

**T.C.
KASTAMONU ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ORMAN MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**



**KUZEYBATI LİBYA'NIN KURAK BÖLGESİNDE KUMLU
TOPRAKLARIN JEOKİMYASI, OLUŞUMU VE MORFOLOJİSİ:
ATIKSU SULAMASININ ETKİLERİ**

KHALİFA ALSEDDİĞ ALATRESH

DOKTORA TEZİ

DOÇ.DR. MİRAC AYDIN

TEMMUZ - 2020

KASTAMONU

TEZ ONAYI

Khalifa Alseddig ALATRESH tarafından hazırlanan “**KUZEYBATI LİBYA’NIN KURAK BÖLGESİNDE KUMLU TOPRAKLARIN JEOKİMYASI, OLUŞUMU VE MORFOLOJİSİ: ATIKSU SULAMASININ ETKİLERİ**” adlı tez çalışmasının savunma sınavı **27.07.2020** tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği ile Kastamonu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Orman Mühendisliği Ana Bilim Dalı Doktora Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Danışman	Doç. Dr. Miraç AYDIN Kastamonu Üniversitesi	
Jüri Üyesi	Doç. Dr. Mahmut GÜR Kastamonu Üniversitesi	
Jüri Üyesi	Dr. Öğr. Üyesi İnci Sevinç KRAVKAZ KUŞÇU Kastamonu Üniversitesi	
Jüri Üyesi	Doç. Dr. İbrahim YURTSEVEN İstanbul Cerrahpaşa Üniversitesi	
Jüri Üyesi	Prof. Dr. Halil Barış ÖZEL Bartın Üniversitesi	

Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez Kastamonu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Enstitü Müdürü Prof. Dr. İzzet ŞENER

TAAHHÜTNAME

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu; ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını, bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini bildirir ve taahhüt ederim.



Khalifa Alseddig ALATRESH

ÖZET

DOKTORA TEZİ

KUZEYBATI LİBYA'NIN KURAK BÖLGESİNDE KUMLU TOPRAKLARIN JEOKİMYASI, OLUŞUMU VE MORFOLOJİSİ: ATIKSU SULAMASININ ETKİLERİ

KHALİFA ALSEDDİĞ ALATRESH

KASTAMONU ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ORMAN MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

DANIŞMAN: DOÇ. DR. MİRAC AYDIN

Bu araştırma, Misurata işleme tesisi tarafından sulama için üretilen arıtılmış atık suyun kalitesini ve arıtılmış atık su (AAS) tarafından sulamanın Güney Misura bölgesindeki kumlu kireçli toprakların morfolojik, oluşum, mineralojik ve jeokimyasal özellikleri üzerindeki etkilerini araştırmaktadır. Bu kapsamda bir yıl boyunca ayda bir olmak üzere toplamda 12 AAS örneği toplandı. Kapsamlı Kirlilik Endeksi (KKE) ve Organik Kirlilik Endeksi (OKE) bu suları hafif ve orta derecede kirli olarak sınıflandırmıştır. Analiz edilen eser elementler arasında (Fe> Mn> Zn> Co> Cu> Cd> Pb> Cr) Cd konsantrasyonu, sulama suyu için istenen sınır değerden yüksek bulunmuştur.

Piper'in diyagramı, AAS örneklerinin çoğunun kalsiyum bikarbonat bölgesine düştüğünü göstermektedir. AAS numunelerinin tümünde ABD tuzluluk diyagramında ortaya çıkan entegre tuzluluk ve alkalilik etkisi AAS numunelerinin yüksek tuzluluk ve düşük sodyum değişim tehlikesinde (C3-S1) düştüğünü gösterirken, pH, EC, Sodyum Adsorpsiyon Oranı (SAR), Toplam Çözünmüş Katı Madde (TDS), Çözünür Sodyum Yüzdesi (SSP), Magnezyum Tehlikesi (MH) ve Artık Sodyum Karbonat (RSC) açısından izin verilen sınırlar dahilindedir.

Toprak örnekleri, AAS ile sulanan altı pedonun (29 yıl) ve diğer sulanmayan bölgelerden altı diğer pedonun (kuru kontrol) üç horizonundan (A, B ve C) elde edilmiştir.

Sonuçlar, AAS ile sulanan pedonların kontrol pedonlarına göre belirgin bir şekilde daha yüksek tuzluluk (EC), sodyum adsorpsiyon oranı (SAR), değiştirilebilir sodyum yüzdesi (ESP), kation değişim kapasitesi (CEC), mevcut fosfor (AP) ve toplam azot (TN), değerlerine sahip olduğu ve organik madde (OM) bakımından nispeten daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte, ilgili tüm değerler (EC <4 000 µs/cm <SAR <13, pH <8,5 ve ESP <15) eşik değerlerden daha düşük kalmıştır ve bu da sodisite veya tuzluluk ile ilgili bir sorun olmadığını göstermiştir. Sulanan pedonlar önemli ölçüde daha yüksek miktarlarda toplam kil içerdiği ve profil içerisinde tanecik boyutlarının dağılımlarının ve tanımlanan minerallerin değiştiğini göstermiştir. Aridisollerin alt sınırı olarak tanımlanan çalışma alanında özellikle; Kalsidler alt takımı büyük bir grubu, Haplokalsitler alt büyük grupları; Tipik Haplocalcids ve ailesi ise Kumlu, silisli, termik grupları oluşturur.

ANAHTAR KELİMELE:Toprak, Misura, Toprak profili, Sulama

Temmuz 2020, 135 Sayfa

Bilim Kodu:1205

ABSTRACT

MSC THESIS

GEOCHEMISTRY, GENESIS, AND MORPHOLOGY OF SANDY SOIL IN AN ARID REGION OF NORTHWESTERN LIBYA: WASTEWATER IRRIGATION IMPACTS

KHALIFA ALSEDDIG ALATRESH

**KASTAMONU UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
DEPARTMENT OF FOREST ENGINEERING**

SUPERVISOR: ASSOC. PROF. DR. MİRAC AYDIN

This research processing plant and the effects of irrigation by treated wastewater (TWW) on the morphological, formation, mineralogical and geochemical properties of sandy calcareous soils in the South Misura region. In this context, 12 AAS samples were collected once a month for a year. Comprehensive Pollution Index (CPI) and Organic Pollution Index (OPI) classified these waters as mild and moderately dirty. Among the trace elements analyzed (Fe > Mn > Zn > Co > Cu > Cd > Pb > Cr) Cd concentration was higher than the desired limit value for irrigation water.

Piper's diagram shows that most of the AAS samples fall into the calcium bicarbonate region. The integrated salinity and alkalinity effect that occurs in the US salinity diagram in all AAS samples shows that AAS samples decrease in high salinity and low sodium change hazard (C3-S1), pH, EC, Sodium Adsorption Rate (SAR), Total Dissolved Solids (TDS), Solubility explores the quality of treated wastewater produced for irrigation by the Misura Sodium Percentage (SSP) is within the permitted limits for Magnesium Hazard (MH) and Residual Sodium Carbonate (RSC).

Soil samples were obtained from three horizons (A, B and C) of six AEDs (29 years) watered with AAS and six other peds (dry control) from other non-irrigated areas. The results are significantly higher salinity (EC), sodium adsorption rate (SAR), exchangeable sodium percentage (ESP), cation exchange capacity (CEC), available phosphorus (AP) and total nitrogen (TN), compared to control peds of AAS-watered pedon.), it has been found to be relatively higher in terms of organic matter (OM). However, all relevant values (EC < 4000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ < SAR < 13, pH < 8.5 and ESP < 15) remained lower than the threshold values, indicating no problem with sodicity or salinity. Irrigated pedons show that they contain significantly higher amounts of total clay and that the particle sizes distribution in the profile and the defined minerals change.

KEYWORDS: Soil, Misura, Soil Profile, Irrigation

July 2020, 135 Page
Science Code:1205

TEŞEKKÜR

Çalışma konusunu veren ve gerçekleşmesinde büyük katkısı bulunan, tezin hazırlanması sürecinde yakın ilgisini gördüğüm, bilgi birikimi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren danışmanım Sayın Doç. Dr. Miraç AYDIN'a ve bölüm hocalarıma içtenlikle teşekkürü bir borç bilirim.

Bütün öğretim hayatım boyunca her zaman desteklerini yanımda hissettiğim anne ve babam başta olmak üzere aileme sonsuz teşekkürler ederim.

Khalifa Alseddig ALATRESH

Kastamonu, 2020

İÇİNDEKİLER

Sayfa

TAAHHÜTNAME	iii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
TABLolar DİZİNİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ.....	4
2.1 Su Kıtlığı ve Atıksuların Yeniden Kullanımı	4
2.2 Misurata-Libya'da Su Kaynakları ve Atıksuların Yeniden Kullanımı ..	5
2.3 Sulama Suyu Uygunluğu	7
2.4 Atıksuların Yeniden Kullanımıyla İlişkili Avantajlar	8
2.5 Sulamanın Toprak Morfolojisi ve Mineralojisi Üzerine Etkileri	12
2.6 Kapsam ve Tanımlama	14
2.7 Ağır Metallerin Kökenleri	15
2.8 Toprak Ağır Metallerinin Fraksiyonlaması	16
2.9 Ağır Metal Kirliliği Değerlendirmesi	17
3. MATERYAL VE YÖNTEM	20
3.1 Araştırma Alanının Genel Tanıtımı	20
3.1.1 Coğrafi Konum	20
3.1.2 İklim	21
3.1.3 Jeolojik Yapı	21
3.2 AAS Örnekleme	23
3.2.1 AAS'nin Fiziko-Kimyasal Özellikleri	24
3.2.2 Sulama Suyu Değerleme Yöntemleri	24
3.2.3 Saha Çalışması, Toprak Örnekleme ve Analizi	25
3.2.4 Toprak Morfolojik Analizleri	26
3.2.5 Toprağın Fiziko-kimyasal Karakterizasyonu	26
3.2.6 Toprağın Fiziksel Karakterizasyonu	27
3.2.6.1 Toprak doygunluğu	27
3.2.6.2 Partikül boyutu dağılımı	27
3.2.6.3 Toprak tane yoğunluğu (BD)	28
3.2.6.4 Toprak parçacık yoğunluğu (Pd)	28
3.2.6.5 Toplam gözeneklilik (%P)	28
3.2.7 Toprağın Kimyasal Karakterizasyonu	28
3.2.7.1 Toprak reaksiyonu (pH) ve tuzluluk (EC)	28
3.2.7.2 Suda çözünür katyonlar ve anyonlar	28
3.2.7.3 Çıkarılabilir baz katyonlar	29
3.2.7.4 Toprak değişim kapasitesi (CEC)	29
3.2.7.5 Sodyum adsorpsiyon oranı (SAR)	29
3.2.7.6 Değiştirilebilir sodyum yüzdesi (ESP)	29
3.2.7.7 Organik karbon (%OC)	30

3.2.7.8	Toplam toprak azotu (%N) ve kalsiyum karbonat içeriği.....	30
3.2.7.9	Mevcut fosfor (Olsen-P)	30
3.3	Toprak Jeokimyasal Analizi.....	31
3.3.1	Zehirli Ağır Metallerin Jeokimyasal Dinamiği.....	31
3.3.2	Jeokimyasal Fraksiyonlama Prosedürü.....	32
3.3.3	Ağırlıklı Ortalama Konsantrasyon Hesabı.....	34
3.3.4	Ağır Metallerin (MF) Hareketlilik Faktörü	35
3.4	Toprak Kirliliği ve Ağır Metallerin Kaynaklarının Belirlenmesi	35
3.4.1	Referans Elemanın Oluşturulması	36
3.4.2	Zenginleştirme Faktörü (EF)	37
3.4.3	Antropojenik ve Litojenik Katkılar.....	38
3.4.4	Coğrafi Birikim Endeksi.....	38
3.5	İstatistiksel Analiz	39
3.5.1	Betimsel İstatistikler ve Varyans Analizi	39
3.5.2	Korelasyon Analizi	40
3.5.3	Çok Değişkenli Analiz.....	40
4.	BULGULAR VE TARTIŞMA	42
4.1	AAS Kirliliği ve Kalite Değerlendirmesi	42
4.1.1	İnsan Sağlığı Riskleri.....	42
4.1.2	Kapsamlı Kirlilik Endeksi (TÜFE).....	44
4.1.3	Organik Kirlilik Endeksi (Opi)	44
4.1.4	Çevresel Risk Değerlendirmesi	46
4.1.4.1	Tuzluluk ve alkalilik tehlikeleri	46
4.1.4.2	Sodyum tehlikesi.....	48
4.1.4.3	Karbonat ve bikarbonat tehlikesi	50
4.1.4.4	Magnezyum tehlikesi (MH)	50
4.1.4.5	AAS hidrokimyasal fasiyes.....	51
4.1.4.6	Sınıflandırma, morfoloji ve sulamadan kaynaklı değişimler ..	52
4.1.4.7	Toprak morfolojisi	53
4.1.4.8	Toprak oluşumu ve sınıflandırılması	56
4.1.4.9	Sulama kaynaklı fizikokimyasal ve mineralojik değişiklikler	57
4.1.5	Toprak Asitliği.....	57
4.1.6	Toprak Tuzluluğu ve Sodisite.....	59
4.1.7	Toprak Organik Maddesi (OM) ve Toplam Azot (TN).....	64
4.1.8	Kullanılabilir-P ve CaCO ₃ İçerikleri.....	65
4.1.9	Partikül Boyutu Dağılımı.....	67
4.1.10	Gözeneklilik, Kütle Yoğunluğu ve Parçacık Yoğunluğu	69
4.1.11	Kil Mineral Bileşimi	71
4.1.12	Kimyasal ve Fiziksel Parametre Etkileşimi	74
4.2	Ağır Metallerin Jeokimyasal ve Dinamik Değerlendirilmesi.....	77
4.2.1	Ağır Metallerin Durumu ve Toprakta Dikey Dağılımı	77
4.2.2	Ağır Metaller ve Seçilmiş Toprak Özellikleri İlişkileri.....	80
4.2.3	Coğrafi Birikim Endeksi	83
4.2.4	Ağır Metal Zenginleştirme ve Kökenlerinin Belirlenmesi	84
4.2.4.1	Zenginleştirme faktörü (EF).....	84
4.3	İstatistikî Bulgular	88
4.3.1	Çok Değişkenli Analiz.....	88
4.3.2	Temel Bileşen Analizi (PCA).....	88
4.3.3	Kümeleme Analizi (CA).....	90

4.4	Co, Cr, Cu, Ni, Zn ve Pd Dağılımı ve Mobilitesi Üzerine Etkileri	91
4.4.1	Kobalt (Co)	92
4.4.2	Krom (Cr)	93
4.4.3	Bakır (Cu)	94
4.4.4	Nikel (Ni).....	95
4.4.5	Kurşun (Pb).....	96
4.4.6	Çinko (Zn).....	97
4.4.7	Co, Cr, Cu, Ni, Pb ve Zn'nin Hareketlilik Faktörleri (MF)	97
5.	SONUÇLAR.....	100
6.	ÖNERİLER.....	105
	KAYNAKLAR	106
	ÖZGEÇMİŞ.....	135



ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 3.1 Misurata atıksu arıtma tesisi projesinin yeri	20
Şekil 3.2 Misurata Metroloji istasyonu 2000-2017 ortalama iklim özellikleri ..	21
Şekil 3.3 Çalışma alanının genel yeri ve jeolojik tanımı	22
Şekil 3.4 Sulanan ve sulanmayan alanların bağıl alanları	25
Şekil 3.5 Seçici ardışık ekstraksiyon şeması	34
Şekil 4.1 Kalite parametrelerinin TÜFE ve OPI aylık sonuçları	45
Şekil 4.2 TÜFE kirlilik endeksinin mevsimsel değişimleri.	45
Şekil 4.3 SSCB şeması ile sulama için TWW uygunluğu.	47
Şekil 4.4 Piper'a göre TWW tipi sınıflandırma (1944)	48
Şekil 4.5 TWW ile sulanan alanın ve kontrol-kuru alanın sunum pedleri	54
Şekil 4.6 Kontrol-kuru ve TWW-sulu pedlerin pH'ı.	57
Şekil 4.7 Kontrol kuru ve TWW ile sulanan pedlerin EC'si.	59
Şekil 4.8 TWW-sulu ve kontrol-kuru alan pedonlarında katyon dağılımı	62
Şekil 4.9 TWW-sulu ve kontrol pedonlarda anyon dağılımı	63
Şekil 4.10 TWW-sulu ve kontrol-kuru pedonlarda %OM ve %TN dağılımı. ..	65
Şekil 4.11 TWW-sulu ve kontrol pedonlarda P ve CaCO ₃ dağılımı%.....	66
Şekil 4.12 Sulu ve kontrol pedonların farklı horizonlarda parçacık boyutu	69
Şekil 4.13 Sulu ve kontrol pedonların farklı horizonlarda BD, PD ve Ps.....	71
Şekil 4.14 Toprak ufkunda litojenik ve antropojenik ağır metaller	87

TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 3.1 Risk değerdendirme kategorisi	35
Tablo 3.2 Elementlerin coğrafi birikim indeksi ve kirlenme derecesi	39
Tablo 4.1 Misurata-TWW'nin iyonik kompozisyonu istatistiksel analizi	43
Tablo 4.2 Tarımsal sulamada kullanım kısıtlaması derecesi	46
Tablo 4.3 Sulamanın uygunluğunu değerdendirmek için su sınıflandırması	49
Tablo 4.4 Sulu ve kontrol alanlarının tanımı ve morfolojik özellikleri	55
Tablo 4.5 Tuz ve sodik toprak kategorileri	64
Tablo 4.6 Sulu ve kontrol alanında farklı derinliklerdeki kil mineralleri	73
Tablo 4.7 Spearman sıra korelasyon katsayıları ve anlamlılık düzeyleri	76
Tablo 4.8 Spearman sıra korelasyon katsayıları ve anlamlılık düzeyleri	77
Tablo 4.9 Sulanan ve kuru alanlardaki ağır metal konsantrasyonları	79
Tablo 4.10 Ağır metal konsantrasyonlarında Pearson korelasyon matrisi	81
Tablo 4.11 Ağır metal içerikleri arasındaki Pearson korelasyon matrisi	83
Tablo 4.12 Sulanan alanın yüzey tabakasındaki jeokümülayon indeksleri	84
Tablo 4.13 Ağır metal zenginleştirme faktörünün tanımlayıcı istatistikleri	84
Tablo 4.14 Toplam varyans ve ağır metal içerikleri için bileşen matrisleri	89
Tablo 4.15 Ağır metallerin Pearson korelasyon matrisi	95

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Kısaltmalar

TWW	: Arıtılmış Atıksu
BOD	: Biyolojik Oksijen İhtiyacı
EPA	: Çevre Koruma Kurumu
%TN	: Toplam Nitrojen
COD	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
CEC	: Toprak Keğişim Kapasitesi
SAR	: Sodyum Adsorpsiyon Oranı
Bd	: Hacim Ağırlığı
Pd	: Toprak Partikül Yoğunluğu
%P	: Toplam Porosite
%OC	: Organik Karbon
Olsen-P	: Mevcut Fosfor
HMs	: Ağır Metaller
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü
%OM	: Organik Madde

1. GİRİŞ

Libya, tipik olarak, çeşitli tarımsal ihtiyaçları karşılamak için yağışı olmayan veya yetersiz yağışlı kurak bir ülkedir. ABD'nin Toprak Sınıflandırmasına göre, Libya topraklarının çoğu ya tarımsal genişleme ve başarı için hayati önem taşıyan Aridisoller ve Entisoller olarak sınıflandırılan ya gelişmemiş (kum tepeleri) ya da daha az gelişmiştir. Yeraltı suyu değerli bir doğal servettir, çünkü Libyalılar için birincil su kaynağıdır ve evsel ve tarımsal faaliyetleri için en güvenilir su kaynağıdır. Wheida, vd. (2006), Libya tarım sektörünün gerçek su tüketicisi olduğunu, mevcut kaynakların %85'inden fazlasının ve tamamen yeraltı suyu bazı kaynakların olduğunu bildirdi. İnsanın ilerlemesi ve fosil akifer ve toprak kaynakları üzerindeki artan baskı ve ülkenin Akdeniz kıyı şeridi boyunca nüfus gelişimi, kıyı akiferine tuzlu su kesintisi ve her iki kaynağın bozulmasına neden olmaktadır. Nadir su kaynakları için rekabetin geliştirilmesi, su tedarikinde önemli bir gelişme olarak artırılmış atık su (TWW) 'nin etkili ve ileriye dönük uygulanmasının önemini göstermektedir. Şimdiye kadar, Misurata Şehrindeki Kanalizasyon arıtma tesisinde üretilen atık su hala tam olarak kullanılmamaktadır. Misurata arıtma tesisinin toplam verimliliğinin yüzde 5'inden azı 1989'dan bu yana toplam 200 hektarlık bir alandan yem bitkileri üretiminde kullanılmaktadır. TWW güvenilir bir su kaynağı ve bitki makrosu ve mikro besin maddeleri olarak düşünülebilir. toprak düzenleyiciler ve gübrelerin yerini alabilir (Rusan, vd. 2007). Aksine, kentsel ve tarım arazileri için ciddi çevresel ve tarımsal etkileri olacaktır (Wang, vd. 2003; Toze, 2006). Atık su, inorganik (ağır metaller) ve organik kirleticiler tarafından toprak kirliliği için hayati bir kaynak olma eğilimindedir (He, vd. 2005; Balkhair vd. 2016). Karasal ekosistemlerdeki ağır metaller, doğal olarak, kaya türü ile yakından ilişkili olan toprak ana malzemelerinin ayrışmasından kaynaklanır (Spurgeon vd. 2008; Pelfrêne, vd. 2009; Barbieri, 2016; Navarro-Pedreño vd. 2018) veya agrokimyasallar ve çeşitli değişiklikler gibi antropojenik girdilerden kaynaklarından kaynaklanır (Senesi, vd. 1999; Pelfrêne vd. 2009;).

Sonunda Pedojenik süreçler, karasal ekosistemlerde (van Oort vd. 2017) daha fazla kaderini (sızıntı, hareketlilik, dönüşüm gibi) yönetir. Genellikle toksisite ve

kompleks biyojeokimyasal döngüler tipik olarak ağır metalleri karakterize eder (Alloway, 1995a). Sonuç olarak, topraktaki biyoyararlanımlarının, paylaştırılmalarının ve hareketliliklerinin değerlendirilmesi, pedolojik özelliklerin karakterizasyonunu, belirli bir toprak bileşeni, morfoloji ve genesis ile ne kadar metalin ilişkili olduğunun belirlenmesini ve bununla ilişkilerinin kurulmasını vurgulamalıdır. ağır toprak metalleri. Özellikle, sulama Misurata'nın tarımsal oluşumuna birincil katkıda bulunmaktadır. Sulama olmadan, aşırı öngörülemeyen yağış tahsisi ile kurak iklim, tarımı ekonomik olarak uygun hale getirmez. Bu nedenle, bu bölgenin tarım endüstrisinin sulanan tarımın başarısına veya başarısızlığına bağlı olduğu ortaya çıkmaktadır. ayrıca, herhangi bir sulama girişiminin başarılması, esas olarak sulama işleminin toprak verimliliğini nasıl etkilediğine bağlıdır. Daha sık sulama, daha önce verimli topraklarda tarımsal üretimin kötüleşmesi ile ilişkilidir. Bunun temel nedeni, sulamanın toprak üzerindeki zararlı etkileri, tuzluluk ve sodisite gelişmeleri sulama sürecini takiben yaygın bir olaydır ve sulama planlarını tehdit etmektedir. Bu nedenle, sulu toprak verimliliğini desteklemek için uygun liderlik seçimlerini yapmak üzere sulanan tarımda meydana gelebilecek toprak değişikliklerinin türünü ve sıklığını düzenli olarak değerlendirmeye değer. Toprak özelliklerindeki değişikliklerin tarımsal faaliyetlerden kaynaklanan toprak profili yüzey tabakasından daha derin izlenmesi, kurak koşullarda toprağın oluşumunu daha iyi anlayacaktır. Benzer şekilde, pedojenik süreçler toprak profilindeki dağılımını yönettiğinden, arıtılmış atık suların sulanmasıyla ortaya çıkan ağır metallerin kaderini anlamak için temel veriler sağlayacaktır. Bununla birlikte, bugüne kadar, kuzey Libya'nın bu kısmı için tipik olan Uzun vadeli atıksu ekimi yapılan araziler arasında kanıtlar yetersizdir. Arıtılmış atık su (TWW) ile uzun süreli kültivasyonun toprak morfolojisi ve inceleme alanındaki kurak toprakların kontaminasyon seviyesi üzerindeki etkisinin ne olduğu belirsizdir.

Bu doktora araştırma çalışmasında, Misurata işleme tesisi tarafından tarımsal sulama için üretilen arıtılan atık suyun kalitesi ve TWW uygulaması nedeniyle bu bölgedeki toprağın morfolojik, oluşum, mineralojik ve jeokimyasal özelliklerindeki değişimlerin izlenmesi ilgi çekicidir.

Ayrıca, bu değişiklikleri, toplam ve ekstrakte edilebilir ağır metallerin formlarında ve yeniden dağıtılmasında rol oynayabilen pedojenik süreçlerle ilişkilendirmek. Bu değişiklikler TWW tarafından sulanan toprak profillerinin tanımlanması ve örneklenmesi ile arıtılmış atık suyun kullanılmadığı yerlerdeki profiller (kontrol bölgesi) ile izlenmektedir.

Bu bakış açıları ile mevcut araştırma çalışmaları aşağıdaki hedeflere ulaşmak için yürütülmüştür.

- 1- Misurata arıtma tesisi tarafından üretilen sağlık risklerinin ve sulama suyunun kalitesinin değerlendirilmesi.
- 2- 29 yıllık TWW-sulama fonksiyonunda toprağın fiziksel, kimyasal ve mineralojik özelliklerindeki değişiklikleri incelemek ve incelenen toprak özellikleri arasındaki ilişkileri araştırmak.
- 3- 29 yıllık TWW sulama nedeniyle toprak morfolojik özelliklerindeki farklılıkları araştırmak ve bu değişiklikleri pedojenik süreçlerle ilişkilendirmek (sınıflandırma).
- 4- TWW sulamasının ağır metaller (Al, Mn, Co, Cr, Cu, Ni, Zn ve Pd) fraksiyonları, derinlik (hareketlilik) ve değişkenlik üzerindeki uzun vadeli etkilerini tahmin etmek ve seviyelerini bazı toprak kimyasal ve fiziksel özellikleri.
- 5- 29 yıllık TWW sulama nedeniyle incelenen topraklardaki kirlilik seviyelerini ve (Al, Mn, Co, Cr, Cu, Ni, Zn ve Pd) olası çevresel tehlikelerini değerlendirmek ve muhtemel kökenlerini araştırmak (doğal veya antropojenik).

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1 Su Kıtlığı ve Atıksuların Yeniden Kullanımı

Su, her türlü yaşam ve insan hayatta kalması için hayati ihtiyacı korumanın yanı sıra, çevresel ve ekonomik kalkınmanın sürdürülmesi için temel bir kaynaktır. Genel olarak, suyun mevcudiyeti ve erişilebilirliği sosyo-ekonomik büyüme ve gelişmiş yaşam normlarının önemli sınırlamalarıdır (CEDARE, 2014). Dünyanın çeşitli bölgelerinde, özellikle de gelişmekte olan ülkelerde karşılaşılan başlıca zorluklar, su kıtlığı, yetersiz su temini, sanitasyon ve ekonomik bozulmadır. Bazı çalışmalar, dünya çapında insanların %40'ının şu anda su stresi altında olduğunu göstermektedir. Hızlı nüfus artışı, artan gıda üretimi, kentsel gelişme ve iklim değişikliği nedeniyle su talebi önümüzdeki birkaç yüz yıl boyunca artmaya devam edecektir (Winpenny, vd. 2010; FAO, 2011). Küresel nüfustaki artışın gıda ve su arzı üzerinde de önemli bir etkisi olacaktır. Tarımsal suyun %53'ünün ve toprağın %38'inin 2050 gıda üretim hedeflerini karşılaması bekleniyor. İklim değişikliği ile ilgili dördüncü hükümetler arası panel araştırmasında da belirtildiği gibi, iklim değişikliği de su kıtlığının büyümesine katkıda bulunuyor ve su kaynaklarının yüzde 10-30 oranında düşmesi bekleniyor. Su temini, esas olarak su kaynaklarının kısıtlandığı birçok ülkede sınırlarına kadar genişletilmiştir ve su üretimi ile su talebi arasındaki dengesizlik kritik konsantrasyonlara ulaşmıştır. Bununla birlikte, su koruma politikaları birçok durumda su arzı ve talebi arasındaki deliği azaltmaya hizmet etmeyebilir. Ayrıca, standart su kaynaklarından su kaynaklarının geliştirilmesi, üretim, tesisler ve gücün engelleyici harcamaları nedeniyle giderek zorlaşmıştır; çevre güvenliği ve su kaynaklarının korunması ihtiyacı nedeniyle de sınırlandırılabilir. Küresel olarak, tarım kuşkusuz en yüksek su tüketimidir ve gelişmekte olan ülkelere %90-100'e varan oranlarda tüm tatlı su geri çekilmelerinin yaklaşık %70'ini oluşturmaktadır (FAO, 2011). Birçok ülkede, özellikle kurak ve yarı kurak, atık su, tatlı su kaynaklarının tarımsal ve yüksek ekonomik konut ve endüstriyel kullanımları arasındaki artan rekabet nedeniyle standart suya baskın düşük fiyat ve güvenli çözüm haline gelmiştir. Atıkların birçok kurak ve yarı kurak ekosistemde tatlı su ikamesi olarak yeniden kullanılması su stresini önemli ölçüde azaltabilir ve tarımsal

büyüme yi destekleyebilir (Scott, vd. 2004). Tarımsal atıksuların yeniden kullanımı, artan bir conmen alışkanlığı ve birçok ülkede su kaynakları liderliğinin önemli bir bileşeni haline gelmiştir. Artan su stresinin atık suların yeniden kullanılmasında kritik bir faktör olduğu düşünülse de, gelişmekte olan ve gelişmiş ülkelerde yeniden kullanımın artırılması konusunda ileve açıklamalar da bulunmaktadır. Yeniden kullanımın artması, gelişmiş kentselleşme sayesinde kentsel atıksu deşarjını, katı atık su ve çamur bertarafındaki çevresel normları artırmaktadır. Atık su kaynaklarının değeri ve besin özellikleri de giderek daha fazla kabul görmektedir (Dünya Sağlık Örgütü (WHO), 2006).

2.2 Misurata-Libya'da Su Kaynakları ve Atıksuların Yeniden Kullanımı

Dünya Bankası, Libya nüfusunun 1993'teki yaklaşık 4,5 milyondan (2015'te) yaklaşık 6,3 milyona ulaştığını bildirdi. Sakinlerin %75-80'i Akdeniz kıyılarında (toplam alanın yaklaşık %1,5'i) yaşıyor. en verimli topraklar ve önemli üretim girişimleri. Ulus çoğunlukla kurak; toprağın yaklaşık %95'i vahşi doğa ve toplam alanın sadece %1,2'si ekilebilir. Libya iklimi, ılık, nispeten nemli, kış ve kuru, sıcak bir yaz ile yarı Akdeniz ikliminden etkilenir. Buna karşılık, Sahra'nın merkezi ve güney çöl iklimi, kış ve yaz aylarında 0°C'den 40°C'ye kadar değişmektedir (Wheida vd. 2006; CEDARE, 2014). Ülke, zayıf yağış nedeniyle tüm tatlı su üretimi için yeraltı suyuna güçlü bir şekilde bağımlıdır. Son yüzyıllarda ulus, suyun sınırlı doğal kaynakları ve artan nüfusu nedeniyle kritik bir su sıkıntısı ile karşı karşıya kalmaya başlamış ve sürdürülebilir kalkınmayı tehdit eden ve tarımsal ve endüstriyel operasyonları engelleyen su talebindeki artışla ilişkilendirilmiştir. Libya Hükümeti, ağırlıklı olarak fosil yeraltı suyu kullanarak, geleneksel olmayan su kaynaklarının (deniz suyu tuzdan arındırma ve atık suların yeniden kullanımı) evsel su kaynakları yönetimine entegrasyonuna az önem vererek tepki göstermiştir. Bununla birlikte, son beş yılda, deniz suyunun tuzdan arındırılması ve aynı zamanda arıtılmış atık suyun yeniden kullanımını teşvik etmek için çeşitli girişimlerde bulunulmuştur. 1960'ların ortalarında, Libya'daki atık su arıtma tesisleri öncelikle halk sağlığını korumak ve çevre kirliliğini azaltmak için tasarlandı. Amaç ayrıca, atık su işleme tesisinin tarımsal kullanım için büyüme projesine yol açan geleneksel olmayan yeni su kaynakları yaratmaktı (Wheida vd. 2007). Günümüzde atık su işleme tesislerinin

çoğu ya yetersiz ya da arızalıdır. Sadece yem bitkilerinin sulanması için kullanılan mevcut arıtılmış atık su miktarı, toplam su üretimine küçük bir katkıdır (Eljadid, 2008). 2012 yılında toplam nüfusu yaklaşık 500 000 olan Misurata, Libya'nın batı-orta kıyı bölgesinde yer almaktadır. Kasaba iş ve üretim faaliyeti ile bilinir. Ayrıca kentte sanayi ürünlerinin üretimi için şehirler arası tarımın temel rolü vardı. Misurata, ülkedeki diğer kasabalar gibi ciddi su sıkıntısı çekiyor.

