاح pH خاک در کنار محدود نمودن مصرف کودهای فسفاته و نیترا ته می توانند به عنوان موثرترین راهکارهای کنترل آلودگی آرسنیک در منطقه به کار گرفته شوند.

واژه های کلیدی: آرسنیک، ارسنات، خاکهای آهکی، اکسیدهای آزاد آهن، قروه.

مقدمه

(ASS) اشاره کرد (فرنٹیو و همکاران، ۲۰۰۷؛ شپرد، ۱۹۹۲؛ کینیورگ و همکاران، ۱۹۷۶). آرسنیک موجود در کانیهای مذکور تا زمانی که در ساختار این کانیها قرار دارند مشکلات زیست محیطی ایجاد نمی کنند اما هنگامیکه طی فرآیندهای هواپدگی و خاکسازي از ساختار کانیهای اولیه در برگیرنده خود آزاد شوند منجر به ایجاد تأثیرات جدی تری در محیط زیست می گردند. آرسنیک آزاد شده از ساختار کانیهای اولیه بویژه در خاکهای نظیر خاکهای مناطق خشک و نیمه خشک که از نظر میزان مواد آلی فقیرند عمدتاً دارای دوجز

تشکیلات زمین شناسی و خاکهای عمدتاً آهکی حوضه آبخیز دشت قروه که قطب کشاورزی استان کردستان تلقی می گردد واجد مقادیر قابل توجهی آرسنیک ناشی از وجود سازندهای حاوی این فلز سنگین است که منتج از فعالیت های آتشفشانی دوران سوم زمین شناسی شامل سنگ های آتشفشانی، چشمه های آب گرم و فعالیت های ژئوترمال می باشند (سیاره و همکاران، ۱۳۸۶). از جمله مهمترین کانیهای حاوی آرسنیک در خاک می توان به آرسنوپیریت ($FeAsS$)، اورپیمان (As_2S_3) و رآلگار قرمز

^۱ نویسنده مسئول، آدرس: سنندج، صندوق پستی ۴۱۶، دانشگاه کردستان، دانشکده منابع طبیعی، گروه محیط زیست،

* دریافت: دی ۱۳۸۹ و پذیرش: دی ۱۳۹۰

می‌پیوندد. ضمناً بایستی توجه داشت که حلالیت آرسنات کلسیم نسبت به حلالیت آرسنات آهن بیشتر است که این موضوع تأکید مجددی است بر آنکه کربنات‌ها در تشکیل آرسنات نسبت به اکسیدهای آزاد آهن اهمیت کمتری دارند (گولدرگ و گلوبیگ، ۱۹۸۸). علاوه بر این کربن آلی و آنیون فسفات نیز عواملی برای تثبیت ارسنیک و ترغیب تشکیل آرسنات در خاک هستند که موجب جلوگیری از جذب ارسنیک توسط گیاهان و همچنین آبشویی آن میشوند (ویولانت و پیگنا، ۲۰۰۲؛ گریف و همکاران، ۲۰۰۱؛ لیو و همکاران، ۲۰۰۱؛ تانابالاسینگام و پیکرینگ، ۱۹۸۶). از اینرو این مطالعه با هدف تعیین میزان تأثیر خصوصیات مختلف فیزیکوشیمیایی خاکهای اهکی بر تثبیت ارسنیک از طریق تشکیل آرسنات در آلوده‌ترین محدوده منطقه مطالعاتی (سیاره و همکاران، ۱۳۸۶) حوزه ابخیز دشت قروه صورت گرفت.

مواد و روشها

دشت قروه در شرق استان کردستان و ۹۵ کیلومتری سنندج بین طول‌های $38^{\circ} 52' 38''$ تا $47^{\circ} 03' 06''$ و 48° شرقی و عرض‌های $35^{\circ} 22' 22''$ تا $35^{\circ} 30' 52''$ شمالی در حوزه ابخیز رودخانه شور از سرشاخه های رودخانه تلوار و در جنوبی‌ترین حد حوزه سفید رود قرار دارد (شکل ۱). میانگین بارندگی سالانه منطقه ۳۲۰ میلی-متر می باشد و تشکیلات زمین شناسی منطقه عبارتند از سنگهای بازالت، اسپیلیت، آندزیت، آمفیولیت، گنایس، گابرو، مرمر، شیست و ریولیت که با آهک و شیل همراه اند (نقشه زمین شناسی ۱/۱۰۰۰۰۰).

تعداد هشت پروفیل خاک (از شماره SA1 تا SA8) در محدوده ای که به استناد مطالعات صورت گرفته توسط سیاره و همکاران (۱۳۸۶) واجد بیشترین میزان آلودگی ارسنیک در تشکیلات زمین شناسی حوزه ابخیز دشت قروه می‌باشد به طور سیستماتیک مورد نمونه برداری قرار گرفتند (شکل ۱). نمونه های خاک پس از خشک شدن از الک دو میلی متری عبور داده شدند و خصوصیات فیزیکوشیمیایی آنها شامل اسیدیته (pH)، هدایت الکتریکی (EC)، میزان کربن آلی (OC) (هوپکینز، ۲۰۰۶)، بافت خاک (دی، ۱۹۶۵) و همچنین میزان اکسیدهای آزاد آهن ($^{1}Fe_{ox}$, $^{2}Fe_{d}$) (ایزریک، ۱۹۹۳) و مقادیر کل کربنات، فسفات و سولفات (بلکمر و همکاران، ۱۹۸۷) در نمونه‌ها اندازه گیری گردید. به منظور

اصلیست که با نامهای آرسنات و ارسنیت شناخته می شوند. در این تحقیق علاوه بر اندازه گیری میزان کل ارسنیک آزاد شده از کانیهای اولیه در خاک دو جز اصلی آن شامل ارسنیت و آرسنات (اولی به عنوان نماینده فاز محلول و دارای سمیت و دومی به عنوان نماینده فاز غیر محلول ارسنیک آزاد شده) در خاک مورد مطالعه قرار گرفتند. در خاکی با میزان مشخصی از ارسنیک آزاد شده از کانیهای اولیه همراه با افزایش میزان سهم ارسنیت مخاطرات زیست محیطی ارسنیک از جمله آبشویی و آلودگی منابع آب و یا جذب آن توسط محصولات کشاورزی نیز افزوده می‌شود در حالیکه با افزایش سهم آرسنات میزان اثرات سمی ارسنیک تقلیل می‌یابد (گیاکومینو، ۲۰۱۰). آستانه سمیت آرسنیک برای محصولات کشاورزی در خاک حدود ۴۰ ppm ذکر شده است (شپرد، ۱۹۹۲) و این در حالیست که تثبیت ارسنیک در خاک که با ترغیب تشکیل آرسنات همراه است تحرک و قابلیت جذب ارسنیک توسط گیاه و همچنین آبشویی آن را کاهش می دهد. مطالعات قبلی نشان داده است که جذب ارسنیک در خاک به طور قابل توجهی با خصوصیات فیزیکوشیمیایی خاک در ارتباط است (الخاتب و همکاران، ۱۹۸۴؛ لیوسی و هوانگ، ۱۹۸۱؛ ووچوپ، ۱۹۷۵). از جمله کرووین و همکارانش (۱۹۹۹) رابطه تشکیل آرسنات با بافت خاک را مورد بررسی قرار دادند که نتایج مطالعات آنها نشان داد که همبستگی مثبت و معناداری میان آرسنات و محتوای رس و سیلت خاک وجود دارد. از اینرو در خاک هائی با محتوای رس و سیلت بیشتر تثبیت ارسنیک بفرم آرسنات به وقوع می‌پیوندد. علاوه بر این مینگ و گولدرگ (۱۹۹۷) در تحقیقات خود که در زمینه جذب ارسنیک در سه نوع خاک در کالیفرنیا انجام دادند به این نتیجه رسیدند که اکسیدهای آزاد آهن (شورتمن و تیلور، ۱۹۸۹؛ سوری و همکاران، ۲۰۰۶) نیز عامل مهمی در ترغیب تشکیل آرسنات و در نتیجه تثبیت ارسنیک در خاک هستند. برانون و پاتریک (۱۹۸۷) نیز در تحقیقی که در زمینه جذب ارسنیک در خاک و رسوبات انجام دادند مشاهده کردند که بین میزان کربنات ها بخصوص کربنات کلسیم و تثبیت ارسنیک بفرم آرسنات در رسوبات همبستگی مثبت وجود دارد. با اینحال از آنجایی که کربنات‌ها در خاک عمدتاً توسط اکسیدهای آزاد آهن پوشیده می‌شوند به نظر نمی‌رسد نقش کربنات ها به روشنی نقش اکسیدهای آزاد آهن در جذب و تثبیت ارسنیک بفرم آرسنات باشد. این بدان معنی است که جذب ارسنیک بفرم آرسنات عمدتاً توسط اکسیدهای آهن جذب شده در سطح کربناتها و نه خود کربناتها_ بوقوع