Yüzey suyu temini eksikliği ve düşük yağış oranı, şehri su temini için yeraltı suyuna büyük ölçüde bağımlı kılmaktadır. Belediye, ticari ve endüstriyel taleplerin yaklaşık %95'i insan yapımı nehirde karşılanırken, tarımsal faaliyetler ağırlıklı olarak arzi için yerel yeraltı sularına dayanmaktadır (Elgallal, 2017). Kentin ciddi su stresine sahip olmasına rağmen, atık suyun tarımda yeniden kullanımı, su talebi ile arz arasındaki sınırın kapatılmasına yardımcı olacak alternatif bir kaynak olarak kabul edilmemektedir. Aksine, kasabada üretilen evsel atık suyun sadece küçük bir yüzdesi (< %5) yem bitkilerinin sulanması için kullanılmaktadır; geri kalan atıklar ya denize ya da şehrin kuzeyindeki lagünlere boşaltılır ya da ıslatma tanklarında toplanır ve nihayetinde çöle atılır. Yerel yeraltı suyu kaynaklarının tarımsal faaliyetlerle aşırı kullanımı, su kalitesinde önemli bozulma ve tuzlu su giriş sorunlarına yol açmıştır. Hükümet, özellikle tarım için su kıtlığı sorunlarının üstesinden gelmek için, kentteki tarım taleplerini karşılamak için insan yapımı nehirde su teminini artırmak için yeni projeler üstlenmiştir. Genel olarak, şehirde üretilen atık su miktarının toplam su tüketiminin %80'i olduğu tahmin edilmektedir. Kanalizasyon şebekeleri bu miktarın sadece %30'unu toplar ve emici tanklar diğer %70'ini toplar. 2012 yılında, kişi başına günlük ortalama 300 litre su talebine bağlı olarak, tüm evsel kanalizasyon akımının 116 000 m³/gün civarında olduğu tahmin edilmektedir. Atık su arıtma ana tesisi, şehir merkezine 13 km ve deniz seviyesinden 70 m yüksekte olan Al Sickat bölgesinde, şehrin güneyinde kurulmuştur. Acil durumlarda günde 24 000 m³/gün ve maksimum 72 000 m³/gün giriş kapasitesini tedavi etmek için tasarlanmış tesis. Bitki tek ön arıtma ve biyolojik arıtma, ardından dezenfeksiyon ünitelerine sahiptir. Biyolojik arıtma, havalandırma havzaları ve ardından çöktürme tankları, çamur yoğunlaştırma ve çamur kurutma yatakları kullanılarak aktif çamurdur. Şu anda tesis, 30 000 m³/gün civarında bir giriş almaktadır; bu, tasarım kapasitesinin üzerinde bu içeriğin esas olarak endüstriyel atık suyun küçük bir katkısıyla evsel atık su olduğu

ve şehirde üretilen atık suyun sadece %25'ini temsil etmektedir. Kanalizasyon sistemlerine bağlı şehir. Giriş, esasen kanalizasyon sistemine yasadışı olarak bağlı olan az miktarda ticari atık su içeren evsel atık sularıdır.

Tesis yeterli verimlilikle çalışsa da, klorlama ünitesinin hasar görmesi ve ünitenin kapatılması ve bazı elektro-mekanik ekipmanın bozulması ile sonuçlanması gibi birçok sorunu vardır. Yem bitkileri üretiminde sadece 4 000 m³ arıtılmış atık su kullanılırken, arıtılmış fazla atık su acil lagünlerde bertaraf edilmektedir. Bu lagünlerin arıtma tesisinin yakınında toplam 8 hektarı vardır. 24 000 m³ kapasiteye sahip bir alıcı rezervuar ve 119 000 m³ ve 161 000 m³ kapasiteye sahip iki depolama rezervuarından ve iki çamur kurutma yatağından oluşmaktadır (Elgallal, 2017).

2.3 Sulama Suyu Uygunluğu

Hemen hemen her su, çözünür tuzlar ve eser bileşenler içerir. Mükemmel su kalitesi, mükemmel toprak ve su uygulama yöntemleri altında geri dönüşü maksimuma çıkarılabilir. Sadece çözünür tuzların toplamı değil, aynı zamanda mevcut tuz türleri de atık suların sulama için yeniden kullanımını etkiler (Maas, vd. 1999). Su, genellikle aşırı tuz ve sodyum tuzları ile karakterize edilen fazla miktarda sodyum iyonu ve salin-sodik içeren fazla konsantrasyonlarda çözünebilir tuzlarla salin olarak derecelendirilir. Etkilerin türü ve kapsamı yeniden kullanılan atık suyun doğasına bağlıdır (Simmons, vd. 2010). Bununla birlikte, sulanan su yeterliliğini tahmin etmek için çeşitli parametreler uygulanır. Tuzluluk konsantrasyonları, su kalitesi sulama için temel problemdir çünkü toprak yapısı ve çıktı, tuzlardan ve çözünen diğer malzemelerden etkilenebilir ve yüzey suyu buharlaşması ve su çeken bitkiler toprakta birikmeye başlar. Yüksek tuzlu sulama suyu bitki için toksiktir ve tuzluluk riski oluşturur (Rhoades, vd. 1992). Sulama suyunun yeterliliğinin belirlenmesinde bir diğer unsur asitliği veya bazikliğidir (USSL, 1954). Normal pH aralığı 6,5 ile 8,4 arasındadır. Suya uygunluğun belirlenmesi için küçük miktarlarda hayati olan ancak daha yüksek seviyelerde zehirli olan bazı bileşenler, örneğin Pb, Cd, Cu, Cr, Cl-, SO₄²⁻ ve NO₃ de gereklidir (Farcasanu, vd. 2017).

2.4 Atıksuların Yeniden Kullanımıyla İlişkili Avantajlar

Atık su, çiftçiler, topluluklar ve çevre için önemli olan çok çeşitli faydalı etkilere sahiptir. Atık su tutarlı bir seçenektir. Yıl boyunca erişilebilir su ve besin kaynağıdır. Daha yüksek mahsul verimi ve çoklu mahsul döngüleri sağlar ve özellikle kurak ve yarı kurak ortamlarda çeşitli ekim alanlarına izin verir (Qadir vd. 2010). Hindistan'da yapılan araştırmalar, atık suların yeniden kullanılmasının tarımcıların kuru mevsimde muson mahsullerine göre üç ile beş kat daha yüksek fiyatlarla ürün yetiştirmesine ve satmasına izin verdiğini göstermiştir (Jiménez vd. 2009). Quetta'daki Pakistanlı çiftçiler, atık suya erişim için tatlı suya göre 2,5 kat daha fazla ödeme yapmaya istekli çünkü her yıl daha fazla ürün toplamaya izin verdiler (Dünya Sağlık Örgütü (WHO), 2006). Gana'daki araştırmaya göre, çiftçilerin kazancını etkileyen hayati faktör, yüksek talep gören mahsulleri doğru zamanda üretme kapasitesidir, böylece sürekli olarak daha mükemmel oranlarda pazarlanabilirler (Aidoo ve Lawrence, 2001). Ayrıca, bitki verimliliğinin artırılması, büyükşehir ve şehirlerarası bölgelerdeki müşterilere yakın mahsullerin yetiştirilmesi, gıda erişilebilirliğinin artırılmasına yardımcı olabilir. Pakistan'da, mahsullerin yaklaşık %26'sı sulama ile yetiştirilir ve yaklaşık %80'i Hanoi'de seyretilmiş atık su ile yetiştirilir. (Kadir, vd. 2007). Buna dayanarak, atık suların yeniden kullanımı, atık su gübre içeriğini kullanarak gübre alımlarını azaltarak ve işleri artırarak tarım gelirlerini artırmaya yardımcı olabilir, böylece gıda güvenliğini artırır ve tarım toplulukları için daha güvenilir, sürdürülebilir geçim kaynakları sağlar. Meksika Guanajuato Nehir Havzası'nda, atık suyun yeniden kullanımı sonucunda yılda 135 ABD Doları / hektar gübre tasarrufu beklenmekte ve özellikle düşük gelirli çiftçiler için önemli ölçüde tasarruf edilmektedir (Dünya Sağlık Örgütü (WHO), 2006).

Atık su, organik madde, makrobesinler ve sayısız mikrobiyotikler bakımından herhangi bir sentetik gübreden daha zengindir. Tahmini katkı, 1 000 m³ evsel atık su kullanılarak 16-62 kilogram N, 4-24 kilogram P ve 2-96 kilogram K arasında olabilir (Qadir vd. 2007). Bu tür bileşenlerin geri dönüşümü böylece kimyasal gübrelere olan talebi ve çevresel etkilerini azaltmaya ve toprağın yapısını ve fiziksel özelliklerini geliştirmeye yardımcı olabilir (WHO, 2006). Aynı şekilde, dünya çapında karbon döngüsünde hayati bir işlev gösterebilir ve organik toprak karbonu ve sera gazlarının

hızlı etkilerini hafifletebilir. Toprağın fiziksel özellikleri üzerine uzun vadeli atıksu etkisi çalışmaları, atık suyun toprağın fiziksel ve toprak organik özellikleri üzerinde iyimser etkileri olduğunu göstermektedir. Hindistan'daki araştırmalara göre, kanalizasyon, 15 yıllık uygulamadan sonra toprak organik maddesini %80 iyileştirdi (Qadir ve Scott, 2009). Atık suyun yeniden kullanılması, su kaynaklarının korunmasını ve çevresel sürdürülebilirliği de artırabilir (Dünya Sağlık Örgütü (WHO), 2006). Atık su, dünyanın en önemli su tüketicisi için nispeten ucuz bir su kaynağına katkıda bulunduğu için tatlı su kaynakları stresinin azaltılmasına katkıda bulunabilir. Atık suyun tarımsal kullanımı, daha sosyal ve ekonomik açıdan faydalı nedenlerle tatlı su kullanımına izin verecek ve bundan sonra, farklı kullanımlarda talep ve su kaynakları arasında daha fazla denge sağlayacaktır. Aynı zamanda ucuz bir bertaraf yöntemi sunar, çünkü diğer uygulamalar için gerekli olan kaliteye kıyasla tarımsal kullanım için su kalitesi kolayca elde edilebilir (Hussain, vd. 2002). Atık su tipik olarak toplam çözünmüş katı madde ve önemli iyon miktarına ve elektrikte tatlı sudan daha fazla iletkenliğe sahiptir. Çözünmüş katılar ve iyonlar, deterjanlar, yıkama malzemeleri, terapide kullanılan kimyasal maddeler ve diğer kaynak malzemeler gibi çeşitli kaynaklardan gelir (Qadir ve Scott, 2009; Toze, 2006). Atıksu tuzluluk seviyeleri değişmekte ve hafif tuzlu sudan (elektriksel olarak iletken EC 0,75 dS / m) tuzlu su (EC >3 dS / m) ile sodisite (SAR) 1,9 ile 20,8 arasında değişmektedir (Qadir ve Scott, 2009). Aşırı atık su kullanımı fazla tuzu ortadan kaldırmazsa, toprak katmanlarında tuz birikmesi buharlaşmayı takiben üst katmanda daha belirgin olabilir. Örneğin, Ürdün'deki Al-Zu'bi (2007) atık suyun yeniden kullanımının toprak tuzluluğunu kontrol alanından iki ile üç kez arttırdığını göstermiştir Meksika'da atık suyun yeniden kullanımı Friedel vd. (2000) ve Batı ABD'den Qian ve Mecham (2005) tarafından yapılan bir başka örnek, yeni tatlı su bölgelerine göre TWW ile sulanan bölgede %187 daha fazla EC ve %481 daha fazla SAR göstermektedir. Muyen vd.(2011), yeterli su tahliyesi ile, yıllık 500 mm TDS ile 1 000 mm atık su kullanımının yıllık 5 Tuz/saat/yıl daha fazla olacağını tahmin etmişlerdir. toprağın hidrolik özellikleri üzerindeki etkisi, yapının bozulması ve toprak verimliliğinin azalmasına ve bitki üretimine yol açabilir Na, CL ve B dahil olmak üzere belirli iyonların aşırı konsantrasyonları, negatif ozmotik etkilerden (Q) mahsul gelişimi üzerinde etkili olabilir. (Qadir ve Scott, 2009). Tuzlu atık su kullanımı (TDS>2 000 mg / L), mısır ve sorgum üretiminde bir azalmaya neden oldu

(Muyen vd. 2011). Ayrıca, özellikle sığ yeraltı suyu bölgelerinde yeraltı suyu kirlenmesine bağış yapabilir (Qadir ve Scott, 2009). Ayrıca, kentsel atıksu karakteristik olarak endüstriyel atık sulardan daha düşük inorganik kimyasal seviyelere sahiptir ve genellikle geleneksel arıtma prosedürleri konsantrasyonlarını önemli ölçüde azaltabilir ve çoğu biyosolidlerde birikebilir (Toze, 2006; W. Chen, vd. 2013).

Özellikle, atık suya maruz kalan ağır metaller riski, sanayileşmenin hızlandığı ve özellikle endüstriyel atık suların evsel atıklarla bir araya getirildiği durumlarda, arıtılmamış veya kısmen ele alındığında gelişmekte olan ülkelerde yaygın bir uygulamadır (WHO, 2006). endüstriyel atıkların yeniden kullanımı, atık su ve toprak örneklerinin belirlenmiş güvenlik kriterlerine uygun olduğuna rağmen, bitki dokularındaki ağır metal konsantrasyonunu izin verilen sınırların üzerinde arttırmaktadır (Chen vd. 2013). Atık su ile sulanan yenilebilir sebzeler ve yem bitkileri, insan gıda zincirinde ağır metaller için bir iletim yolu olarak işlev görebilir (Scott vd. 2004). Araştırma kanıtı Hindistan'da, çiftlik hayvanlarına sağlanan atık su ile sulanan çim yoluyla atık sudan inek sütüne yüksek düzeyde ağır metal transferi bulunmuştur. Süt numuneleri, Cd ve Pb konsantrasyonları ile izin verilenden 1,2 kat ve 40 kat daha fazla kontamine olmuştur (Qadir ve Scott, 2009). Oldukça hareketli ve bitkilerde biyolojik olarak birikir ve insan sağlığı tehlikelerini çok küçük seviyelerde sunabilir (WHO, 2006; Hamilton vd. 2007; Khan, Malik vd. 2013). Mn, Zn ve Cu gibi birçok metal, gıda zincirini kirleterek insanlar için düşük bir risk oluşturur, çünkü insanlar için toksik olmayan düşük konsantrasyonlarda büyük ölçüde fitotoksiktirler ve bu nedenle bitki sağlığa zarar vermeden ölür (Simmons, vd. 2009). Birçok organik bileşik, sulanan arazide oluşmaya ve birikmeye devam edebilir ya da sonuç olarak yüzey ve yeraltı suyuna ulaşabilir, bu da içme suyunun insan tarafından maruz kalmasına neden olabilir (WHO, 2006). Organik bileşiklerle ilgili ana konular, ekosistemde antimikrobiyal salınım nedeniyle toprakta antibiyotik direnci ve büyüme su mikroorganizmalarının muhtemel büyümesidir (Chen, vd. 2011). Tarımsal atık sular halk sağlığı, gıda güvencesi ve çevresel uygulama için önemli olabilir (Scheierling, vd. 2010). Kanalizasyon arıtma sistemleri, gelişmekte olan ülkelerin çoğunda bulunmadığından veya yetersiz olduğundan, toprak sahipleri bu ülkelerin çoğunda arıtılmamış veya kısmen işlenmiş atık su kullanmaktadır.

Arıtılmamış veya kısmen ele alınmış kanalizasyon, mantarlar, nematod yumurtaları, virüsler ve protozoalar dahil olmak üzere yüksek seviyeli patojenleri ve hastalık ajanlarını içerir (WHO, 2006). Hussain, vd. (2002), Pakistan'da atık su kullanan toprak sahiplerinin yeraltı suyu kullanıcılarına göre daha fazla hastalık insidansına sahip olduğunu bildirmiştir. Protozoa ve helmint yumurtaları dahil olmak üzere bu hastalık nedenlerinin birçoğu, standart biyolojik terapi prosedürlerine önemli ölçüde direnç göstermektedir. Çıkarılması zordur ve bu nedenle toprak veya bitki yüzeylerinde uzun süre hayatta kalabilir ve varlıklara veya hayvancılığa maruz kalabilirler (WHO, 2006). Owusu vd. (2012) tarafından yapılan bir çalışmada, öncelikle arıtılmamış atık su kullanan üreticilerin, daha yüksek seviyede bağırsak enfeksiyonlarına sahip olmak için seyreltilmiş atık su kullanan tüketicilerden daha muhtemel olduğu belirtilmiştir. Atık su ile bağlantılı sağlık tehlikeleri sadece çiftlik çalışanları ile sınırlı olmayıp, özellikle pişmemiş ve üretici tarafından, atık suya maruz kalma ve kanalizasyon ile yetiştirilen ürünlerin tüketimi yoluyla çalışanlarda, hanelerde ve komşu popülasyonlarda görülebilir. Örneğin, aşırı derecede mikrobik kirlenmiş kanalizasyona sahip kentsel sulama, Kuzey Afrika'daki yetiştiriciler ve tüketiciler için ilişkili sağlık tehlikelerini iyileştirmiştir (Owusu vd. 2012). DSÖ'den (2006) elde edilen kanıtlar ayrıca Ascaris ve Hookworm gibi helmint hastalıklarının çiftlik evlerinde ve sulanan bitki kullanıcılarında daha sık olduğunu göstermektedir. Atık suların yeniden kullanımı uygulamaları, kanalizasyondaki çok çeşitli organik ve inorganik zehirli kimyasalların bir sonucu olarak insan sağlığı ve çevre kalitesi için gelecekteki çeşitli tehlikeleri de ortaya çıkarabilir (Qadir vd. 2010). Genel olarak, aşırı tuz, besinler ağır metaller ve inorganik ve organik zehirli bileşikler, atık su kimyasallarındaki ana problemlerdir ve bunların ekimi için sonraki kullanımlarıdır. Kanalizasyon suyu, toprakta ve ekinlerde örneğin Cu, Pb, Ni, Cr, Cd ve Zn gibi potansiyel olarak toksik elementlerin muhtemel nedenidir. Bu bileşenler, biyolojik olarak bozunmayan eğimleri nedeniyle oldukça çevresel olarak kalıcıdır ve topraktaki toksik konsantrasyonlara kolayca birikir (Zia vd. 2017). Atık suyun sulanmasının toprakta potansiyel eser elementlerin aşırı birikmesine neden olduğu bildirilmektedir (Mekki ve Sayadi, 2017; Woldetsadik, vd.2017). Kanalizasyon suyunun sulama süresi, potansiyel olarak toksik elementlerin toprak birikimi ile doğrusal olarak bağlantılıdır (Xu, vd. 2010). Günümüzde endüstriyel ve ev faaliyetlerinde aşırı kullanıldığı için potansiyel eser elementler atık sularda yaygındır

(Pierart, vd. 2015). Atık sudaki potansiyel olarak toksik element konsantrasyonları bölgeden bölgeye farklılık gösterir, miktar, kaynak kompozisyonu ve atık su arıtımı. Gelişmekte olan ve ileri ulusların daha önceki birkaç araştırması, atık su uygulamasının bir sonucu olarak toprakta potansiyel eser element birikimlerini kaydetmiştir. Toprak, sulanan yeraltı suyu ile karıştırıldığında, dünyanın çeşitli bölgelerinde topraklarda yüksek düzeyde potansiyel eser element kaydedilmiştir (Mireles, vd. 2004; Jamali, vd. 2007; Huong, vd. 2010; Luo, vd. 2015). Balkhair ve Eşref, 2016; Genel olarak, atık su sulama toplam ve erişilebilir toprak potansiyeli eser element seviyelerini artırır. Sulama yoluyla toprağa getirilen ağır metaller, esas olarak yüzey katmanları üzerine inşa edilir ve genel olarak ana kayadakinin daha esnek ve biyoyararlıdır (Cecchi, vd. 2008). Bu nedenle, kanalizasyon uygulaması yoluyla toprağa eklenen potansiyel eser elementler, doğal potansiyel eser element kaynaklarından daha fazla ürün kontaminasyonu için daha fazla risk oluşturabilir. Toprağın fizikokimyasal, biyolojik ve mikrobiyal özellikleri, potansiyel eser elementlerin biyoyararlanımını ve hareketliliğini önemli ölçüde etkiler (Anjum, vd. 2018).

2.5 Sulamanın Toprak Morfolojisi ve Mineralojisi Üzerine Etkileri

Morfolojik özellikler görsel veya manuel olarak belirlenebilir özelliklerdir. Bunlar arasında renk, doku, tutarlılık, ufuk kalınlığı ve aralarındaki sınırların doğası, toplam kaba parçalar, yapı, ayrışma yer alır. Genetik kriterler morfolojik değişkenleri tanımlar, ancak toprak yönetimi de uygulanabilir farklılıkların anlamını tercüme eder. Toprak morfolojisinin sulama etkileri üzerine sınırlı sayıda çalışma vardır. Bununla birlikte, erişilebilir bazı veriler, sulamanın toprağın morfolojisini değiştirdiğini göstermektedir. Sulama doğal toprak oluşumu iklim faktörünü değiştirir. Toprağın iklimle ilişkili başlıca mineralojik ve morfolojik özellikleri arasında organik madde içeriği, kil içeriği, kil ve demir mineralleri tipi, renk, bir dizi kimyasal ekstrakt, CaCO_3 ve diğer çözünür tuzların varlığı veya yokluğu bulunur (Birkeland, 1985). İklim değişikliği toprak özellikleri ve süreçleri üzerinde çok sayıda etki göstermiştir, örneğin biyokütle ve toprak kimyasal ve fiziksel özelliklerindeki değişiklikler. Suudi Arabistan'da, uzun süreli sulama (10-230 yıl) etkileri (Heakal ve Al-Awajy, 1989; Khalifa, vd. 1989) tarafından araştırılmış, kil ve

kümülatif sulama yıllarında toprak profillerinde kalsiyum karbonat birikimi. Heakal ve Al-Awajy (1989) ayrıca bu toprakların mikromorfolojisini incelemiş ve sulama altında büyüyen bir an ile plazma segregasyonunda ve konsantrasyonunda bir iyileşme kaydetmiştir. Artan sulama çökmesi muhtemelen toprak oluşum süreçlerinin yoğunluğunu ve dolayısıyla toprağın oluşumunu artıracaktır (Jenny ve Leonard, 1933). Bazı elementler toprak fonksiyonunu etkileyebilir, ancak dokuları ve mineralojileri, arıtılmış atık su ile sulama veya acı toprak suyu gibi olağandışı ilave elementlere tepki verir. Marjinal su kalitesinin bitkiler üzerindeki etkisi, kil ve mineralojinin içeriğine, parçacıkların yüzey yük özelliklerine, organik ve malzeme pH'ına bağlı olarak değişir. TWW-irrigasyonu veya yeraltı suyu gibi antropojenik süreçlerden dolayı toprakların mineralojisindeki değişiklikler nadiren belgelenmiştir. Bu tür değişikliklerin sadece jeolojik zaman ölçeğinde gerçekleştiğine inanılıyordu. En yaygın dönüşüm süreci, düşük stres ve sıcaklık gibi çok farklı koşullar altında toprakların üst ufuklarında dünyanın yüzeyinde veya yakınında meydana gelmesine rağmen (Barré, vd. 2008). Bu nedenle, jeolojik ve yapay ortamlarda, olay esas olarak yüksek pH'lı K çözeltileri mevcut olduğunda ortaya çıkabilir (Marchuk, vd. 2016). Bu geçişin birincil bileşenleri zaman, kimyasal bileşim ve sıcaklıktır. Bununla birlikte, bazı araştırmalar TWW-sulamanın toprak mineralojisi yapısı üzerinde önemli bir etkiye sahip olmadığını göstermiştir (Tarchouna, vd. 2010; Rezapour ve Samadi, 2011; Tahtouh vd. 2019). Topunova, Prikhod'ko ve Sokolova (2010), sulamanın pulluk katmanlarında kil yüzdesinde artışa neden olduğunu ve mineralojideki birincil modifikasyonların illit içeriğinde azalma ve kararsız minerallerde artış olduğunu ortaya koymuştur. 1983 yılında Kryshchenko, sulanan topraklardaki katyon soğurma kabiliyetinin üstte hafifçe azaldığını ve profilin ortasında arttığını, sulanmayan toprakların profilinde aşağı doğru azaldığını ve bunların dağılımında kayda değer değişiklikler gözlemlenmediğini ortaya koydu. Alıntılanan 25 yıllık sulamadan sonra Chernozem profilleri boyunca alümino-silikatlar ve Ferro-silikatlar (Cile, 1987). Genel olarak, büyük toprak parçacıklarının ayrışması ve sulanan tortulardan koloidal malzemelerin birikmesi sonucu sulanan toprakların CEC'si, kildeki potansiyel artışların bir sonucu olarak artacaktır. Diğer tarafta, Magaritz ve Amiel (1981), Ürdün Vadisi'nin (Tipik Kalsiorthidler) yoğun şekilde yetiştirilen ve sulanan topraklarının karbonat mineralleri kaderini araştırdı. Karbonatın en üst ufuk silt ve kil kısımlarından uygun bir şekilde çözülmesini ve

çıkarılmasını, karbonat minerallerinin toplam verimli yüzey alanında bir düşüş ve sulanan topraklarda pedojenik karbonat miktarında bir artış fark ettiler. Alt toprak profil kısmı olan en büyük karbonat yeniden kristalleşmesi olan bir alanı tanıdılar. Toprak profilini daha derin katmanları en yüksek karbonat kristalleşmesinin bölgesi olarak tanımladılar.

2.6 Kapsam ve Tanımlama

"Ağır metaller" kelimesi, kirlilik ve toksisite ve olası ekotoksisiteye bağlı metaller ve metaloidler için bir grup adı olarak kullanılmaktadır. (Duffus, 2002). Ayrıca, ağır metaller ve metaloidler (eser elementler) adlı bir gruba aittir. Tamamı mg / kg veya daha düşük bir konsantrasyonda bulunan potansiyel kirleticiler olarak bilinen 76 elementli çevre materyallerindeki eser elementler (He vd. 2005). Ayrıca, tüm kimyasal kirleticiler arasında, eser elementlerin belirli ekolojik, biyolojik veya sağlık açısından önemli olduğu düşünülmektedir (Kabata-Pendias ve Pendias, 2001). Çeşitli biyokimyasal ve fizyolojik süreçler için gerekli olan kritik besinler mangan (Mn), kobalt demir (Fe), (Co), bakır (Cu), krom (Cr) molibden (Mo), magnezyum (Mg), Selenyum (SE) ve nikel (Ni) ve çinko (Zn). Bu mikro besinlerin yetersiz bulunması, çok çeşitli hastalıklara ve eksiklik sendromlarına katkıda bulunur (WHO/FAO/IAEA, 1996). Mevcut çalışma, doğal ve rahatsız alanlarda yaşayan organizmalar için oldukça toksik olduğu bilinen ağır metalleri (Cr, Cd, Co, Cu, Ni, Pb ve Zn) içerir (Adriano, 2001). 'Potansiyel olarak toksik elementler' kelimesi, zararlı özellikleri nedeniyle çalışma elementleri için sıklıkla kullanılmaktadır (Alloway, 1995b). Ayrıca, bu elementler belirli çevresel koşullar altında toksik seviyelere ulaşarak ekolojik hasara yol açabilir. Bu nedenle, araştırma, insanlar, hayvancılık ve ürünler için temel rolü ve olası toksisiteleri nedeniyle yukarıda belirtilen çevresel unsurlarla sınırlıdır. Bu çalışma kirliliği, alıcı bölge için risk oluşturan oranlarda topraklarda ağır metallerin varlığı ve birikimi olarak tanımlamaktadır. Eser metaller veya eser elementler pratik nedenlerle çalışmada dikkate alınan ağır metallerle eş anlamlıdır. Fitoyararlanım ve alım, alternatif olarak, serbest metallerin serbest ve mobilize edilebilir biçimde meydana gelme sürecini ve sonunda kök emilimini yansıtır. Ayrıca, statü toprağın incelenen bileşiklerin konsantrasyonu hakkındaki durumunu ifade ederken, dağılım, bileşiklerin çeşitli jeokimyasal toprak fazları ile

kombinasyonu anlamına gelir. Bunun dışında, topraktaki elementlerin dikey (derinlik) dağılımı ile birlikte kullanılan 'dağılım' terimi.

2.7 Ağır Metallerin Kökenleri

Yerkabuğu, farklı çevresel, jeolojik, biyolojik veya deniz sistemlerinin tüm doğal eser elementlerinin temel kaynağıdır. Doğal olarak meydana gelen toplam 90 elementten, on ana element (O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti ve P) yer kabuğunun temel yapısına hakimdir ($> \%99$). Sonuç olarak, bunların dışındaki elementler eser elementler olarak kabul edilir (Alloway, 1995a) ve <0.1 %veya 1 000 mg / kg (Alloway, 1995a; Adriano, 2001) seviyelerinde meydana gelir ve bunların çoğu $<0,01$ %veya 100 mg ortalama seviyelerde bulunur (Alloway, 1995a). Toprak ebeveyninin eser elementlerinin kalitesi kaya türlerine benzerdir (Jenkins ve Jones, 1980). Magmatik ve metamorfik kayalar, yer kabuğunun %95'ini temsil eden toprakların en yaygın doğal eser metal kaynaklarıdır (Ross, 1994). Eser elementler magmatik kayalarda elektronegatiflik, iyonik yük ve iyonik yarıçapa dayanan birincil minerallerin eser bileşeni olarak ortaya çıkar (Alloway, 1995c). Muhtemel konakçı minerallerin örgü yapısı ile ilgili olarak (Jenkins ve Jones, 1980), eser elementler erimiş magma kristalizasyonu sırasında ana elementlerin iyonlarını izomorf olarak değiştirir (Alloway, 1995c). Piritlerde Fe^{2+} için Ni^{2+} , silikatlarda K için Pb^{2+} , ultrabazik minerallerde Mg^{2+} için Ni^{2+} ve Co^{2+} (Ross, 1994), ferromanyetik minerallerde Mg / Fe^{2+} için Co, Cu ve Zn gibi ikameler, (Jenkins ve Jones, 1980), Magmatik kayaların minerallerinde (Ross, 1994) Al^{3+} için Cr^{6+} ve Fe^{3+} için Cr^{3+} düşünülebilir. Tortul kayalar ise tersine kabuğunun sadece %5'ini oluşturur, bunların %80'i şeyl, %15 kumtaşı ve %5 kireçtaşıdır.

Tortul kayalar dünya yüzeyinin %75'ini oluştururken, magmatik kayalardan önemli ölçüde daha kritiktirler (Ross, 1994; He vd. 2005;). Sedimanter kayalardaki eser elementlerin miktarı, tortunun mineralojisi ve adsorpsiyon özellikleri için esastır (Alloway, 1995c). Bu nedenle, şeyller, metal iyonlarını adsorbe etme kapasiteleri nedeniyle genellikle önemli miktarda eser metal barındırmaktadır (Alloway, 1995c; He vd. 2005). Tersine, esas olarak kuvars parçacıklarından oluşan, hiç izleyici bileşeni olmayan ve metalleri adsorbe edemeyen kumtaşları genellikle düşük iz metal

miktarları içerir. (Alloway, 1995c). Ağır metaller, genel olarak, pedogenez ve ayrışma işlemlerinin doğal konsantrasyonlarını adapte ettiği topraklarda doğal olarak bulunur. (Osman, 2014). Ağır metaller tüm yerkabuğunun litojen bileşenleridir, ancak metallerin ve metalik bileşiklerin evsel, endüstriyel ve tarımsal kullanımı gibi antropojenik faaliyetler çevresel ve insan kirliliğinin çoğuna neden olur (He vd. 2005), endüstriyel metal üretimi, enerji tesislerinde kömür tüketimi, petrol yakılması, nükleer enerji ve yüksek basınçlı saclar, kumaşlar, tekstil ürünleri, mikroelektronik, kereste ve kağıt işlerinin korunması (Arruti, vd. 2010) Çevre kirliliği de çelik korozyonu, toz birikimi, ağır metal liçi, metal toprak erozyonu veya sıvıdan toprağa veya yeraltı suyuna metal buharlaşması ile meydana gelir (Nriagu, 1989). Ayrıca, volkanik patlamalar ve ayrışma gibi doğal olaylar, ağır metal kirliliğinde önemli bir etken faktördür (Nriagu, 1989; Duffus, 2002; He vd. 2005;).

2.8 Toprak Ağır Metallerinin Fraksiyonlaması

Birkaç formda, ağır metaller toprak çözeltisinde (iyonik, organik kompleksler, inorganik kompleksler), toprak katyon değişim bölgelerinde, toprak adsorpsiyon bölgelerine daha yakından bağlı, toprak oksit ürünlerinde gizlenmiş, toprak mikroorganizmalarına ve canlılarına entegre edilebilir birincil ve ikincil toprak mineral kafes yapıları. Toprak çözeltisi, toprak besin alımında ve bitki-bitki işleminde önemli bir rol oynadığı düşünülmektedir (McGrath vd. 1992). Sıralı yaklaşım, toprak bileşenlerinin metal bağlanması ve toprak matrisindeki güçleri hakkında bilgi sağlar (Cappuyns, vd. 2007). Tekli ekstraksiyon yönteminin aksine, sıralı ekstraksiyon, metalin gerçek ve potansiyel hareketliliğini değerlendiren mobil ve stabilize toprak metal fraksiyonları hakkında veri sağlar. Bu tür ekstraksiyon yöntemlerinin geliştirilmesi ve uygulanması, çevreye erişimi olan mahsullerin ve eser metallerin izlenebilir metal yüzdesini değerlendirmek için 1980'lerin ortalarında başlamıştır. Tessier'in planı (Tessier, vd. 1979) en yaygın kullanılanlardan biridir ve birçok araştırma tarafından değerlendirilmiştir (Usman vd. 2006; Saffari vd. 2013; Stietiya, vd. 2014) dekontaminasyon tedavilerinin etkinliğini değerlendirmek için. Tessier'in seçici faz çözücü ekstraktlarının kullanımına dayanan sıralı ekstraksiyonları, farklı çözünürlük ve esnekliğe sahip element havuzlarını tanımlamamızı sağladı. O zamandan beri, birincil yöntemde küçük değişiklikler ile

çeşitli yöntemler önerilmiştir. Tessier şeması metalleri beş kategoriye ayırır: (1) adsorbe ve değiştirilebilir; (2) karbonat fazına bağlı; (3) indirgenebilir fazlara (Fe ve Mn oksitler) bağlı; (4) organik malzeme ve sülfidlere tutturulmuş; ve (5) artık (Tessier vd. 1979). Değiştirilebilir fraksiyonlar, kolloidal veya partiküllü içeriğe bağlı metallerden oluşur. Tortul kayalar ve topraktaki karbonat minerallerine bağlı metaller, karbonatın toprakta çökebilir kısmıdır. Demir-manganez oksit bileşeni, metaller ve demir-manganez oksit kaplamalardan oluşur. Organik fraksiyon, farklı organik madde formlarıyla ilişkili metallerden oluşur. Kristalin bileşen mineral kristal yapısında biyota tarafından yaygın olarak bulunmayan elementlerden oluşur. Genel olarak, doğal koşullar altında ağır metallerin sadece küçük bir kısmına erişilebilir. Bununla birlikte, metal bakımından zengin malzemeden oluşturulan ve aynı zamanda ağır metallerin yüzde 30 ile 60'ına kadar kirlenmiş topraklar erişilebilir formda bulunabilir (Singh, vd. 1995).