¹ id Ammonium Oxalate Extractable Free Iron Oxides

² Dithionite Citrate Bicarbonate Extractable Free Iron Oxides

همکاران، ۱۳۸۶) در محدوده ای با آلودگی بیشتر آرسنیک انتخاب شدند. جدول شماره ۱ خصوصیات فیزیکوشیمیایی خاکهای مورد مطالعه را نشان می‌دهد. بررسی رنگ نشان داد که خاک‌های مورد مطالعه دارای Hue معادل ۱۰YR و دامنه تغییرات Value و Chroma به ترتیب از ۳ تا ۷ و از ۲ تا ۶ برای نمونه‌های خشک و مرطوب بودند. pH نمونه‌ها از ۶/۴۵ تا ۸/۰۸ و EC آنها از ۰/۰۵۵ تا ۰/۷۷۵ dS m⁻¹ تغییر را نشان داد. ضمناً درصد کربن آلی نیز گویای فقر شدید مواد آلی در خاک‌های منطقه بود و کاهش نامنظم آن با افزایش عمق در پروفیل‌ها را نشان داد. میزان کربنات‌ها که با هم ارزش کربنات کلسیم^۵ (CCE) بیان می‌شود به همراه خصوصیات مورفولوژیک کربنات‌های ثانویه نشان از آهکی بودن خاکهای مورد مطالعه داشت ضمن آنکه مقادیر اندک اکسیدهای آزاد آهن در این خاکها علاوه بر محدود کردن اثرات فیزیکوشیمیایی این ترکیبات حاکی از درجه تکامل اندک و یا به عبارتی جوانی خاک‌های منطقه مورد مطالعه بود. لازم به ذکر است که بافت خاک‌های منطقه دامنه‌ای از بافت‌های سبک تا متوسط را شامل گردید. علاوه بر این مقادیر آنیون فسفات تغییرات نامنظمی با عمق از خود نشان داد ضمن آنکه سنجش میزان آنیون سولفات نیز از افزایش نسبی آن با افزایش عمق حکایت داشت. مقادیر آنیون نیترات نیز تغییرات نامنظمی با عمق از خود بنمایش گذارد (جدول ۱). رده بندی پروفیل‌های مطالعه شده تا حد تحت گروه در جدول ۱ آورده شده‌اند.

بحث

جدول شماره ۲ همبستگی میان میزان آرسنیک تثبیت شده به فرم آرسنات با سایر خصوصیات فیزیکوشیمیایی خاک‌های مورد مطالعه را نشان می‌دهد. با عنایت به ماهیت مشابه مواد مادری خاک‌های آهکی مورد مطالعه در این تحقیق همانگونه که ملاحظه می‌گردد عدم تکامل خاک که با فراوانی میزان شن در بافت خاک همراه است با تشکیل آرسنات رابطه معکوس دارد حال آنکه با افزایش تکامل خاک که با تشکیل اجزا ریز دانه تر از جمله سیلت همراه است تشکیل آرسنات ترغیب می‌گردد. در حقیقت تحرک و قابلیت جذب آرسنات توسط گیاهان در خاکهای سبک و شنی (درشت دانه) بیشتر از خاکهای رسی و سیلتی (ریز دانه) می باشد (فولر، ۱۹۸۷) که طی این فرآیند تثبیت آرسنیک و جذب آرسنات توسط کاتیونهای اکتاهیدرال حاشیه ذرات شکسته شده سیلیکاتهای لایه‌ای کنترل می‌شود (فورست و گریفین، ۱۹۷۷) و همانطور که در شکل ۲ نشان داده شده است رابطه مثبت میان آرسنات و

اندازه گیری آرسنیک؛ نمونه های خاک از الک ۹۰ میکرومتری عبور داده شدند و پس از انجام هضم اسیدی توسط اسیدکلریدریک ۱۰ مولار با استفاده از شیکر به مدت نیم ساعت هم زده و سپس به مدت ۵ دقیقه در ۳۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ گردیدند. در مرحله بعد عصاره شفاف بدست آمده به حجم رسانده شد و سپس مقادیر آرسنیک آزاد کل (As(T)) در آن اندازه‌گیری گردید. به منظور اندازه گیری فراکسیون آرسنیت (As(III)) نیز ۱۰ میلی لیتر از همان عصاره ای که برای اندازه‌گیری آرسنیک آزاد کل (As(T)) مورد استفاده قرار گرفته بود به داخل قیف جداکننده ۱۰۰ میلی لیتری وارد گردید و ۸۰ میلی لیتر اسیدکلریدریک ۱۰ مولار به آن اضافه شد. سپس محلول حاصل شده چهار بار و هر بار با استفاده از ۱۰ میلی لیتر کلروفرم (CHCl₃) شستشو داده شد. برای جداسازی دوباره آرسنیت از فاز آلی در مرحله بعد ۲۰ میلی لیتر از عصاره با آب مقطر شستشو گردید و حجم محلول نهایی به ۱۰۰ میلی لیتر رسانده شد و در آخر میزان آرسنیت در آن مورد اندازه گیری قرار گرفت. به منظور اندازه گیری آرسنیک آزاد کل (As(T)) و همچنین آرسنیت (As(III)) در عصاره های مربوطه از اسپکترومتر جذب اتمی کوره دار^۱ (phoenix-986) استفاده گردید. میزان غلظت آرسنات (As(V)) نیز از تفاضل بین میزان آرسنیک آزاد شده کل و میزان آرسنیت به دست آمد (گیاکومینو، ۲۰۱۰). تجزیه و تحلیل نتایج بدست آمده از آزمایشات و همچنین رسم نمودارهای مربوطه با استفاده از نرم افزارهای SPSS (V16) و Excel انجام پذیرفت. ضمناً آزمون‌های کولموگروف - اسمیرنوف^۲ و لون^۳ به ترتیب برای مشخص شدن تبعیت داده‌ها از توزیع نرمال و همچنین همگنی واریانس داده‌های به دست آمده انجام پذیرفتند. پس از حصول اطمینان از نرمال بودن داده‌ها، همبستگی پیرسون^۴ برای ارزیابی میزان تأثیر خصوصیات مختلف فیزیکوشیمیایی اندازه گیری شده خاکهای مورد مطالعه بر میزان آرسنات به عنوان شاخص تثبیت آرسنیک در این خاکها مورد استفاده قرار گرفت.