2.9 Ağır Metal Kirliliği Değerlendirmesi

Kirlilik göstergeleri değerli bir araçtır ve kirliliğin devam eden kapsamlı bir değerlendirilmesi için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, toprak kalitesini değerlendirmede ve tarım alanları için gelecekteki ekosistem istikrarını tahmin etmede hayati bir işlev görebilirler. Toprakların pedonlarındaki ağır metallerin dağılımı, kökenine ilişkin veriler sağlayabilir (Sołek-Podwika, vd. 2016). Ağır metalin toprak içeriği, coğrafi birikim ve biyoakümülyasyon kabiliyeti ile ilişkili olduğundan (Qingjie, vd. 2008; Wilberforce, 2015) ve toprak pedons içindeki taşıma seviyesi (Fagbote vd. 2010). Ağır metallerle toprak zenginleştirilmesi tarihsel insan faaliyetlerini yansıtabilir (Sołek-Podwika vd. 2016). Nakliye, endüstri ve tarım gibi antropojenik kirlenme kaynakları toprakta ağır metal birikimini önemli ölçüde etkiler (Ogunkunle vd. 2013). Ağır metaller hem yerel hem de uzak kirlilik kaynaklarından üretilebilir ve bu nedenle, tozla kısıtlanma yeteneklerinin bir sonucu olarak yerinde işlenebilir ve uzun mesafelere aktarılabilir (Mazurek vd. 2017). Birçok antropojenik kirlenici madde atmosfere yayılır ve daha sonra toprağın yüzeyine çöker (Liu vd. 2016). Doğal süreçler ayrıca metallerin birikmesini kolaylaştırır; bu nedenle ana malzemenin ayrışması, topraktaki ağır metallerin toplamını etkileyen doğal bir süreçtir (Kierczak, vd. 2016). Gıda üretimi ve sağlığının hayati önemine göre, tarım

alanlarında ağır metallerin yüksek konsantrasyonları sorunu küresel bir çevresel kriz oluşturmaktadır. Trofik zincirde ağır metallerin kullanılması hayvan ve insan güvenliğini etkileyebilir (Thabet, vd. 2014). Tarımsal arazilerin sanayileşmesi ve yaygın kullanımı ve topraktaki ağır metallerin içeriği üzerindeki etkisinin farkında olmaları, çevresel tehlikelerinin pratik olarak değerlendirilmesi ve analizini gerektirir (Zhong, vd. 2010). Bu nedenle, hızlı toprak bozulmasını takip etmek veya mümkün olduğunca sık önlemek için kesin teknikler uygulanmalıdır. Sonuç olarak, ağır metal zenginleştirilmesi ve toprak özellikleri ile ilişkisi çeşitli hesaplama teknikleri kullanılarak değerlendirilmiştir (Mazurek vd. 2017). Bununla birlikte, Caeiro vd. (2005) ve Kowalska vd. (2016) 'ya göre, topraktaki toplam ağır metal konsantrasyonlarının değerlendirilmesi her zaman uygun bir değerlendirme süreci olmayabilir. Ağır metal ve toprak özelliklerinin korelasyonu ve gerilemesi gibi istatistiksel teknikler de toprak kirliliği düzeyleri hakkında kapsamlı bilgi sağlamamaktadır (Kowalska vd. 2016). Birkaç araştırmacı, kirlilik indekslerinin ağır metallerin toprak kirliliğinin doğru bir şekilde değerlendirilmesinin anahtarı olduğuna dikkat çekmiştir (Caeiro, vd. 2005; Kowalska, vd. 2016; Mazurek, vd. 2017). Kirlilik endeksleri ile toprak kalitesi değerlendirmesinin sistematik yönü, özellikle agro-ekosistemler bağlamında çevresel risklerin ve toprak bozulmasının öngörülmesi olasılığı ile de gösterilmiştir (Caeiro, vd. 2005; Ogunkunle, vd. 2013; Ripin, vd. 2014). Kirlilik göstergeleri, ağır metal birikiminin doğal nedenlerden mi yoksa antropojenik faaliyetlerden mi kaynaklandığının değerlendirilmesine katkıda bulunur (Caeiro, vd. 2005; Qingjie, vd. 2008; Elias, vd. 2011;). Toprak kirliliği endekslerinin hesaplanması jeokimyasal zemin tayinini gerektirir. Ekosistemin kalitesini değerlendirmek için kullanılabilen büyük bir ağır metal arka plan veritabanının geliştirilmesine çeşitli jeokimyasal çalışmalar katıldı. (Qingjie, vd. 2008; Wu, vd. 2015; Obiora, vd. 2016;). Literatürdeki jeokimyasal altyapıyı ağır metallerin toplam içeriğiyle eşleştirerek çevrenin kalitesini değerlendirmek toprak kalitesi hakkında kapsayıcı kanıt sağlamaz, ancak sadece bulguların kullanılması kirlilik olasılığı kabaca değerlendirilebilir (Caeiro vd. 2005; Nannoni vd. 2016). Kowalska vd. (2016), yerel (doğal) ve referans jeokimyasal arka plan (literatürde belirtilen ağır metallerin ortalama içeriği) olmak üzere iki kategoride jeokimyasal arka plan belirlemiştir. Referans jeokimyasal arka plan (literatürde belirtilen ağır

metallerin ortalama içeriği), coğrafya farklılıkları ve toprak yapısı nedeniyle büyük ölçüde değişebilir.

Bu nedenle, jeokimyasal arka planı seçerken dünyanın bazı bölgelerinde var olan jeolojik manyetik anomaliler dikkate alınmalıdır (Xu vd. 2010; Z. Chen, vd. 2016). Bu fenomenlere bir örnek, demir dışı metal cevherlerinden ve hava faktörlerinden etkilenen topraklarda ağır metal içeriğinin daha yüksek olmasıdır (Paják, vd. 2015; Zhou, vd. 2015). Kirlilik endekslerini hesaplarken, yerel jeokimyasal arka planı farklı bir yaklaşım uygular. Yerel jeokimyasal arka plan, her alandaki doğal süreçler tarafından üretilen ağır metallerin konsantrasyonudur. Toprak malzemesi, insan faaliyetleri onu etkilemediğinde yerel bir jeokimyasal arka plan olarak kabul edilir (Reimann vd. 2005). Yerel jeokimyasal arka plan, ağır metallerin en doğal alanlarda biriktirilmesi ve ağır metalin kayada konsantrasyonu ve örnek içeriği (belirli örnek içeriği (Chen vd. 2016) dahil olmak üzere belirli bir düzeyde insan etkisine sahiptir (Reimann, vd. 2005; Karim, vd. 2015). Ayrıca, üst tabaka kirleticiler konsantrasyonlarının aynı toprak profili yüzey altı horizonlarıyla karşılaştırılmasına izin verir ve ayrıca ağır metal modelini de dikkate alır (Kowalska vd. 2016). Bununla birlikte, yerel jeokimyasal altyapılar, özellikle yüksek düzeyde kirlilik ve antropojenik etkilerin olduğu yerlerde yaygın olarak kullanılmaktadır (Kowalska vd. 2016; Mazurek vd. 2017). Doğal süreçlerden etkilenen münferit sahalar için yerel jeokimyasal altyapı da önerilmektedir (Kierczak vd. 2016).

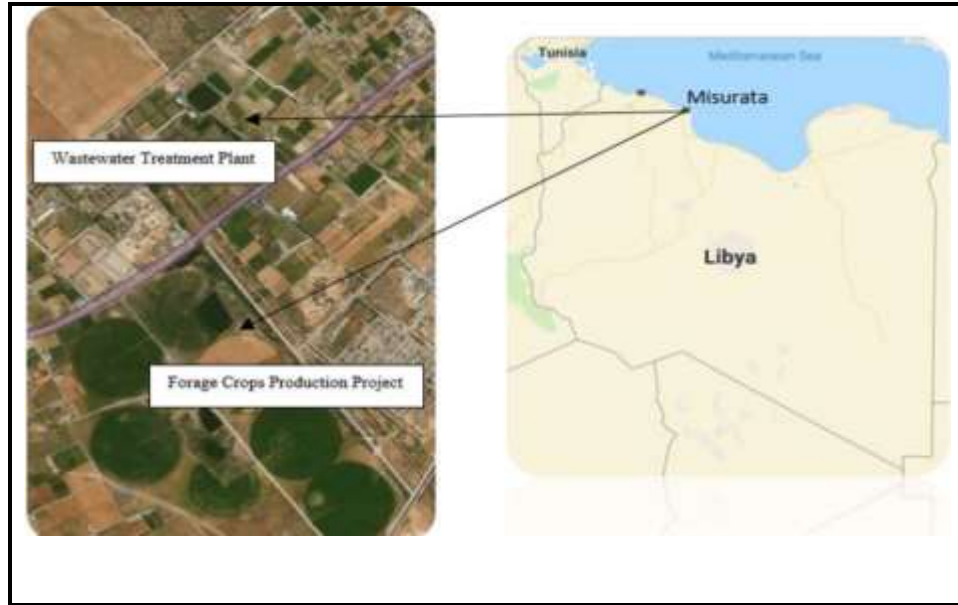
Yerel jeokimyasal arka planlar litojenik ortamlarda önemli ölçüde değişiklik gösterebilir ve pedagolojik ve jeolojik olarak aynı alanlarda ölçülebilir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Araştırma Alanının Genel Tanıtımı

3.1.1 Coğrafi Konum

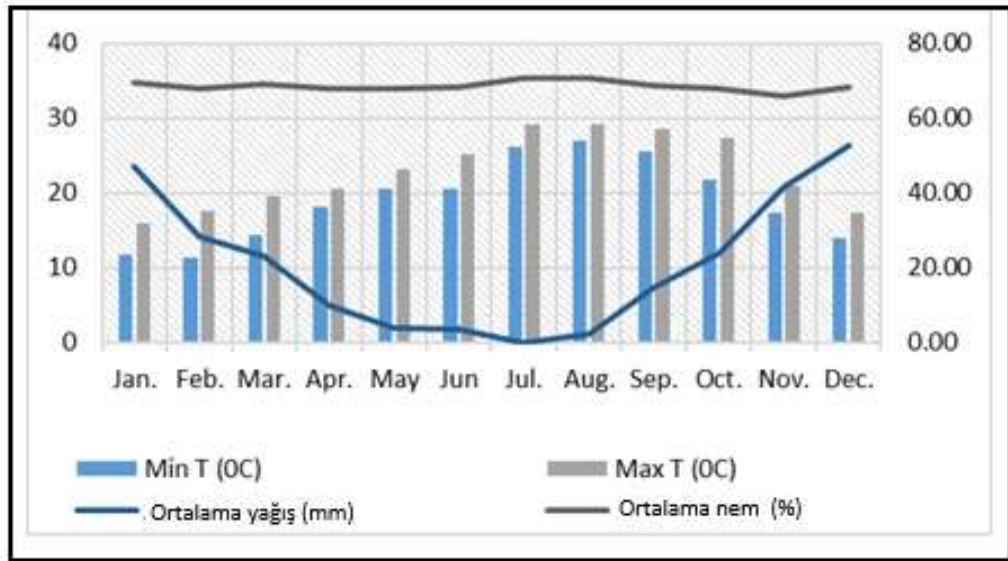
Çalışma alanı Libya'nın Misurata eyaletinin güney bölgesindedir. İlgilenilen tarım alanı, TWW pivot yağmurlama sulama kullanarak 1989'dan beri atık su arıtma tesisinin yakınındaki 200 hektarlık bir alandan yem bitkilerinin (arpa, sorgum, yulaf, yonca) yetiştirilmesi için belediye Misurata planının bir parçası haline gelmiştir (Şekil 3.1). Misurata atık su işleme tesisi 1989 yılında kuruldu. Kanalizasyon şebekesi, tahmini 24 000 m³/gün kapasiteli ikincil arıtma üniteleri aracılığıyla çalışmaktadır. En fazla giriş, işletme atıklarının küçük bir kısmıyla evsel atık sudur. Bugüne kadar, atık su işleme tesisi yakınındaki 200 hektarlık bir alandan arpa, sorgum, yulaf ve yonca bitkileri yetiştirmek için günde yaklaşık 4 000 m³ olarak rapor edilen az miktarda işlenmiş atık su kullanılmaktadır (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Misurata atıksu arıtma tesisi projesinin yeri

3.1.2 İklim

Şekil 3.2, Misurata Metroloji İstasyonu'nda kaydedilen 2000-2017 dönemi boyunca inceleme bölgesinin iklim özelliklerini göstermektedir. Akdeniz iklimi, bazı yarı çöl unsurları ile bu bölgede baskındır. 13,51C ile 28,22 C arasındaki yıllık ortalama sıcaklık bu bölgeyi kurak bir bölge olarak sınıflandırmaktadır. Toplu yıllık derinlik 246,9 mm/yıl olup, bunların çoğu Ekim-Şubat döneminde (yaklaşık %90,5) gerçekleşmektedir. Hava nemi nispeten sabittir ve kışın maksimum ve ilkbaharda en düşüktür. Buharlaştırma oranı deniz kıyısında 2 500 mm/yılı aşmaktadır ve kıyıdan uzaklaştıkça artmaktadır. Bölgenin bodrum kayası Tersiyer ve Kuvaterner sedimanlardan oluşmaktadır. Bu iki tortu ayrılmaya çalışmaktadır, çünkü özellikle rüzgarla sürüklenen ve çeşitli yerlerde biriken kumla ilgili olan durumda karıştırılıp yetiştirilmektedirler. Kuaterner çökeltiler çoğunlukla Kalker çökeltileri üzerinde bulunan karbonat aeolian kumundan, kireçtaşı, kumtaşı, marn ve kumdan oluşur (Libya Endüstriyel Araştırma Merkezi (LIRC), 1975).

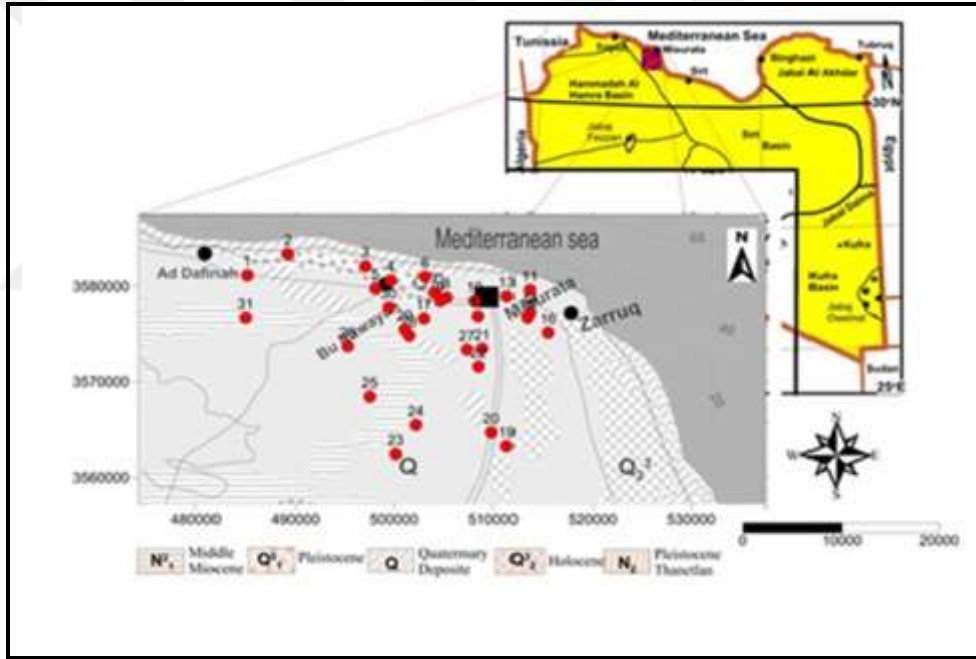


Şekil 3.2. Misurata Metroloji istasyonu 2000-2017 ortalama iklim özellikleri

3.1.3 Jeolojik Yapı

Genel olarak, çevre ne kadar kuru olursa, toprak tuzluluğu o kadar yüksek olur, böylece tuzlu alanlarda ve alkali topraklarda kuru bölgelerde hakim olması beklenir. Deniz çöküntülerinde delta ve ıslak tropik iklimlerde tuz ve alkali topraklar da

oluşur. Bu kural, iklim değişikliğinin çeşitli jeolojik dönemlerde gerçekleştiği Misurata bölgesinde tuz ve alkali toprakların oluşturulmasına da atıfta bulunabilir. Misurata'da tuzlu ve alkali toprakların oluştuğu zaman, deniz döngüsü olarak tanımlanabilir, çünkü toprakta tuz birikmesi, sıg toprakların veya körfez oluşumunun etkisi altında, düşük toprak kıyı bölgesindeki deniz tuzlarının birikmesiyle ilişkilidir. Tripolitania'nın jeomorfolojik gelişimi ile ilgili olarak aşağıda gösterildiği gibi önceki jeolojik dönemler (Şekil 3.3). Misurata bölgesindeki stratigrafi ve sedimantasyon, konumu nedeniyle Tripolitania'nın jeomorfolojik gelişimiyle bağlantılıdır. Şu anda, bu gelişme ile alkaline ve tuzlu toprak oluşumu arasındaki bağlantı hakkında bir fikir sunuyor. Bütün Trablusgarp kıyıları uzun süre Aşağı Eosene batmış ve güneyi de dahil olmak üzere deniz koşullarına maruz kalmıştır.