نتایج

شکل شماره ۱ محل پروفیل های نمونه‌برداری شده که دارای توزیع جغرافیایی نسبتاً همگنی در محدوده مطالعاتی می‌باشند را نشان می‌دهد. پروفیل های مورد نمونه‌برداری براساس نتایج مطالعات قبلی (سیاره و

¹ Furnace Atomic Absorption Spectrometry

² Kolmogorov-Smirnov

³ Leven

⁴ Pearson Correlation

⁵ Calcium Carbonate Equivalent

میزان سیلت خاکهای مورد مطالعه ($\alpha=0/01$ و $r=0/577$) در این تحقیق شاهد این مدعا است (لین و پولس، ۲۰۰۰؛ گولدرگ و گلوبیگ، ۱۹۸۸؛ فورست و گریفین، ۱۹۷۷). از طرف دیگر علی رغم اندک بودن میزان کربن آلی در خاکهای مورد مطالعه رابطه مثبت و معناداری میان این بخش از خاک و میزان آرسنات ($\alpha=0/01$ و $r=0/540$) مشاهده گردید (شکل ۳) که از اثر مواد آلی خاک در ترغیب تشکیل آرسنات حکایت دارد (ردمان و همکاران، ۲۰۰۲؛ گریف و همکاران، ۲۰۰۱؛ زو و همکاران، ۱۹۹۱). در برخی از مطالعات انجام شده پیشین به جذب و در نتیجه ترغیب تشکیل آرسنات و آرسنیت توسط اسیدهای هومیک اشاره گردیده است که میزان آنها به میزان pH خاک نسبت داده شده است ضمن آنکه در مورد آرسنات ماکزیمم جذب سطحی در pH های بالاتر از ۵/۵ اتفاق می افتد که این موضوع با توجه به دامنه pH خاکهای مورد مطالعه در تحقیق حاضر بر ترجیح جذب آرسنات نسبت به آرسنیت توسط مواد آلی خاک های مورد مطالعه تأکید دارد (تانابالاسینگام و پیکرینگ، ۱۹۸۶). همانگونه که مطالعات محققین قبلی نیز نشان داده است در مورد خاکهای مورد مطالعه در این تحقیق نیز میزان اسیدهای آزاد آهن رابطه مستقیم و معناداری با میزان آرسنات ($\alpha=0/01$ و $r=0/748$) به عنوان نماینده تثبیت آرسنیک در خاک از خود نشان داد (شکل ۴) که این سطوح به طور قابل توجهی جذب و ترغیب تشکیل آرسنات در خاک را افزایش می دهند (فندورف و همکاران، ۱۹۹۷؛ بومبلا و کیفر، ۱۹۹۴؛ پولمیو، ۱۹۸۲b). ماکزیمم جذب آرسنات توسط اسیدهای آزاد آهن در pH بین ۴ تا ۷/۵ به وقوع می پیوندد که با کاهش pH افزایش می یابد در حالیکه در pH های بالاتر از ۸ میزان آن دچار کاهش عمده ای می شود. بدلیل آنکه نقطه بار صفر^۱ (PZC) اسیدهای آزاد آهن در pH های بالاتر از ۷ اتفاق می افتد (شاو و وست، ۲۰۰۲؛ کینیورگ و همکاران، ۱۹۷۶) خاک های منطقه مورد مطالعه به طور کلی pH کمتری از pH نقطه بار صفر دارند و از اینرو انتظار می رود که سطح اکسید های آزاد آهن در این خاکها دارای بار مثبت باشند که در این صورت موجب جذب و در نتیجه ترغیب تشکیل آرسنات، از طریق ایجاد یک خلأ ترمودینامیک در محلول خاک می گردند (پولمیو، ۱۹۸۲b). همانطور که در اشکال شماره ۵ و ۶ نشان داده شده است یافته های این تحقیق حاکی از وجود رابطه مثبت و معنادار میان آرسنات با آنیون های فسفات ($\alpha=0/01$ و $r=0/529$) و نیترات ($\alpha=0/05$) و

(آلوارز-بندی و همکاران، ۲۰۰۵؛ اسمیت و همکاران، ۲۰۰۲؛ زو و همکاران، ۲۰۰۲؛ ویولانت و پیگنا، ۲۰۰۲). آرسنات می تواند با غلبه بر نیروی جاذبه میان یون های فسفات و نیترات جذب شده در سطح کلئیدهای دارای بار مثبت در خاک از جمله اکسیدهای آزاد آهن جایگزین آنها گردد (جین و لوپرت، ۲۰۰۰؛ اسمیت و همکاران، ۱۹۹۹) که تمایل بیشتر آرسنات به جذب توسط کلئیدهای خاک در مقایسه با فسفات و نیترات مرتبط با پیوند محکمتر آرسنات با رس ها و اکسیدهای آزاد آهن است (اسمیت و همکاران، ۲۰۰۲؛ ویولانت و پیگنا، ۲۰۰۲). این در حالیست که افزایش بسیار زیاد غلظت فسفات و نیترات نیز می تواند منجر به معکوس شدن این فرآیند و بروز رفتار شیمیایی مشابهی از طرف فسفات و نیترات با آرسنات در خاک گردد (آلوارز-بندی و همکاران، ۲۰۰۵؛ اسمیت و همکاران، ۱۹۹۸). افزایش بیش از حد آنیون های فسفات و نیترات در خاک که معمولاً در پی استفاده از کودهای کشاورزی حاصل می گردد موجب آزاد شدن آرسنات از سطح کلئیدها به درون محلول خاک و لاجرم ممانعت از ترغیب تشکیل آرسنات در خاک می گردد. از طرف دیگر حضور فراوان کربنات ها در خاکهای آهکی به عنوان منبع مهمی از یونهای کلسیم و سدیم تلقی می گردد که گرچه در pH های بیشتر از ۸ در ترکیب با فسفات و نیترات بفرم فسفات کلسیم و یا نیتراتهای سدیم و کلسیم تشکیل رسوب می دهند اما در pH های بین ۶ تا ۸ که با محدوده pH خاکهای مورد مطالعه در این تحقیق مطابقت دارد محلول می باشند (اسمیت و همکاران، ۱۹۹۹؛ تونسی و همکاران، ۱۹۹۹). از اینرو با افزایش میزان آنیونهای فسفات و نیترات در فاز محلول خاک منجر به ترغیب جانمایی آرسنات توسط فسفات و نیترات در سطح کلئیدهای خاک می گردد و همانطور که پیشتر نیز گفته شد این امر میزان تثبیت آرسنیک به شکل آرسنات در خاک را کاهش می دهد (جولوت و همکاران، ۱۹۹۹). از اینرو استفاده از کودهای نیترا ته و فسفات در خاکهای آهکی دارای آرسنیک آن هنگام که ملاحظات زیست محیطی نظیر کاهش آبخش آرسنیک، جلوگیری از آلودگی منابع آب و کاهش آلودگی محصولات کشاورزی مورد توجه اند توصیه نمی شود. لازم به ذکر است که نتایج این تحقیق شواهدی از رابطه معنادار میان سولفات و آرسنات در خاک های مورد مطالعه بدست نداد.