Şekil 3.3. Çalışma alanının genel yeri ve jeolojik tanımı

En genç deniz sedimanları, Paleosen'den (Tersiyer başlangıcı) kaynaklanan Hammada al Hamra sedimanlarıdır. Eosen boyunca, Fezzan'dan Hamada al Hamra üzerinden doğu kıyısında, NNW-SSE yönünde, 14° ve 16° meridyenleri arasında yer alan Palaeo-Syrtic Körfezi'nin batı sınırına kadar kıtasal koşullar hüküm sürdü. Hammada al Hamra, platoyu oluşturan yataklardaki çöküntülerle güneye doğru düşük eğimli, sıra dışı özelliklere sahip bir platodur. Bu nedenle, ayrı bir sürekli birim gibi görünen hemen hemen tüm kuzeybatı Libya'nın morfolojik olarak erken

Eosenden kaynaklandığı anlaşılabılır. Özellikle, tropik iklim Palaeosen'in başlangıcında çok yüksek yağışlarla Palaeo-Syrtic Körfezi çevresindeki bölgede vardı. Bu iklimde karasal ve denizel sedimanter yataklar nehir rejimini karakterize etmiştir. Aşağı Tersiyer ve Neojen başlangıcının sonu, ilk kuzeyde ve sonra güneyde Trablusgarp'ta meydana gelen bir dizi jeolojik olaydı. Tripolitania'nın jeolojik yer değiştirmelerle dönüştürülen bozulmuş yüzeyi yavaş yavaş kuzeye doğru azalmaya başladı. Aşağı Miyosen'in Kretase kayaları ve denizel çökeltileri bu şekilde yaratılmış ve daha sonra Orta Miyosen sırasında transgresif birikim gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak, tüm kuzey Trablusgarp, Miyosen ucundaki okyanustan, kısmen blok benzeri bir şekilde (güneyde) ve kısmen denizden genişleyen kapalı bir antiklinal olarak ortaya çıktı. Aşağı Üçüncül'ün sonunda, Palaeo-Syrtic Körfezi önemli ölçüde küçüldü ve Neojenin başlangıcında, eski 22° yerine 28° sınırıyla Neo-Syrtic Körfezi'ne dönüştürüldü. Trablusgarp yaylasının kuzey yamacında gelişen Neojen vadisi sistemi kuzeydeki faylarla kesilirken, platonun güney yamacı yavaş ve sürekli gelişmiştir. Jeolojik evrimdeki bu ayrım, Trablusgaristan'ın mevcut vadi planının farklı gelişimini açıklayabilen üç çöküşten oluşuyordu. Trablusgarp vadilerinde Kuvaterner sırasında biriken pasif alüvyon çökeltileri Trablusgarp manzarasını oluşturur (Cerni, 1975; Libya Endüstriyel Araştırma Merkezi (LIRC), 1975).

Aynı durum, iklim koşulları nedeniyle Kuvaterner döneminde alüvyon ve aeolian yataklarına maruz kalan kıyı bölgesi Misurata için de geçerlidir. Misurata'nın aşındırıcı kum yatakları, Libya çölünün kum denizlerinden gelen wadi akarsuları ve rüzgarları ile yüksek topraklardan taşınan aşınmış tortulardan gelir. Bölge bir zamanlar doğrudan veya dolaylı olarak okyanustan etkilendiğinden, deniz yatakları Misurata bölgesindeki tuzlu su ve alkali toprağın gelişimine de katılabılır.

3.2 AAS Örnekleme

Bir yıl boyunca düzenli olarak işleme tesisi atık suyundan AAS örnekleri toplanır (Mart-2017-Şubat-2018). Numunelerin toplanması, işlenmesi ve işlenmesi Amerikan Halk Sağlığı Derneği tarafından önerilen yaklaşımı izlemiştir (APHA, 1999). Sıcaklık, pH ve elektrik iletkenliği (EC) gibi parametreler toplama sırasında sahada

ölçüldü ve Misurata demir ve çelik fabrikası laboratuvarında başka bir fiziksel-kimyasal analiz yapıldı. Örneklemeden hemen sonra, numuneler, metal çökelmelerini önlemek için konsantre nitrik asit (HN03) ile pH <2 olana kadar asitleştirilerek muhafaza edildi. Daha fazla değerlendirme için yaklaşık 4 °C 'da saklanan örnekler.

3.2.1 AAS'nin Fiziko-Kimyasal Özellikleri

Yapılan analitik prosedürler Standart Su ve Atıksu İnceleme Yöntemi ile uyumludur (APHA, 1999). TWW numunelerinin hidrojen potansiyeli (pH) değerleri Jenway 370 pH metre kullanılarak hesaplandı. Elektriksel iletkenlik (EC) 470 Jenway metre kullanılarak yapıldı. Toplam çözünmüş katiler (TDS) (Oakton Control Co, ABD) metre ile ölçüldü. Kimyasal ve biyolojik oksijen ihtiyacı (KOİ ve BOİ) saha cihazları (HI98193 portatif KOİ ve BOİ metre) kullanılarak sahada belirlenmiştir. PO₄³⁻, SO₄²⁻, NO₃ ve NH₄ ölçümü için spektrofotometreler kullanıldı. Ağır metaller, Na ve K, atomik absorpsiyon spektrofotometre (180-30, HITACHI) ile tespit edildi. Klorür (Cl⁻), Mohr yöntemi Titrimetri (standart AgNO₃) titrasyonu ile belirlenmiştir. HCl titrasyonu hem karbonat (CO₃²⁻) hem de bikarbonat (HCO₃⁻) belirlemiştir. Standart EDTA, otomatik titratör kullanarak Ca₂ ve Mg₂ 'yı tespit etmek için kullanılmıştır. Veri kalitesini kontrol etmek için cihazların yeniden kalibrasyonu, üçlü numune analizi ve standart referans materyalin alınması testini içeren bir kalite kontrol süreci kullanılmıştır. Su kalitesi analizlerini doğrulamak için bir CBE hatası hesaplandı. Daha yüksek katyon konsantrasyonuna (meq/L) sahip su numuneleri pozitif CBE gösterirken negatif CBE daha yüksek anyon konsantrasyonlarına (meq/L) atfedilir. Aşağıdaki Denklem CBE'ye yakındır.

$$CBE = (\sum \text{cations} - \sum \text{anions}) / (\sum \text{cations} + \sum \text{anions}) \times 100 \quad (3.1)$$

Standart prosedürlerin ardından sadece yüzde ± 5 'ten az CBE değerine sahip su numuneleri kabul edildi (APHA, 1999).

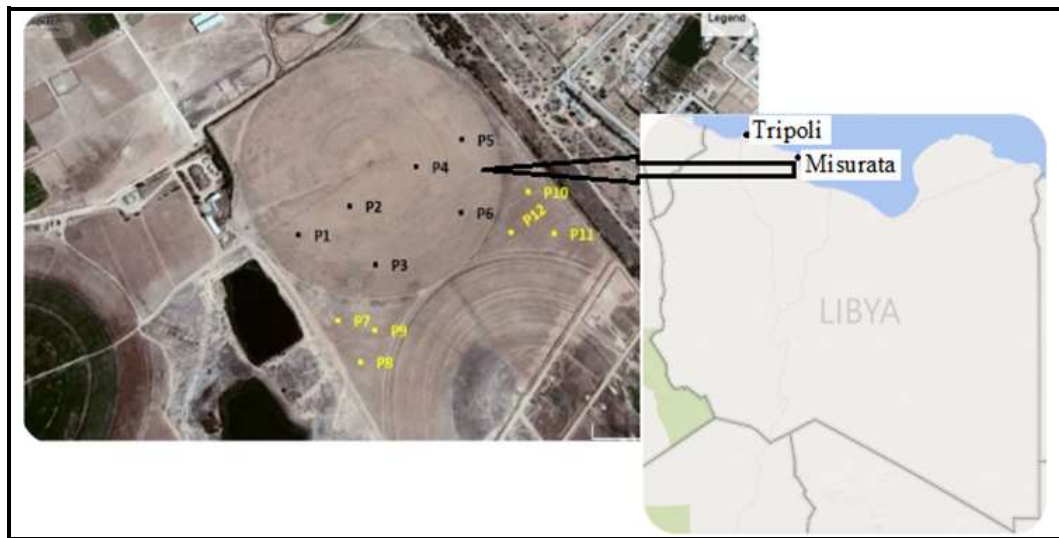
3.2.2 Sulama Suyu Değerleme Yöntemleri

Misurata'daki TWW'nin hidrokimyasal özelliklerinin bilinmesi, bu su kaynağının kullanılmasına yardımcı olabilir. Laboratuvar analizlerinin sonuçları sulama suyunun

FAO sınıflandırması (Ayers ve Westcot, 1985) ve sulama için EPA genel TWW deşarj kriterleri (EPA, 2012) kullanılarak açıklanmıştır. Bu araştırma, TSW'nin Misurata'dan (hidrokimyasal durum) performans durumunu anlamak için Piper ve USSSL diyagramlarını kullanmaktadır. Bu diyagramlar, sulama suyunun kategorisini, yüzlerini ve kation-anyon değişimini belirlemeye yardımcı olabilir. Değişen kimyasal parametreler ve tarımsal su kalitesinin yeterliliğinin belirlenmesi için dikkate alınması gereken hususlar (çevresel risk değerlendirmesi), mahsul gelişimini, mahsul doku elementlerinin birikimini, toprak doku modifikasyonlarını ve suyun topraktaki hidrolik iletimini etkileyen bazı değişkenleri içerir. Tuzluluk (EC ve TDS), Sodyum adsorpsiyon SAR oranı, çözünür sodyum SSP yüzdesi, RSC'nin sodyum kalıntı karbonatı ve magnezyum emilim oranı MAR ana hidrokimyasal özelliklerdir. Atıksu kirliliğini (insan sağlığı risk değerlendirmesi) sınıflandırmak için Kapsamlı Kirlilik Endeksi CIP ve organik kirlilik endeksi OPI kullanılmıştır.

3.2.3 Saha Çalışması, Toprak Örnekleme ve Analizi

Toprak örnekleme 2017 yılında TWW sulama topraklarının hedef örneklemesini 29 yıldır kapsayan ücretsiz bir araştırma yöntemi kullanılarak ve sulama yapılmadığı kontrol-kuru arazi koşulunun sulama sınırı dışındaki bir bitişik alan kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.4. Sulanan ve sulanmayan alanların bağlı alanları

Şekil 3.4, sulanan alandaki ve kurak alandaki örnekleme noktalarını göstermektedir. İki kategorinin ana materyal ve topografya ile karşılaştırılabilir olduğu düşünülmektedir. Bu nedenle, referans toprak özelliklerinin TWW-sulamadan önce çalışma alanının orijinal özellikleri olması gerekiyordu. Buna göre, her kategoride, yaklaşık 1 m × 2 m'lik altı toprak pedi 150-160 cm derinliğe kadar kazılmış ve A, B ve C genetik ufukları ile örneklenmiştir (telafi etmek için her ufuktan üç replika alınmıştır) bileşik bir toprak numunesi) ve morfolojik olarak tanımlanmış ve sınıflandırılmıştır. Pedon P1 ile P6, sulama bölgesini temsil eder. Pedon P7 ile P12 kuru alan koşullarını temsil eder (kontrol).

3.2.4 Toprak Morfolojik Analizleri

Kontrol-kuru alan pedonlarının temel benzerliği ve TWW ile sulanan alan pedonlarının temel benzerliği nedeniyle, iki temsili toprak pedonlarının her tabakası için yapılan genel toprak morfolojik analizleri. Pedon (P6) TWW ile sulanan alanı ve pedon (P12) kontrol-kuru alanı temsil eder. Toprak pedonları, Toprakların Tanımlanması ve Numune Alınması için Alan Kitabı (Schoeneberger, vd. 2012) yöntemlerine göre tanımlanmıştır. Toplanan bilgiler şunları içeriyordu: Ufuk tipi, ufuk derinliği, sınır, kaya parçası içeriği, yapı, tutarlılık, kil filmlerinin varlığı, kökler, toprak rengi tonu (Munsell Toprak Renk Kartelası), efervesans (toprağa %10 hidroklorik asit bırakarak) çekirdek), asidin karbonatlar ve efervesitler, yığın yoğunluğu ve her bir ufuk için toprak dokusu ile reaksiyona girdiği derinlikleri ölçmek.

3.2.5 Toprağın Fiziko-kimyasal Karakterizasyonu

Toplanan toprak örnekleri hava ile kurumaya bırakılmış ve daha sonra öğütülmüş ve 2 mm açıklıklı elek içinden geçirilmiş ve farklı toprak analizleri için tutulmuştur. Toprak analitik yöntemleri ve kalite kontrolü, toprak mineralojik analizi ve jeokimyasal fraksiyonasyon haricinde, Uluslararası Kuru Alanlarda Tarımsal Araştırmalar Merkezi (ICARDA), (Estefan, ve Sommer, 2013) standart yönteminde belirtildiği şekilde gerçekleştirildi. Partikül büyüklüğü dağılımı, pH, EC, çözünür katyonlar ve anyonlar, ekstrakte edilebilir katyonlar, MSK, organik madde, kalsiyum

karbonat içeriği, toprak kütte yoğunluğu ve partikül yoğunluğu, çevre laboratuvarı Tıbbi teknoloji bölümü Misurata fakültesinde şahsen ölçüldü. Libya Petrol Enstitüsü laboratuvarı ağır metallerin mineralojik analizlerini, toplam konsantrasyonlarını ve jeokimyasal fraksiyonlama çalışmaları gerçekleştirildi.

3.2.6 Toprağın Fiziksel Karakterizasyonu

3.2.6.1 Toprak doygunluğu

Doymuş toprak geçmiş 200 g havayla kuruyan toprağın (<2 mm) bir porselen tabağa tartılmasıyla hazırlanan özü geçmiş. DI su ileve edildi ve toprak doymuş macunu elde edilene kadar bir spatula ile karıştırıldı. Doymuş macun, 10 saat beklemeye bırakıldı ve daha sonra Whatman No. 42 filtre kağıdı ile donatılmış bir Buchner hunisi kullanılarak bir vakum filtrasyon sistemi ile süzüldü. Toplanan süzüntü sonraki ölçümler için ayrıldı.

3.2.6.2 Partikül boyutu dağılımı

Toprak numunelerindeki kum (0,05-2,0 mm), silt (0,002-0,05 mm) ve kil (<0,002 mm) fraksiyonlarının g / L cinsinden Bouyoucos ölçeğine sahip Hidrometre kullanarak Stokes Yasası'na göre tahmin edilen yüzdesi. Dispersiyon Çözeltisi, 40 g sodyum heksametafosfat [(NaP03) ve 10 g sodyum karbonatın (Na2C03) deiyonize su içinde çözündürülmesi ile hazırlandı ve 1 L hacme getirildi. Hidrometre ilk önce oda sıcaklığında toprak tutulmadan 1 L çözelti içeren bir reaktif köresinde kalibre edilmiştir.

Ölçümler, toprak numuneleriyle benzer zaman aralıklarında reaktif hamuru üzerinde gerçekleştirilmiştir. 60 mL dispersiyon çözeltisi ve mekanik karıştırma yardımıyla dağılmış elli g toprak. Ertesi gün, daha sonra toprağa deiyonize su ileve edildi ve bir sedimentasyon silindirinde toplam 1 000 ml hacme getirildi. Standart bir hidrometre kullanılarak, g/l cinsinden Bouyoucos ölçeği ile kili ve silt yüzdesini belirlemek için 40 saniyelik bir okuma, ardından kil yüzdesini belirlemek için 4 saatlik bir okuma ayrılmıştır. Toplam kum, 50 um'lik bir elekten ıslak elendi, 105 °C'de gece boyunca fırında kurutuldu ve kum yüzdesini belirlemek için tartıldı. Kum, silt ve kil yüzdesi

ölçüldükten sonra, sonuçlar USDA dokusal üçgeni kullanılarak dokusal bir sınıf atandı.

3.2.6.3 Toprak tane yoğunluğu (BD)

Toprak BD, toprağın kütlesinin (fırın-kuru ağırlık), birleştirilmiş çekirdek toprak kütleleri kullanılarak bozulmamış toprak örnekleri ile kübik cm başına gram (g/cm³) olarak ifade edilen yığın hacmine oranı olarak belirlenmiştir.

3.2.6.4 Toprak parçacık yoğunluğu (Pd)

PD, dereceli silindir yöntemi kullanılarak toprak parçacıklarının kütlesinin (fırın-kuru ağırlık), santimetre küp başına gram cinsinden ifade edilen parçacık hacmine oranı olarak belirlenmiştir.

3.2.6.5 Toplam gözeneklilik (%P)

Toplam gözeneklilik, bir kütle yoğunluğu ve her bir ufuk için belirlenen parçacık yoğunluğu değerleri kullanılarak belirlenmiştir. Aşağıdaki eşitlikten hesaplanan toplam gözeneklilik:

$$P (\%) = (PD - BD / PD) \times 100 \quad (3.4)$$

3.2.7 Toprağın Kimyasal Karakterizasyonu

3.2.7.1 Toprak reaksiyonu (pH) ve tuzluluk (EC)

Toprak reaksiyonu (pH) ve tuzluluk (EC) elektrometrik ve Kondüktometrik olarak toprakta sırasıyla Jenway 370 pH metre ve 470 Jenway EC metre kullanılarak doymuş geçmiş ekstraktta belirlenmiştir.

3.2.7.2 Suda çözünür katyonlar ve anyonlar

Suda çözünür baz katyonları ve anyonlar, toprak örneklerinin doymuş macun ekstraktında aşağıdaki gibi ölçülmüştür: Çözünür sodyum ve potasyum,

Spektrofotometre (Hach DR / 2 800) kullanılarak ölçüldü. Kalsiyum ve magnezyum versenat titrasyon yöntemi ve $Ca_2 +$ ve hem $Ca_2 + Mg_2$ için eriokrom siyahı için bir gösterge olarak amonyum purpurat kullanılarak belirlendi, sonra Mg_2 farkla hesaplandı. Klorür, standart bir gümüş nitrat çözeltisi ve potasyum kromat göstergesi kullanılarak hacimsel olarak belirlendi. Karbonat ve bikarbonat, gösterge olarak sırasıyla fenolftalein ve metil portakal kullanılarak (H_2SO_4 , 0,01 M) ile titrasyon yöntemleriyle belirlendi.