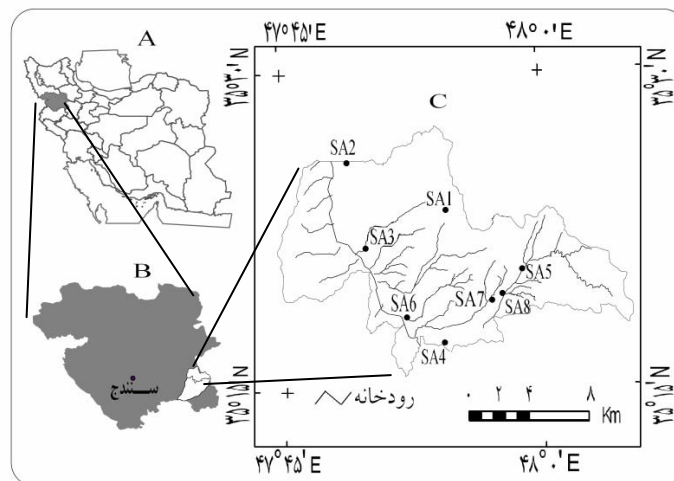
از آنجایی که بافت خاک منطقه مطالعاتی متوسط تا سبک بوده و ضمناً میزان اکسیدهای آزاد آهن خاک نیز اندک می باشد (سوری و همکاران، ۲۰۰۶) می توان به این نتیجه رسید که خاک های مورد مطالعه دارای پتانسیل

میزان سیلت خاکهای مورد مطالعه ($\alpha=0/01$ و $r=0/577$) در این تحقیق شاهد این مدعا است (لین و پولس، ۲۰۰۰؛ گولدرگ و گلوبیگ، ۱۹۸۸؛ فورست و گریفین، ۱۹۷۷). از طرف دیگر علی رغم اندک بودن میزان کربن آلی در خاکهای مورد مطالعه رابطه مثبت و معناداری میان این بخش از خاک و میزان آرسنات ($\alpha=0/01$ و $r=0/540$) مشاهده گردید (شکل ۳) که از اثر مواد آلی خاک در ترغیب تشکیل آرسنات حکایت دارد (ردمان و همکاران، ۲۰۰۲؛ گریف و همکاران، ۲۰۰۱؛ زو و همکاران، ۱۹۹۱). در برخی از مطالعات انجام شده پیشین به جذب و در نتیجه ترغیب تشکیل آرسنات و آرسنیت توسط اسیدهای هومیک اشاره گردیده است که میزان آنها به میزان pH خاک نسبت داده شده است ضمن آنکه در مورد آرسنات ماکزیمم جذب سطحی در pH های بالاتر از ۵/۵ اتفاق می افتد که این موضوع با توجه به دامنه pH خاکهای مورد مطالعه در تحقیق حاضر بر ترجیح جذب آرسنات نسبت به آرسنیت توسط مواد آلی خاک های مورد مطالعه تأکید دارد (تانابالاسینگام و پیکرینگ، ۱۹۸۶). همانگونه که مطالعات محققین قبلی نیز نشان داده است در مورد خاکهای مورد مطالعه در این تحقیق نیز میزان اسیدهای آزاد آهن رابطه مستقیم و معناداری با میزان آرسنات ($\alpha=0/01$ و $r=0/748$) به عنوان نماینده تثبیت آرسنیک در خاک از خود نشان داد (شکل ۴) که این سطوح به طور قابل توجهی جذب و ترغیب تشکیل آرسنات در خاک را افزایش می دهند (فندورف و همکاران، ۱۹۹۷؛ بومبلا و کیفر، ۱۹۹۴؛ پولمیو، ۱۹۸۲b). ماکزیمم جذب آرسنات توسط اسیدهای آزاد آهن در pH بین ۴ تا ۷/۵ به وقوع می پیوندد که با کاهش pH افزایش می یابد در حالیکه در pH های بالاتر از ۸ میزان آن دچار کاهش عمده ای می شود. بدلیل آنکه نقطه بار صفر^۱ (PZC) اسیدهای آزاد آهن در pH های بالاتر از ۷ اتفاق می افتد (شاو و وست، ۲۰۰۲؛ کینیورگ و همکاران، ۱۹۷۶) خاک های منطقه مورد مطالعه به طور کلی pH کمتری از pH نقطه بار صفر دارند و از اینرو انتظار می رود که سطح اکسید های آزاد آهن در این خاکها دارای بار مثبت باشند که در این صورت موجب جذب و در نتیجه ترغیب تشکیل آرسنات، از طریق ایجاد یک خلأ ترمودینامیک در محلول خاک می گردند (پولمیو، ۱۹۸۲b). همانطور که در اشکال شماره ۵ و ۶ نشان داده شده است یافته های این تحقیق حاکی از وجود رابطه مثبت و معنادار میان آرسنات با آنیون های فسفات ($\alpha=0/01$ و $r=0/529$) و نیترات ($\alpha=0/05$) و

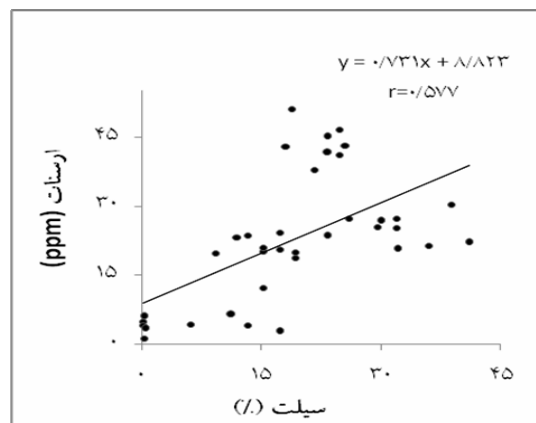
¹ Point of Zero Charge

در این خاک‌ها مورد توجه قرار گیرد (پولمیو، ۱۹۸۲b؛ جویلویت و همکاران، ۱۹۹۹؛ گارسیا-سانچز و همکاران، ۱۹۹۹). از اینرو با توجه به خصوصیات فیزیکوشیمیایی خاکهای آهکی محدوده مورد مطالعه اعمال انواعی از مدیریت که بتواند به افزایش محتوای اکسیدهای آزاد آهن خاک بیانجامد علی‌رغم کمک اندکی که به کاهش فقر آهن خاک خواهد نمود می‌تواند اثر ملموسی بر کاهش حلالیت و سمیت آرسنیک در این خاکها داشته باشد. از جمله چنین مدیریتهایی می‌توان به کاربرد کودهای آهن و یا اضافه کردن نمکهای آهن توأم با اصلاح pH خاک اشاره کرد. البته در حین افزودن نمکهای آهن بایستی به یونهای همراه این نمکها توجه ویژه داشت (آلوارز-بندی و همکاران، ۲۰۰۵؛ وارن و آلوی، ۲۰۰۳؛ میلر و همکاران، ۲۰۰۰؛ مور و همکاران، ۲۰۰۰).

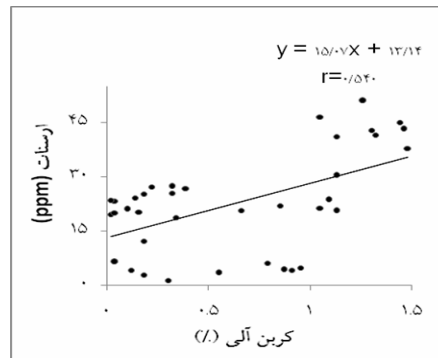
بالائی از شستشوی آرسنیک می‌باشند. از اینرو با در نظر گرفتن راهکارهای جذب آرسنیک توسط برخی کلوئیدهای خاک می‌توان امید داشت که با بکارگیری روشهای مناسب موجبات افزایش جذب و تثبیت آرسنیک در خاک و جلوگیری از ورود آن به منابع آب و یا جذب آن توسط محصولات کشاورزی را فراهم آورد. با توجه به اینکه معنادارترین رابطه مشاهده شده میان آرسنات و خصوصیات فیزیکوشیمیایی خاکهای مطالعه شده مربوط به همبستگی بالای میان آرسنات و اکسیدهای آزاد آهن ($r=0.749$) می‌باشد (جدول شماره ۲) و همچنین با عنایت به مقدار اندک اکسیدهای آزاد آهن و آهکی بودن خاکهای محدوده مطالعاتی می‌توان نتیجه گرفت که تشکیل آرسنات آهن از طریق افزایش اکسیدهای آزاد آهن احتمالاً می‌تواند به عنوان راهکار کاهش حلالیت و سمیت آرسنیک



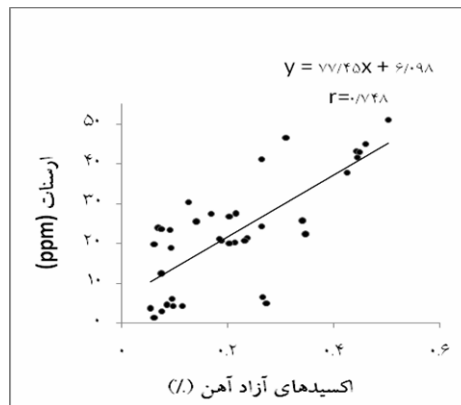
شکل ۱- موقعیت حوزه آبخیز دشت قروه، محدوده مطالعاتی و همچنین محل های نمونه برداری شده



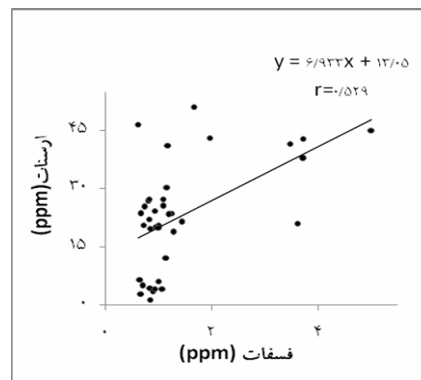
شکل ۲- رابطه بین آرسنات و سیلت ($\alpha=0.01$)



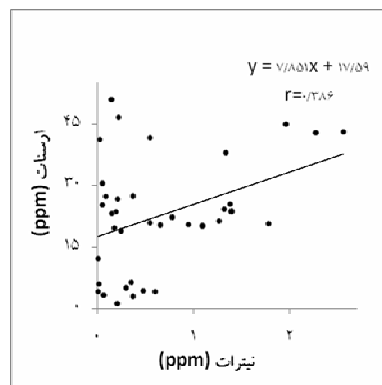
شکل ۳- رابطه بین آرسنات و کربن آلی ($\alpha=+0.1$)



شکل ۴- رابطه بین آرسنات و اکسیدهای آزاد آهن ($\alpha=+0.1$)



شکل ۵- رابطه بین آرسنات و فسفات ($\alpha=+0.1$)



شکل ۶- رابطه بین آرسنات و نیترات ($\alpha=+0.5$)

جدول ۱- خصوصیات فیزیکوشیمیایی خاک های مورد مطالعه

افق	عمق (cm)	pH (H ₂ O)	Munsell		OC (%)	CCE (%)	EC (dsm ⁻¹)	Fe _o (%)	Fe _d (%)	بافت (%)			As(T) (ppm)	As(III) (ppm)	As(V) (ppm)	PO ₄ ⁻³ (ppm)	NO ₃ ⁻ (ppm)	SO ₄ ⁻² (ppm)
			خشک	مرطوب						رس	شن	سیلت						
SA1: Typic Calcixerepts																		
A	۰-۸	۷/۱۹	۱۰YR۴/۴	۱۰YR۳/۴	۰/۳۹	۳/۷۵	۰/۳۸۲	۰/۲۰۴	۱/۴۴۱	۳۶/۷۶	۳۳/۲۴	۳۰/۰۰	۲۷/۱۶۰	۰/۴۰	۲۶/۷۶۰	۰/۸۱۴	۰/۲۱۵	۴۸/۲۵
B	۸-۲۵	۷/۳۹	۱۰YR۵/۳	۱۰YR۴/۴	۰/۲۲	۸/۲۵	۰/۴۵۹	۰/۲۱۵	۰/۵۲۰	۴۰/۷۶	۲۷/۲۴	۳۲/۰۰	۲۷/۴۰۵	۰/۱۴	۲۷/۲۶۵	۰/۸۳۱	۰/۳۷۰	۴۸/۲۵
BCk	۲۵-۴۵	۷/۵۳	۱۰YR۶/۴	۱۰YR۴/۴	۰/۳۲	۲۳/۳	۰/۵۵۶	۰/۱۶۸	۰/۵۹۴	۳۸/۷۶	۳۵/۲۴	۲۶/۰۰	۲۷/۷۵۴	۰/۴۳	۲۷/۳۲۴	۱/۰۹۰	۰/۰۹۰	۷۲/۷۵
C	+۴۵	۷/۷۱	۱۰YR۶/۴	۱۰YR۴/۴	۰/۱۸	۱۴/۵	۰/۶۴۲	۰/۱۴۲	۰/۴۵۴	۳۸/۷۶	۲۹/۲۴	۳۲/۰۰	۲۵/۶۹۰	۰/۴۱	۲۵/۲۸۰	۰/۷۳۵	۰/۰۵۰	۶۷/۰۰
SA2: Typic Calcixerepts																		
A	۰-۱۸	۷/۵۳	۱۰YR۵/۳	۱۰YR۳/۴	۱/۰۵	۱۷/۳	۰/۴۴۲	۰/۲۳۶	۰/۴۶۴	۲۶/۷۶	۳۷/۲۰	۳۶/۰۰	۲۱/۸۲۷	۰/۴۴	۲۱/۳۸۷	۱/۴۴۶	۱/۲۶۱	۷۷/۰۰
B	۱۸-۴۰	۷/۵۱	۱۰YR۵/۳	۱۰YR۳/۳	۰/۸۵	۱۳/۳	۰/۵۵۱	۰/۳۴۸	۱/۱۳۲	۲۶/۷۶	۳۲/۲۰	۴۱/۰۴	۲۲/۵۰۰	۰/۴۱	۲۲/۰۹۰	۰/۸۲۳	۰/۷۷۸	۱۰۶/۲۰
BC	۴۰-۵۰	۷/۴۶	۱۰YR۵/۳	۱۰YR۳/۴	۰/۶۶	۱۲/۸	۰/۵۱۴	۰/۲۳۳	۰/۹۹۸	۲۶/۷۶	۴۱/۱۶	۳۲/۰۸	۲۱/۰۷۸	۰/۴۰	۲۰/۶۷۸	۰/۷۱۷	۱/۷۷۶	۶۳/۰۰
Ck	+۵۰	۷/۴۹	۱۰YR۶/۳	۱۰YR۴/۳	۰/۳۲	۲۱/۸	۰/۵۲۷	۰/۳۴۲	۰/۷۱۴	۳۰/۷۶	۳۹/۷۲	۲۹/۵۲	۲۵/۹۱۳	۰/۴۳	۲۵/۴۸۳	۱/۰۹۴	۱/۳۷۸	۶۹/۵۰
SA3: Calcic Argixerolls																		
A	۰-۲۰	۷/۶۱	۱۰YR۴/۳	۱۰YR۳/۲	۱/۲۶	۰/۵۰	۰/۴۲۱	۰/۵۰۳	۱/۰۲۴	۱۸/۷۶	۶۲/۴۴	۱۸/۸۰	۵۱/۵۲۰	۰/۴۸	۵۱/۰۴۰	۱/۶۶۴	۰/۱۵۴	۵۸/۰۰
Btk ₁	۲۰-۳۵	۷/۵۲	۱۰YR۲/۶	۱۰YR۴/۳	۱/۰۵	۱۷/۰	۰/۲۹۴	۰/۳۱۱	۲/۴۱۱	۳۰/۷۶	۴۴/۴۴	۲۴/۸۰	۴۷/۰۴۷	۰/۴۵	۴۶/۵۹۷	۰/۶۱۶	۰/۲۲۳	۶۷/۷۵
Btk ₂	۳۵-۶۰	۷/۵۴	۱۰YR۷/۳	۱۰YR۴/۵	۱/۱۳	۳۱/۵	۰/۳۳۳	۰/۲۶۳	۰/۴۵۴	۴۲/۷۶	۳۲/۴۴	۲۴/۸۰	۴۱/۶۷۵	۰/۵۰	۴۱/۱۷۵	۱/۱۸۶	۰/۰۲۶	۳۵/۲۵
C	+۶۰	۷/۶۷	۱۰YR۷/۳	۱۰YR۵/۴	۱/۱۳	۳۳/۵	۰/۴۵۰	۰/۱۲۵	۰/۵۲۲	۳۸/۷۶	۲۲/۴۴	۳۸/۸۰	۳۰/۹۰۱	۰/۵۲	۳۰/۳۸۱	۱/۱۶۸	۰/۰۵۰	۶۶/۷۵
SA4: Calcic Haploxerepts																		
A	۰-۲۰	۸/۰۰	۱۰YR۶/۴	۱۰YR۴/۴	۱/۳۲	۳۰/۵	۰/۷۴۱	۰/۴۴۴	۰/۹۰۶	۲۰/۷۶	۵۵/۶۸	۲۳/۳۸	۴۲/۳۸۵	۰/۷۸	۴۱/۶۰۵	۳/۴۷۹	۰/۵۴۶	۱۵۴/۰
AB	۲۰-۳۳	۷/۹۷	۱۰YR۶/۳	۱۰YR۴/۳	۱/۴۸	۳۶/۲	۰/۱۴۸	۰/۴۲۵	۰/۹۲۵	۱۸/۷۶	۵۹/۶۴	۲۱/۶۰	۳۹/۹۳۳	۲/۱۲	۳۷/۸۱۳	۳/۷۲۷	۱/۳۳۶	۱۷۶/۲
B	۳۳-۵۵	۷/۹۳	۱۰YR۶/۳	۱۰YR۴/۳	۱/۴۶	۱۸/۷	۰/۲۶۹	۰/۴۴۲	۰/۹۱۴	۱۶/۷۶	۵۷/۶۴	۲۵/۶۰	۴۳/۷۳۰	۰/۵۵	۴۳/۱۸۰	۱/۹۶۵	۲/۵۵۱	۲۳۴/۷
BC	۵۵-۸۰	۶/۹۵	۱۰YR۶/۳	۱۰YR۴/۳	۱/۴۴	۳۳/۰	۰/۴۶۰	۰/۴۶۰	۰/۷۹۰	۲۰/۷۶	۵۵/۹۶	۲۳/۲۸	۴۵/۵۶۰	۰/۵۲	۴۵/۰۴۰	۵/۰۰۸	۱/۹۶۶	۲۵۱/۰
C	+۸۰	۷/۵۷	۱۰YR۶/۳	۱۰YR۴/۴	۱/۳۰	۲۰/۵	۰/۵۴۰	۰/۴۴۸	۰/۹۸۰	۲۶/۷۶	۵۵/۱۲	۱۸/۱۲	۴۳/۵۴۰	۰/۶۰	۴۲/۹۴۰	۳/۷۲۱	۲/۲۷۵	۳۰۳/۷
SA5: Calcic Haploxerepts																		
A	۰-۲۵	۶/۴۵	۱۰YR۴/۳	۱۰YR۲/۲	۰/۹۵	۲/۰۰	۰/۳۰۴	۰/۲۷۴	۰/۵۲۷	۲۲/۷۶	۷۷/۱۲	۰/۱۲۰	۵/۵۴۱	۰/۶۲	۴/۹۲۱	۰/۷۰۲	۰/۳۰۰	۵۱/۲۵
AB	۲۵-۴۲	۷/۲۲	۱۰YR۴/۴	۱۰YR۳/۲	۰/۹۱	۱/۲۵	۰/۵۲۱	۰/۰۹۶	۰/۲۷۴	۲۴/۷۶	۷۵/۱۲	۰/۱۲۰	۴/۸۳۲	۰/۶۷	۴/۱۶۲	۱/۰۸۱	۰/۰۰۸	۳۶/۲۵
BA	۴۲-۶۸	۶/۸۰	۱۰YR۴/۴	۱۰YR۳/۲	۰/۷۹	۲۱/۲۵	۰/۴۴۳	۰/۰۹۵	۰/۹۱۷	۲۶/۷۶	۷۲/۹۶	۰/۲۸۰	۶/۷۱۲	۰/۶۲	۶/۰۹۲	۰/۹۹۵	۰/۰۲۰	۱۳/۷۵