3.2.7.3 Çıkarılabilir baz katyonlar

Ekstrakte edilebilir potasyum ve sodyum nötr amonyum asetat çözeltisi ((NH_4OAc) , 1 N) içinde ekstrakte edildi ve alev fotometrisi kullanılarak ölçüldü. Ekstrakte edilebilen Kalsiyum ve Magnezyum, 1 N NH_4OAc pH 7,0 içerisinde özümlendi ve 0,01 N versenat (etilendiamintetraasetik asit disodyum tuzu, EDTA) ile titre edildi.

3.2.7.4 Toprak değişim kapasitesi (CEC)

Katyon değişim kapasitesi CEC, standart sodyum asetat çözeltisi ($CH_3COONa.3H_2O$), pH 8.2'de 1N yöntemi ile ölçülmüştür. Adsorbe edilen Na, bir 1N amonyum asetat çözeltisi (NH_4OAc) ile özümleme ile değiştirildi. Spektrofotometre ile belirlenen Na + konsantrasyonu (Hach DR / 2800).

3.2.7.5 Sodyum adsorpsiyon oranı (SAR)

Toprak SAR değeri (meq / L) olarak hesaplanmıştır:

$$SAR = Na / (\sqrt{(Ca + Mg) / 2}) \quad (3.2)$$

3.2.7.6 Değiştirilebilir sodyum yüzdesi (ESP)

ESP değiştirilebilir Na ve CEC değerleri kullanılarak hesaplanmıştır (meq / 100g)

$$ESP = Na / MSK \times 100 \quad (3.3)$$

3.2.7.7 Organik karbon (%OC)

Organik karbon içeriği Walkley ve Black hızlı titrasyon yöntemine göre belirlendi. 1 g havayla kuruyan toprağa 10 ml 1 N potasyum dikromat çözeltisi ve 20 mL konsantre H₂SO₄ ilave edildi. 30 dakika beklettin, sonra 200 mL DI su ve 10 mL konsantre H₃PO₄ ilave edildi ve karışım soğumaya bırakıldı. Karışım, 10-15 damla difenilemin göstergesi kullanılarak 0,5 M demirli amonyum sülfat çözeltisi ile titre edildi, renk tüm reaktifleri içeren, ancak toprak içermeyen iki boşluk içeren mor-maviden yeşile değişene kadar. Toplam organik madde şu şekilde hesaplanır:

$$OM (\%) = 1,724 \times OC (\%) \quad (3.5)$$

3.2.7.8 Toplam toprak azotu (%N) ve kalsiyum karbonat içeriği

Toplam N, ıslak sindirimden sonra Kjeldahl prosedürü kullanılarak belirlendi. 1 g hava kuruması toprak, kaynama sıcaklığını yükseltmek ve organik -N'den NH₄-N'ye dönüşümün arttırılması için bir katalizör karışımı ile konsantre edilmiş H₂SO₄ içinde sindirildi. Sindirimden NH₄-N, pH'ı yükseltmek için fazla NaOH kullanılarak buharla damıtma yoluyla elde edilir. Damıtılmış madde doymuş H₃BO₃ içinde toplanmış ve daha sonra seyreltilmiş H₂SO₄ ile pH 5,0'a titre edilmiştir.

1 g havayla kuruyan toprağa 10 mL standartlaştırılmış 1N HCl çözeltisi ilave edildi, 50-60 °C'ye kadar ısıtıldı ve soğumaya bırakıldı, daha sonra 50-100 mL DI su ilave edildi. Karışımın süzöntüsü, hafif pembe bir renk oluşana kadar 2-3 damla fenolftalein göstergesi kullanılarak standartlaştırılmış bir 1N NaOH çözeltisi ile titre edildi.

3.2.7.9 Mevcut fosfor (Olsen-P)

Olsen-P, Olsen vd. (1954) ve Rayment ve Higginson (1992) 'de tarif edilmiştir. 5,0 g havayla kuruyan bir toprak numunesi (<2 mm), uçtan uca 100 mL taze hazırlanmış 0,5 M sodyum bikarbonat ile sodyum hidroksit (NaOH) ile pH 8,5'e ayarlandı. Bu süspansiyon daha sonra 25 °C'de 30 dakika çalkalandı ve 4 000 rpm'de on dakika santrifüjlendi. Bilinen bir süspansiyon alikuotu daha sonra H₂SO₄ ile pH 5,0'a

asitleştirildi, ardından Murphy ve Riley'nin (1962) molibdat mavisi yöntemi kullanılarak renk gelişimi yapıldı. Süspansiyonlardaki Olsen-P konsantrasyonu bir spektrofotometre (Hach DR/2800) kullanılarak belirlendi. Olsen-P konsantrasyonu, 0,5 M sodyum bikarbonat matrisi varlığında standart potasyum di-hidrojen fosfat (KH₂PO₄) çözeltilerinin kalibrasyon eğrisine karşı belirlendi.

3.3 Toprak Jeokimyasal Analizi

Toprak kimyasalı, mineral kompozisyonu analizi ve sonuçların ekstraksiyonu Trablus'taki Libya Petrol Enstitüsü laboratuvarı tarafından (PW 1 800 X-ışını difraktometresi) kullanılarak gerçekleştirildi. Islak oksidasyon yöntemiyle belirlenen toplam ağır elementler (Al, Mn, Co, Mo, Cd, Cr, Cu, As, Ni, Pb, Se ve Zn), oksitleyici asitler HNO₃ - HClO₄ asitleri kullanır. 1,0 g havada kuruyan bir toprak ve 3 mL konsantre HN03, bir blok çürütücü içinde 145 °C'de 1 saat süreyle sindirildi. Daha sonra 4 mL konsantre edilmiş HC104 ileve edildi ve 1 saat daha 240 °C'ye kadar ısıtıldı ve oda sıcaklığına kadar soğumaya bırakıldı. Whatman No. 42 filtre kağıdından süzüldü ve 50 mL hacme getirildi. Son olarak, numuneler endüktif olarak bağlanmış plazma optik emisyon spektrometresi (IL2-4 (AAS) ve ICP-OES) kullanılarak analiz edildi. Her partide bir reaktif boşluğu (toprak yok) vardı.

3.3.1 Zehirli Ağır Metallerin Jeokimyasal Dinamiği

Ağır metallerin kimyasal formlarını tanımlamak ve hareketliliklerini ve biyoyararlanımlarını tahmin etmek için kullanılan sıralı ekstraksiyon. Ardışık ekstraksiyon tekniklerinde işlenmiş bir örnek, inatçı formları çözmek için bir dizi giderek daha sert reaksiyona girer. Bu tür yöntemler, ağır metaller durumunda çeşitli havuzlardaki metallerin konsantrasyonunu işlevsel olarak tahmin eder (Tessier vd. 1979). On yıllardır ardışık kimyasal geri kazanım için kullanılan birçok yöntem olmasına rağmen, kullanılan reaktifler ve bunların sıralama düzenleri açısından genel olarak kabul edilen özel bir yöntem yoktur (Sutherland, vd. 2000). Tessier vd. (1979) birinci sıralı ekstraksiyon şemasından birini, tekniklerini ve hala değiştirilebilir metal, karbonata bağlı metal, Fe-Mn oksitlere bağlı metal, OM'ye bağlı metaller ve topraklardaki artık metalleri ayırt etmek için yaygın olarak

kullanılan modifikasyonlarını önermektedir. Suda çözünür ve değiştirilebilir fraksiyonlar, tüm ardışık ekstraksiyon şemalarında biyolojik olarak temin edilebilen metal kısmı temsil eder; Fe-Mn oksitler, karbonat ve OM fraksiyonları potansiyel olarak biyolojik olarak bulunabilir, ancak kalan fraksiyonların çoğu bitki veya mikroorganizma için kullanılamaz (Álvarez, vd. 2012). Tessier yöntemi, kireçli topraklar için değerlendirilen diğer sıralı ekstraksiyon şemalarına göre Cd hareketliliği ve biyoyararlanımı hakkında daha fazla bilgi sağlar (Abbaspour vd. 2007; Khanmirzaei vd. 2013).

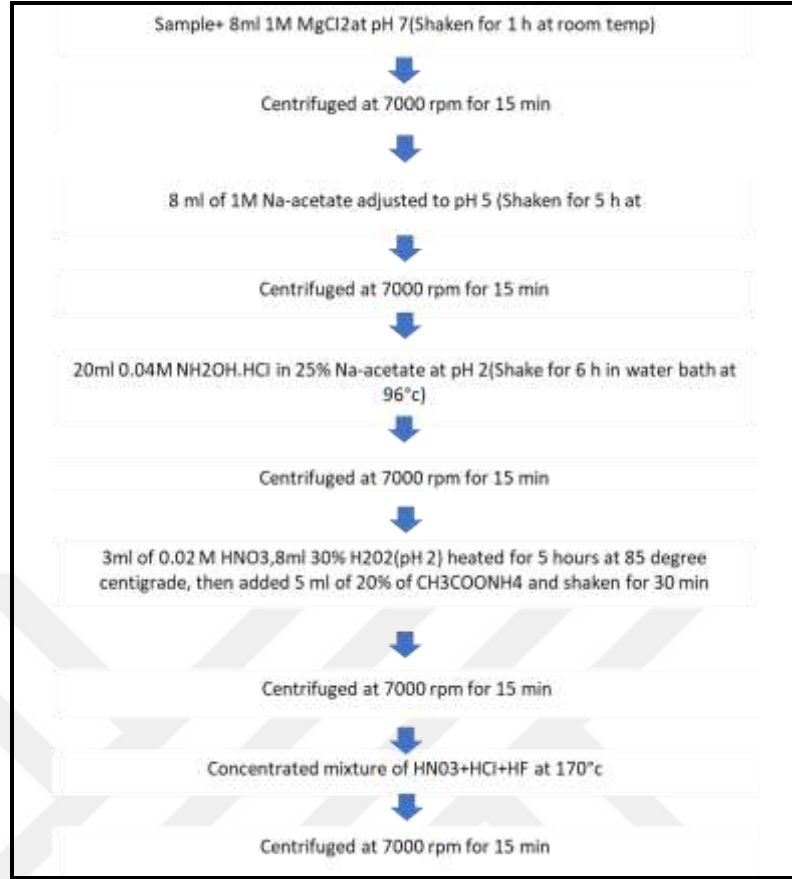
3.3.2 Jeokimyasal Fraksiyonlama Prosedürü

İncelenen topraklarda Co, Cr, Cu, Ni, Pb ve Zn fraksiyonlarının çıkarılması için Tessier sıralı ekstraksiyon şeması (Tessier vd. 1979) kullanılarak gerçekleştirilen toprak numunelerindeki ağır metallerin jeokimyasal fraksiyonlama çalışmaları. Yöntem, toprağın çeşitli çözeltilerde ekstraksiyonunu içerir ve ağır metalleri fonksiyonel olarak belirtilen beş fraksiyona izole etmeyi amaçlamaktadır: Değiştirilebilir fraksiyon: Değiştirilebilir faz topraklarda ve çökeltilerde en hareketli ve biyolojik olarak mevcut olan fazdır (Tessier vd. 1979). Toprak gibi toprakların büyük bir kısmı, demir ve manganın hidratlı oksitleri, hümik asit metalleri adsorbe eder. Suyun iyonik bileşiminin değiştirilmesi sorpsiyon-desorpsiyon işlemini etkiler, böylece kirlerin veya tortuların açıkta kalan yüzeyindeki adsorbe edilmiş metallerin basitçe salınmasına izin verir. Bu değiştirilebilir jeokimyasal fraksiyonu çıkarmak için yaygın olarak bir tuz çözeltisi, örneğin $MgCl_2$ veya $CaCl_2$ kullanılır.

Karbonata bağlı fraksiyon: Metallerin önemli bir konsantrasyonu, tortu karbonatları ile ilişkilidir. Karbonata bağlı bu metal, pH değişikliklerine karşı çok hassastır; dolayısıyla bir asit çözeltisi kullanılır, örneğin yaygın olarak kullanılan bir tamponlu asetik asit / sodyum asetat. Bu fraksiyonun metal salımı, katı malzeme fraksiyonunun neredeyse pH 5,0'de çözünmesi ile gerçekleştirilir. Fe-Mn oksit bağlı fraksiyon: Demir ve manganez oksitler, asidik koşullar altında mükemmel eser metal temizleyicileridir. (Tessier vd. 1979).

Demir ve manganez oksitler, nodüller, parçacıklar arasında beton çimentoları veya esas olarak parçacık kaplama olarak bilinir. Bu tür oksitler mükemmel metal temizleyicilerdir ve düşük koşullar altında termodinamik olarak kararsızdır, bu nedenle tipik olarak çözünmeyen sülfür tuzlarını, örneğin Hidroksilemin Hidroklorürü çözebilen bir çözelti kullanılır. OM-bağ fraksiyonu: Metaller ayrıca canlı organizmalar, detritus gibi farklı organik madde formlarına da bağlanır. Doğal sulardaki oksitleyici ortamlar altında, çözünebilir metali serbest bırakarak OM bozunabilir. Bu oksidasyon, HNO_3 ve H_2O_2 veya bir dizi HCl , NaOH ve HNO_3 (HCl ve NaOH ile ekstre edilmiş hümkik madde, oysa sülfür inorganik forma bağlı olanlar HNO_3 ile süzülür) (Tessier vd. 1979; Banat vd. 2005).

Artık fraksiyon: Bu fraksiyonla ilişkili ağır metaller, mineral matrisinde tutulan çözünmez (bağlı veya hareketsiz metaller) değildir (Modak, vd. 1992). Kalan katı madde esas olarak metalleri kristal yapıda tutabilen birincil ve ikincil mineraller içermelidir. Bu fraksiyonda bulunan metaller, çevre kirliliğinin derecesinin bir ölçüsüdür: tills fraksiyonunda bulunan metaller ne kadar yüksekse, daha az kirlilik derecesini gösterir (Banat vd. 2005). Sökülmesi en zor olan bu jeokimyasal fraksiyon metalleri, önemli ölçüde zaman alır ve silikat yapılara ayrılmak için Aqua regia-hidroflorik asit gibi güçlü asitler kullanır. Kullanılan tüm kimyasallar ve reaktifler %99 saflıkta analitik kalitelere sahiptir. 1 000 $\mu\text{g/mL}$ stok çözeltilerinden, %10 nitrik asit (HNO_3 , %63) ile damıtılmış su kullanılarak hazırlanan 0,1; 0,5; 1; 5; 10 ve 20 g/L 'lik bir konsantrasyona sahip beş standart çözelti. Testlere kadar, çalışma çözümleri cihazın doğruluğunu ve performansını kontrol etmek için test edildi. Tüm elemanlar için sağlanan kalibrasyon eğrileri, elde edilen eğrilerin 0,994'ün üzerinde R^2 değerlerine sahip olduğunu ortaya koymuştur. Hem reaktifler hem de kullanılan kimyasallar, testin kalitesini sağlamak için analitik olarak reaktif derecelere sahiptir. Plastik kaplar, 12 saat boyunca %10 HNO_3 'te (%63) daldırıldı ve diğer kirlleticilerin çıkarılması için damıtılmış su ile yıkandı ve 60-65 °C'de 24 saat boyunca bir fırında kurutuldu. Cihazın performansını belirlemek için örnek çözeltilerin birbirini izleyen üç ölçümünden bağıl standart sapmalar (RSD'lerin yüzdesi) kullanılmıştır. Elde edilen RSD'lerin değeri güçlü enstrüman güvenilirliği anlamına gelen yüzde 10'un altındaydı. Pedojenik ufuk örneği başına bir gram toprak sırasıyla kimyasal olarak ekstrakte edildi.



Şekil 3.5. Seçici ardışık ekstraksiyon şeması

Bu analizin amacı için fraksiyonlar F1, F2, F3, F4 ve F5 fraksiyonları olarak tanımlanır. Jeokimyasal fraksiyonlar daha sonra metaller için endüktif olarak bağlı bir plazma optik emisyon spektrometresi (IL2-4 (AAS) ve ICP-OES) ile analiz edilir.

3.3.3 Ağırlıklı Ortalama Konsantrasyon Hesabı

Farklı toprak derinliklerinden toplanan toprak örnekleri ve her bir örneğin tespit edilen element konsantrasyonu, karşılık gelen katmanın konsantrasyonu olarak kabul edilir. Ağırlıklı ortalama konsantrasyon aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$C_i = \left(\sum_{H=1}^n CH^i (\rho_H \Delta TH) \right) / \left(\sum_{H=1}^n [\rho_H \Delta TH] \right) \quad (3.6)$$

C_i = İzleme elementi i'nin ağırlıklı ortalama konsantrasyonu

CH^i = Toprak tabakasındaki element i'nin ölçülen konsantrasyonu ($H = 1, 2, \dots, n$)

(pH) Katmanın (H) toprak kütle yoğunluğu (g/cm³) ve

(ΔTH) Toprak tabakasının kalınlığı (T) (cm).