B	۶۸-۹۸	۶/۸۱	۱۰.YR۴/۳	۱۰.YR۲/۳	۰/۸۷	۶/۲۵	۰/۵۶۵	۰/۰۸۴	۰/۳۳۰	۱۸/۷۶	۷۵/۱۲	۶/۱۲۰	۴/۹۳۷	۰/۶۱	۴/۳۲۷	۰/۸۵۴	۰/۴۷۴	۵۱/۷۵
BC	۹۸-۱۴۵	۷/۱۷	۱۰.YR۴/۴	۱۰.YR۳/۳	۰/۳۰	۱/۰۰	۰/۶۱۷	۰/۰۶۲	۰/۱۳۸	۲۶/۷۶	۷۲/۹۶	۰/۲۸۰	۱/۹۹۲	۰/۶۸	۱/۳۱۲	۰/۸۴۴	۰/۲۱۶	۶۹/۵۰
C	+۱۴۵	۷/۵۹	۱۰.YR۵/۳	۱۰.YR۳/۲	۰/۵۵	۱/۲۵	۰/۶۴۵	۰/۰۵۳	۰/۱۰۱	۲۲/۷۶	۷۶/۸۰	۰/۴۴۰	۴/۰۹۱	۰/۶۸	۳/۴۱۱	۰/۸۹۷	۰/۰۷۶	۸۶/۷۵
SA6: Typic Calcixerpts																		
A	۰-۱۲	۷/۵۰	۱۰.YR۵/۴	۱۰.YR۴/۴	۰/۳۴	۱۹/۵	۰/۳۷۲	۰/۰۹۲	۰/۲۳۹	۷/۲۰	۷۳/۵۲	۱۹/۲۸	۱۹/۴۴۰	۰/۶۵	۱۸/۷۹۰	۱/۲۷۸	۰/۲۵۰	۴۵/۵۰
Bk	۱۲-۲۶	۷/۶۴	۱۰.YR۵/۴	۱۰.YR۳/۴	۱/۰۹	۱۹/۸	۰/۲۷۰	۰/۰۷۰	۰/۲۰۷	۱۰/۴۸	۷۶/۲۴	۱۳/۲۸	۲۴/۳۹۳	۰/۷۳	۲۳/۶۶۳	۱/۲۴۳	۰/۱۹۴	۷۳/۷۵
Bck	۲۶-۵۵	۷/۵۹	۱۰.YR۵/۴	۱۰.YR۴/۴	۰/۰۴	۱۹/۳	۰/۰۵۵	۰/۰۹۱	۰/۲۳۷	۱۱/۷۶	۷۶/۲۴	۱۲/۰۰	۲۴/۰۵۲	۰/۷۵	۲۳/۳۰۲	۱/۲۰۰	۰/۱۴۸	۸۵/۲۵
C	+۵۵	۷/۸۶	۱۰.YR۵/۴	۱۰.YR۴/۴	۰/۰۲	۱۷/۵	۰/۱۸۱	۰/۰۶۲	۰/۰۹۹	۱۰/۴۸	۸۰/۲۴	۹/۲۸	۲۰/۴۶۵	۰/۷۶	۱۹/۷۰۵	۰/۸۴۱	۰/۱۷۴	۷۳/۵۰
SA7: Calc Argixerolls																		
A	۰-۱۸	۷/۷۱	۱۰.YR۵/۴	۱۰.YR۴/۴	۱/۱۳	۲۶/۰	۰/۴۷۴	۰/۱۸۸	۰/۴۷۴	۲۲/۴۸	۶۰/۲۴	۱۷/۲۸	۲۱/۳۶۳	۰/۷۶	۲۰/۶۰۳	۰/۹۹۵	۰/۹۴۳	۸۸/۷۵
AB	۱۸-۴۰	۷/۸۲	۱۰.YR۵/۳	۱۰.YR۳/۶	۰/۱۶	۲۶/۸	۰/۴۲۰	۰/۲۱۳	۰/۵۱۹	۳۰/۴۸	۵۴/۲۴	۱۵/۲۸	۲۲/۵۹۲	۲/۳۸	۲۰/۲۱۲	۰/۹۵۲	۰/۶۵۶	۱۱۸/۷۰
BA	۴۰-۶۲	۷/۷۱	۱۰.YR۵/۴	۱۰.YR۴/۶	۰/۱۴	۲۲/۳	۰/۱۳۲	۰/۲۶۳	۱/۰۱۲	۳۶/۴۸	۴۶/۲۴	۱۷/۲۸	۲۶/۴۷۹	۲/۲۴	۲۴/۲۳۹	۰/۹۳۴	۱/۳۱۹	۲۶۱/۲۰
Btk	۶۲-۹۴	۷/۷۶	۱۰.YR۵/۴	۱۰.YR۳/۶	۰/۱۰	۲۴/۵	۰/۵۴۸	۰/۱۸۳	۰/۸۳۴	۲۸/۴۸	۵۶/۲۴	۱۵/۲۸	۲۳/۳۵۳	۲/۳۳	۲۱/۰۲۳	۳/۶۱۷	۰/۵۴۷	۱۶۰/۷۰
Bck	۹۴-۱۲۷	۸/۰۸	۱۰.YR۶/۴	۱۰.YR۴/۶	۰/۰۴	۲۴/۰	۰/۳۳۸	۰/۲۰۴	۰/۷۷۴	۲۲/۴۸	۴۱/۷۶	۱۹/۲۸	۲۲/۸۱۵	۲/۷۸	۲۰/۰۳۵	۱/۰۰۸	۱/۰۹۹	۲۹۹/۷۰
C	+۱۲۷	۸/۰۰	۱۰.YR۶/۴	۱۰.YR۴/۶	۰/۰۲	۲۲/۰	۰/۷۷۵	۰/۰۷۶	۰/۹۰۰	۲۶/۴۸	۵۰/۲۴	۲۳/۲۸	۲۷/۸۹۷	۴/۳۷	۲۳/۵۲۷	۰/۶۶۶	۱/۴۰۱	۳۲۸/۰۰
SA8: Typic Calcixerpts																		
A	۰-۲۲	۷/۵۷	۱۰.YR۵/۴	۱۰.YR۳/۶	۰/۱۸	۳۴/۵	۰/۳۴۶	۰/۰۷۵	۰/۱۰۹	۱۰/۴۸	۷۲/۲۴	۱۷/۲۸	۱۱/۲۴۹	۸/۴۳	۲/۸۱۹	۰/۶۷۸	۰/۳۷۰	۲۸/۰۰
Bk	۲۲-۴۵	۷/۷۳	۱۰.YR۶/۳	۱۰.YR۵/۴	۰/۱۸	۴۷/۳	۰/۳۶۵	۰/۰۷۶	۰/۱۹۵	۱۸/۴۸	۶۶/۲۴	۱۵/۲۸	۱۳/۳۳۲	۱/۱۴	۱۲/۱۹۲	۱/۱۵۲	۰/۰۰۸	۹۲/۷۵
Bck	۴۵-۷۶	۷/۸۴	۱۰.YR۶/۳	۱۰.YR۴/۴	۰/۱۲	۳۹/۰	۰/۵۲۰	۰/۱۱۳	۰/۱۸۷	۱۶/۴۸	۷۰/۲۴	۱۳/۲۸	۷/۶۵۴	۳/۵۰	۴/۱۵۴	۰/۹۳۲	۰/۵۹۸	۱۴۴/۲۰
C	+۷۶	۷/۷۳	۱۰.YR۶/۴	۱۰.YR۴/۶	۰/۰۴	۳۳/۵	۰/۷۰۰	۰/۲۶۶	۰/۴۲۲	۱۶/۴۸	۷۲/۲۴	۱۱/۲۸	۷/۳۲۱	۰/۸۲	۶/۵۰۱	۰/۶۵۹	۰/۳۵۳	۲۹۶/۲۰

OC: Organic Carbon

CCE: Calcium Carbonates Equivalent

EC: Electrical Conductivity

Fe_o: Acid Ammonium Oxalate Extractable Free Iron Oxides

Fe_d: Dithionite Citrate Bicarbonate Extractable Free Iron Oxides

جدول ۲- جدول همبستگی میان ارسنات با سایر خصوصیات فیزیکی شیمیایی خاک های مورد مطالعه

میزان همبستگی	ارسنات	شن	سیلت	رس	کربن آلی	اکسیدهای آزاد آهن	فسفات	نیترات	سولفات	کربنات کلسیم
ارسنات	1									
شن	-0/489**	1								
سیلت	0/577**	-0/868**	1							
رس	0/239ns	-0/803**	0/435**	1						
کربن آلی	0/540**	-0/058ns	0/152ns	-0/015ns	1					
اکسیدهای آزاد آهن	0/748**	-0/308ns	0/390*	0/118 ns	0/609**	1				
فسفات	0/529**	0/018ns	0/087ns	-0/120ns	0/505**	0/593**	1			
نیترات	0/386*	-0/187ns	0/313ns	-0/054ns	0/315ns	0/572**	0/472**	1		
سولفات	0/248ns	-0/045ns	0/061ns	-0/090ns	-0/042ns	0/371*	0/410*	0/649**	1	
کربنات کلسیم	0/186ns	-0/120ns	0/285ns	-0/131ns	-0/072ns	0/104ns	0/306ns	0/195ns	0/390*	1

** معنی داری در سطح احتمال ۰/۰۱

* معنی داری در سطح احتمال ۰/۰۵

ns رابطه غیر معنی دار

فهرست منابع:

۱. سیاره، ع.، م. فنودی و ا. دادستان. ۱۳۸۶. بررسی های زمین شناسی زیست محیطی در قروه-بیجار، گزارش مقدماتی. سازمان زمین شناسی و اکتشافات معدنی کشور.
2. Alvarez-Benedi, J., S. Bolado, I. Cancillo, C. Calvo and D. Garcio-Sinovas. 2005. Adsorption-Desorption of Arsenate in Three Spanish Soils. *Soil Science Society of American Journal*. 4: 282-290.
3. Alves, M. E. and A. Lavorenti. 2004. Sulfate adsorption and its relationships with properties of representative soils of the Sao Paulo State, Brazil. *Geoderma* 118: 89-99.
4. Bhumbra, D. K. and R. F. Keefler. 1994. Arsenic mobilization and bioavailability in soils. *Niragu JO Arsenic in the Environment, Part I, Cycling and Characterization*, John Wiley & Sons, New York. 51-82.
5. Blackmore, L.C., P.L. Searle and B.K. Daly. 1987. *Methods for chemical analysis of soils*. NZ Soil Bureau, Lower Hutt. New Zealand. Department of Scientific and Industrial Research.
6. Brannon, J. M. and W. H. Patrick. 1987. Fixation, transformation, and mobilization in sediments. *Environmental Science and Technology*. 21(5): 450-459.
7. Corwin, D. L., A. David and S. Goldberg. 1999. Mobility of arsenic in soil from the Rocky mountain Arsenal area. *Contaminant Hydrology* 39: 35-58.
8. Day, P.R. 1965. Particle fractions and particle-size analysis. In Black, C.A. ed., *Methods of soil analysis: Part I*. American Society of Agronomy. 545-567.
9. Elkhatib, E. A., O. L. Bennett and R. J. Wright. 1984. Arsenic sorption and desorption in soils. *Soil Science Society of American Journal*. 48: 1025-1030.
10. Fendorf, S., M. J. Eick., P. Grossl and D. L. Sparks. 1997. Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite 1 Surface structure. *Environmental Science and Technology*. 31: 315-320.
11. Frost, R. R. and R. A. Griffin. 1977. Effect of pH on adsorption of arsenic and selenium from landfill leachate by clay minerals. *Soil Science Society of American Journal*. 41: 53-57.
12. Frentiu, T., S. N. Vlad, M. Ponta, C. Baclu, I. Kasler and E. Cordos. 2007. Profile distribution of As(III) and As(V) species in soil and groundwater in Bozanta area. *Slovak Academy of Sciences* 61 (3): 186-193.
13. Fuller, W. H. 1978. Investigation of landfill leachate pollutant attenuation by soils. EPA-600/2-28-158. United States Environmental Protection Agency. Cincinnati, OH.
14. Garcia-Sanchez, A., A. Alastuey and X. Querol. 1999. Heavy metal adsorption by different minerals; application to the remediation of polluted soils. *Science of the Total Environment*. 242: 179-188.
15. Giacomino, A., M. Malandrino, O. Abollino, M. Velayutham, T. Chinnathangavel and E. Mentasti. 2010. An approach for arsenic in a contaminated soil: speciation, fractionation, extraction and effluent decontamination. *Environmental Pollution* 158: 416-423.
16. Goldberg, S. and R. A. Glaubig. 1988. Anion sorption on a calcareous, montmorillonitic soil-arsenic. *Soil Science Society of American Journal*. 52: 1297-1300.
17. Grafe, M., M. J. Eick and P. R. Grossl. 2001. Adsorption of arsenate(V) and arsenite(III) on goethite in the presence and absence of dissolved organic carbon. *Soil Science Society of American Journal*. 65: 1680-1687.
18. Hopkins, D.W. 2006. Carbon mineralization. In Carter, M.R. and Gregorich, E.G. eds., *Soil sampling and method of analysis*, Taylor and Francis Group, 589-598.

19. ISRIC. 1993. Procedures for soil analysis. Vol. 4. International soil reference and information center.
20. Jain, A and R. H. Loeppert. 2000. Effect of competing anions on the adsorption of arsenate and arsenite by ferrihydrite. *Journal of Environmental Quality* 29(5): 1422–1430.
21. Juillot, F., P. Ildefonse, G. Moring, A. M. de Kersabiec and M. Benedetti. 1999. Remobilization of arsenic from buried wastes at an industrial site: mineralogical and geochemical control. *Applied Geochemistry* 14 (8): 1031–1048.
22. Kinniburgh, D. G., M. L. Jackson and J.K. Syers. 1976. Adsorption of alkaline earth transition, and heavy metal cations by hydrous oxide gels of iron and aluminum. *Soil Science Society of American Journal*. 40: 796-799.
23. Langner, H.,W. and W. P. Inskeep. 2000. Microbial reduction of arsenate in the presence of ferrihydrite. *Environmental Science and Technology*. 34: 3131–3136.
24. Lin, Z. and R. W. Puls. 2000. Adsorption, desorption and oxidation of arsenic affected by clay minerals and aging process. *Environmental Geology* 39 (7): 753-759.
25. Liu, F., A. De Cristofaro and A. Violante. 2001. Effect of pH, phosphate and oxalate on the adsorption/desorption of arsenate on/from goethite. *Soil Science* 166: 197-208.
26. Livesey, N. T. and P. M. Huang. 1981. Adsorption of arsenate by soils and its relation to selected chemical properties and anions. *Soil Science* 131: 88-94.
27. Manning, B. A. and S. Goldberg. 1997. Arsenic(III) and arsenic(V) adsorption on three California soils. *Soil Science* 162: 886–895.
28. Miller, J., H. Akhter, F. K. Cartledge and M. Mclearn. 2000. Treatment of arsenic-contaminated soil. II: Treatability study and remediation. *Journal of Environmental Engineering*. 126:1004-1012.
29. Moore, T.J., C. M. Rightmire and R.K. Vempat. 2000. Ferrous iron treatment of soils contaminated with wood-preserving solution. *Soil and Sediment Contamination* 9: 375-405.
30. Polemio, M., N. Senesi, and S. A. Bufo. 1982b. Soil contamination by metals. A survey in industrial and rural areas of Sonthem Italy. *The Science of Total Environment* 25: 71-79.
31. Redman, A. D., D. L. Macalady and D. Ahmann. 2002. Natural organic matter affects arsenic speciation and sorption onto hematite. *Environmental Science and Technology*. 36: 2889-2896.
32. Schwertmann, U. and R.M. Taylor. 1989. Iron oxides: minerals in soil environments. *SSSA Book Ser.*, 1. 379-427.
33. Shaw, J. N. and L. T. West. 2002. Sesquioxides. p. 1192-1196. In R. Lal (ed.) *Encyclopedia of soil science*. Marcel Dekker, New York.
34. Sheppard, S. C. 1992. Summary of Phytotoxic Levels of Soil Arsenic. *Water Air Soil Pollution*. 64: 539-550.
35. Smedley, P. L. and D. G. Kinniburgh. 2002. A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*. 17: 517-568.
36. Smith, E., R. Naidu and A. M. Alston. 1998. Arsenic in the soil environment: A review. *Advances in Agronomy*. 64:149–195.
37. Smith, E., R. Naidu and A. M. Alston. 1999. Chemistry of arsenic in soils: I. Sorption of arsenate and arsenite by four Australian soils. *Journal of Environmental Quality*. 28: 1719-1726.
38. Smith, E., R. Naidu and A. M. Alston. 2002. Chemistry of inorganic arsenic in soils: II. Effect of phosphorus, sodium, and calcium on arsenic sorption. *Journal of Environmental Quality* 31: 557-563.

39. Souri B., M. Watanabe and K. Sakagami. 2006. Contribution of Parker and Product indexes to evaluate weathering conditions of Yellow brown Forest soils in Japan. *Geoderma*, 130: 346–355.
40. Thanabalasingam, P. and W. F. Pickering. 1986. Arsenic sorption by humic acids. *Environmental Pollution*. 12: 233-246.
41. Tunesi, S., V. Poggi and G. Gessa. 1999. Phosphate adsorption and precipitation in calcareous soils. *Nutrient Cycling in Agro-ecosystems* 53: 219-227.
42. Violante, A. and M. Pigna. 2002. Competitive sorption of arsenate and phosphate on different clay minerals and soils. *Soil Science Society of American Journal*. 66: 1788-1796.
43. Warren, G. P. and B. J. Alloway. 2003. Reduction of arsenic uptake by lettuce with ferrous sulfate applied to contaminated soil. *Journal of Environmental Quality*. 32: 767-772.
44. Wauchope, R. D. 1975. Fixation arsenical herbicides, phosphate and arsenate in alluvial soils. *Journal of Environmental Quality* 4: 355-358.
45. Xu, H., B. Allard and A. Grimvall. 1988. Influence of pH and organic substance on the adsorption of As(V) on geologic materials. *Water Air and Soil Pollution* 40: 293–305.
46. Xu, H., B. Allard and A. Grimvall. 1991. Effects of acidification and natural organic materials on the mobility of arsenic in the environment. *Water Air Soil Pollution*. 57: 269–278.
47. Xu, Y., T. Nakajima and A. Ohki. 2002. Adsorption and removal of arsenic(V) from drinking water by aluminum-loaded Shirasu-zeolite. *Journal of Hazardous Materials* 92(3): 275–287.