3.3.4 Ağır Metallerin (MF) Hareketlilik Faktörü

Kirlenmiş topraklardaki metal hareketliliği, toprak bileşenleri ile zayıf bir şekilde ilişkili olan mutlak ve nispi fraksiyonel içeriğe dayalı olarak değerlendirilebilir. Ağır metal esnekliğinin hesaplanması, mobil (F1) değiştirilebilir fraksiyon ve karbonata (F2) orantılı metal miktarına bağlıdır ve kolayca hareket edebilen fraksiyonlar oluşturur. Metal hareketliliğinin oransal endeksi, bir hareketlilik faktörü (MF) olarak belirlenmiştir ve yüksek MF değerleri, topraklardaki HM'lerin nispeten yüksek değişkenlik ve biyolojik mevcudiyetinin bir işareti olarak yorumlanmıştır (Ahumada, vd. 1999).

Tablo 3.1 Risk değerlendirme kategorisi

Risk	Değiştirilebilir ve karbonat fraksiyonlarında Risk Metal (%)
Risk yok	<1
Düşük risk	1-10
Orta risk	11-30
Yüksek risk	31-50
Çok yüksek risk	75

Aşağıdaki formülle belirlenen MF değeri (Kabala ve Singh, 2001):

$$MF = ((F1 + F2)) / ((F1 + F2 + F3 + F4 + F5)) \times 100 \quad (3.7)$$

Burada F1, hareketli formları içeren değiştirilebilir fraksiyon ve F2, sırasıyla her bir ağır metalin (mg / kg) kolayca mobilize edilebilir fazlarını içeren karbonata bağlı fazdır. Risk değerlendirmesi, Tablo 3.1 (Parmar, 2015) 'de listelenen Perin ve arkadaşlarının (1985) kategorizasyonuna göre değerlendirilmiştir.

3.4 Toprak Kirliliği ve Ağır Metallerin Kaynaklarının Belirlenmesi

İncelenen topraklarda dağılan ağır metallerin jeokimyası, kirlilik indekslerinin matematiksel denklemlerini uygulayarak, jeokimyasal modellerini yapılandırarak ve

bu çalışmanın amaçlarına ulaşmak için istatistiksel analizler yaparak değerlendirildi. Jeokimyasal verilerin yorumlanmasında, arka plan değerlerinin seçimi, kirlenmiş ve kirlenmemiş topraklar arasındaki eser element konsantrasyonlarının karşılaştırılmasında hayati bir rol oynar.

3.4.1 Referans Elemanın Oluşturulması

Geo-birikim Endeksi (Igeo) ve Metal Geliştirme Faktörü (EF) antropojenik kirleticiler birikiminin oluşumunu ve şiddetini belirlemek için kullanılan göstergelerdir. Bu tür teorik emisyon indeksleri, bir metal konsantrasyonunun bir referans eleman konsantrasyonuna normalleştirilmesiyle belirlenir. Referans bir unsur “koruyucu”dur, numunelerdeki bir konsantrasyonun neredeyse sadece Dünya Kabuğundan kaynaklanmasıdır. Toprakta dikey esneklik eksikliği ve bozulma anomalileri ile karakterize özellikle kararlı bir elementtir. Seçilen bileşen konsantrasyonu antropojen olarak değiştirilmemelidir (Ackermann, 1980). (Loska vd. 1997; Sutherland, 2000) 'e göre, en yaygın referans elemanları Sc, Al, Mn ve Fe'dir. (Woitke vd. 2003; Lu, vd. 2005) tarafından Al, Fe ve Si dahil elementlerin değişmez elementler olarak kullanılabileceği belirtilmiştir. Al, kil minerallerinin ve dirençli bir elementin önemli bir bileşenidir ve birçok bilim adamı tarafından etkili bir şekilde değişmez bir element olarak kullanılmıştır. (Sinex ve Wright, 1988; Balls, vd. 1997; Lodhaya, vd. 2017). Fe bir matris elemanı değildir ve jeokimyası diğer oksik ve anoksik eser elementlerinkine yakındır (Emmerson vd. 1997). Toprak kabuğu ve toprak değerleri de uzun yıllardan beri kullanılmaktadır (Taylor ve McLennan, 1995; Blaser vd. 2000). Bazı araştırmacılar, daha derin toprak ufukları element konsantrasyonlarının üst toprak ufukları için "yerel arka planlar" olarak kabul edilebileceğini öne sürmektedir (Zhang ve Liu, 2002; Feng vd. 2011; Yuanan Hu vd. 2013; Uwem ve Pazar, 2018) . Alüminyum, bu çalışmada muhafazakar bir unsur olarak doğal ve antropojenik bileşenleri ayırt etmek için de kullanılmıştır. Analiz edilen numunelerin, benzer doku, kimyasal ve mineralojik kompozisyondaki yakın kontamine olmayan numunelerle (kontrol alanı) karşılaştırılmasıyla gerçekleştirilen kimyasal normalizasyon. Kontamine olmamış numunelerin arka plan konsantrasyonu, aynı bölgenin antropojenik etki seviyesinin altında ana malzeme örneklerinden (C-horizon) elde edilebilir.

3.4.2 Zenginleştirme Faktörü (EF)

EF çeşitli çevresel ortamlarda (Zoller vd. 1974) kontaminasyonun değerlendirilmesi için kullanılmıştır ve toprak, nehir sedimanları, toprak, atık ve diğer çevresel kaynakların incelenmesine giderek daha fazla uygulanmaktadır (Reimann ve De Caritat, 2005). Her metal EF, ağır metallerin kabuk konsantrasyonlarına göre zenginleşmesini ve / veya tükenmesini değerlendirmek için hareketsiz referans elemanın (Al) konsantrasyonunu normalleştirerek tahmin etti. Bu çalışmada Taylor ve McLennan (1995) tarafından yayınlanan elementlerin Kıtasal Kabuk konsantrasyonları temel veya arka plan değerleri olarak kullanılmıştır, çünkü ağır metallerin arka plan değerleri henüz çalışma alanı için rapor edilmemiştir. Aşağıdaki formülle tahmin edilen ER (Reimann ve De Caritat, 2005):

$$EF = ((M_{\text{sample}} / X_{\text{sample}})) / ((M_{\text{crust}} / X_{\text{crust}})) \quad (3.8)$$

M_{sample} = Test edilen metalin TWW ile sulanan alanın toprak örneklerindeki konsantrasyonu.

X_{sample} = TWW ile sulanan alanın toprak örneklerinde (Al) seçilen elementin konsantrasyonu.

M_{crust} = Kontrol edilen metalin kontrolün Cca-horizonundaki konsantrasyonu (kuru alan).

X_{crust} = Seçilen referans elemanın (Al) kontrolün Cca-horizonundaki konsantrasyonu (kuru alan)

Zenginleştirme değerlerine dayalı olarak beş kirlilik seviyesi önerilmiştir: $EF < 2$, hiçbir kirliliği veya minimum kirliliği temsil eder; $2 < EF < 5$ orta derecede kirlilik; $5 < EF < 20$ önemli kirlilik; $20 < EF < 40$, güçlü kirlilik ve $EF > 40$ aşırı kirliliği gösterir. (Usman vd. 2017). Ayrıca Hernandez vd. (2003), $EF \leq 2$ değerinin antropojenik kaynakların ağır metali etkilemediğini ve esas olarak toprakların ana malzemeleri ve doğal ayrışma süreçleri tarafından kontrol edilebileceğini belirtmiştir. Aksine, EF

değerleri ikiden fazla olan toprak numuneleri, ağır metalin çevresel varlığının litojenik kökenli sonuçtan ziyade insan aktiviteleri olduğunu göstermektedir.

3.4.3 Antropojenik ve Litojenik Katkılar

Litojenik ve antropojenik ağır metal katkısı aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplandı (Hernandez vd. 2003).

$$M_{\text{litojenik}} = Al_{\text{sample}} \times (M / Al)_{\text{litojenik}} \quad (3.9)$$

$M_{\text{litojenik}}$ = Kontrolün C-horizonunda litojenik kökenli metal konsantrasyonu (kuru alan).

$(Al)_{\text{sample}}$ = TWW sulanan alanın toprak örneklerindeki toplam Al içeriği.

$(M / Al)_{\text{litojenik}}$ = Kontrolün C-horizonunda (kuru alan) metal konsantrasyonu ve Al oranı.

Aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanan antropojenik ağır metal içeriği:

$$M_{\text{antropojenik}} = M_{\text{(toplam)}} - M_{\text{litojenik}} \quad (3.10)$$

$M_{\text{antropojenik}}$ = Antropojenik ağır metal içeriği.

$M_{\text{(toplam)}}$ = TWW ile sulanan alanın toprak örneklerinde ölçülen toplam ağır metal içeriği.

$M_{\text{litojenik}}$ = Kontrolün C-horizonunda litojenik kökenli metal konsantrasyonu (kuru alan).

3.4.4 Coğrafi Birikim Endeksi

Jeoakümülayon indeksi (Igeo) çalışması, metallerden etkilenen toprak örneklerinin kirlenme seviyesinin incelenmesiyle ilgili olabilir. $(I)_{\text{geo}}$, kirlenmiş topraktaki

metal konsantrasyonunun kirlenme öncesi konsantrasyonu ile karşılaştırılması yoluyla metal kirlenmesinin değerlendirilmesine izin verir (Loska vd. 1997):

$$I_{geo} = (\log_2 [(C_M)/(1.5 (B_M))]) \quad (3.11)$$

Tablo 3.2 Elementlerin coğrafi birikim indeksi ve kirlenme derecesi

Igeo Sınıfı	Kirlilik Yoğunluğu
≥ 6	Çok kirli
4,5-6	Aşırı derecede kirli
3-4	Kirli
2-3	Orta derecede kirli
1-2	Az kirli
0-1	Çok az kirli
< 0	Kirletilmemiş

C_M = İncelenen elementin TWW ile sulanan alandan topraktaki konsantrasyonu.

B_M = İlgili eleman için arka plan değeri [elemanın topraktaki kontrolden konsantrasyonu (kuru alan)].

Faktör 1,5, litosferik ve antropojenik etkiler için arka plan metal konsantrasyonunu normalleştirmek için bir düzeltme faktörü olarak eklenmiştir (Loska vd. 1997). Coğrafi birikim endeksinin büyüklüğüne göre, elementin kirlilik derecesi Tablo 3.2'de gösterildiği gibi yedi dereceye (0-6) ayrılabilir.

3.5 İstatistiksel Analiz

3.5.1 Betimsel İstatistikler ve Varyans Analizi

TWW sulamasının TWW sulanan alanı arasındaki farklı toprak özellikleri (bağımlı değişken) üzerindeki etkisini değerlendirmek ve kuru alanı ve iki alandaki derinlikleri (bağımsız değişken) kontrol etmek. TWW sulanan alan sonuçları, faktör olarak toprak horizonları ile tek yönlü ANOVA yoluyla kontroller (kuru alan) sonuçları ile istatistiksel olarak karşılaştırıldı. Veri setleri ilk olarak Shapiro-Wilk

testi (anlamlılık seviyesi, $p>0,05$) ve Levene testi ile kontrol edilen varyans homojenliği ($p>0,05$) uygulanarak normallik koşullarının karşılanıp karşılanmadığını belirlemek için analiz edildi. Normallik koşulları kanıtlandıkça Tukey HSD post hoc testini (EC, pH, kum%, gözeneklilik%, $\text{CaCO}_3\%$, SO_4^{2-} , Mg, Al, Mn ve Cu) uyguladık. Kanıtlanmamışsa, Games-Howell post hoc testi uygulandı. Tüm istatistiksel analizler SPSS for Windows ile elde edilmiştir.

3.5.2 Korelasyon Analizi

Ağır metallerin toplam konsantrasyonu ile toprak özellikleri (toprak pH ve SOM) arasındaki ilişkileri belirlemek için Spearman sıra korelasyon katsayısı (Spearman, 1904) uygulandı. Ayrıca, aralarındaki ilişkileri kontrol etmek için ağır metallerin toplam konsantrasyonu dikkate alınarak korelasyon analizi yapıldı (p değeri $<0,05$ ve $<0,01$). Normal olarak dağıtılmayan verilerle ilişkili sorunlardan kaçınmak için parametrik olmayan korelasyon yöntemi seçilmiştir.

3.5.3 Çok Değişkenli Analiz

Temel bileşen analizi (PCA) ve küme analizini (CA) içeren çok değişkenli analizler, çevre analizine yardımcı olmak ve doğal ve antropojenik girdiler arasında ayırım yapmak için yaygın olarak kullanılmaktadır. (Micó, vd. 2006). Büyük veri kümeleri giderek yaygınlaşmaktadır ve yorumlanması zordur. Temel bileşen analizi (PCA), bu tür veri kümelerinin çok çeşitli bağlamlarda boyutsallığını en aza indirmek, bilgi kaybını en aza indirirken yorumlama kapasitesini arttırmak için kullanılan bir yöntemdir. (Jolliffe ve Cadima, 2016). Kümeleme, istatistiksel veri analizi için çok sayıda alanda kullanılan standart bir yöntemdir. Kümeleme benzer veri kümesini benzerlik veya farklılığa bağlı olarak farklı alt kümelere (kümeler) alt bölümlere ayırma yöntemidir. Geçerli bir kümedeki kalıplar, belirli bir kümedeki kalıptan daha benzerdir (Madhulatha, 2007). Temel bileşen analizi (PCA) ana fikri, veri kümesinde mevcut olan varyasyonun olabildiğince korunurken birbiriyle ilişkili birçok değişkenden oluşan bir veri kümesinin boyutsallığını azaltmaktır. Bu, ilişkisiz olan ve tüm orijinal değişkenlerdeki ilk birkaç değişkeni koruyacak şekilde düzenlenmiş yeni bir değişken grubuna dönüştürülerek başarılabılır. Korelasyon matrisinin

özdeğerleri her ana bileşen için ağırlıklar verir veya orijinal veriler standartlaştırılmışsa, eş-varyans matrisi (Jolliffe, 2002). Farklı değerlerin eşit katkısını garanti etmek için birim normalleştirildi ve veriler standartlaştırıldı. Varyans, verilerin dalgalanmalarını temsil ederken, daha fazla çeşitlendirilmiş veri geçerli olurken, daha az veri 'gürültü'dür (Ve Lored, 2002). Yük faktörü $>0,71$ genellikle olağanüstü olarak kabul edilir ve $<0,32$ çok zayıf olarak kabul edilir. Yükleminin mutlak değeri ne kadar yüksek olursa, bileşen numuneler arasındaki varyansa o kadar fazla katkıda bulunur. Her PC'nin varyansı, bu bileşenin özdeğerine eşittir. Bir 1,0 özdeğer bileşeni, tek bir değişken kadar varyansı açıklar. Özdeğeri sıfır içinde olan bileşenlerin özetleme gücü yoktur, özdeğeri 1,0'dan büyük olan bileşenler orijinal bir parametreden daha fazla özetleme gücü sunar (Jolliffe, 2002). Bireysel bir özdeğer 1,0'ı aştığında, bir bileşenin güvenilirliği negatif olmayacaktır (Kaiser, 1960). Bu araştırma, Kaiser'in standartlarını benimsedi ve özdeğeri $>1,0$ olan değişkenlerden gelen temel faktörleri saklı tuttu. Böylece tüm süreç şu şekilde açıklanabilir: Ağır metallerin prensip Bileşen (PC) skoruna aktarılan tüm bilgileri tek bir sayıya dönüşecektir. Yükleme, her ögenin skora katkısını tanımlar. PC'ler ana değişkenlerin doğrusal bir kombinasyonudur ve ilk PC'deki toplam varyansın en önemli kısmını tanımlamak için tasarlanmıştır (Kamal-Eldin ve Andersson, 1997), bu da ilişkili değişkenlerin aynı PC ve daha az ilişkili değişkenler tarafından açıklandığı anlamına gelir farklı PC tarafından. Küme analizi, sonuçları ve grup değişkenlerini doğrulamak için sıklıkla bir PC ile birleştirilebilir (Facchinelli, vd. 2001). Bu çalışmada kullanılan hiyerarşik küme analizi (CA), her değişkenle ayrı bir kümeyle başlayan ve kümeleri tek bir değişkene kadar birleştiren Ward algoritmik yaklaşımını kullanarak sınıflandırmada yardımcı olmuştur. Değişkenler büyük ölçeklendirme ayrımlarına sahip olduğu için, hiyerarşik küme analiz süreci ile otomatik olarak yapılabilen hesaplamaya yakınlıktan önce standardizasyon gerçekleştirildi. Oluşturulan kümelerin yapışkanlığını belirlemek için, ilişkili bileşenleri kolayca sınıflandırmak amacıyla bir dendrogram geliştirilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 AAS Kirliliği ve Kalite Değerlendirmesi

AAS kullanımında iki tür tehlike vardır: Halk Sağlığı tehlikeleri ve Çevre tehlikeleri. Aşağıda verilen potansiyel tehlikelere kısa bir bakış.

4.1.1 İnsan Sağlığı Riskleri

Atık su sulamanın güvenlik sonuçlarının hem olumlu hem de olumsuz etkileri olabilir. Yararlı etkiler gıda güvenliği ile bağlantılıdır, geliri artırır ve fakir bölgelerde yaşam kalitesini artırır. Atık su birkaç çeşit içerir ve atılan bakterilerin konsantrasyonları popülasyonun hastalık arka plan düzeylerine göre farklılık gösterir. Bu nedenle, arıtılmış atık su ile sulama, tüketim veya patojenik mikroorganizmalara, ağır elementlere, zararlı organik bileşiklere maruz kalma yoluyla sosyal sağlık için bir dizi potansiyel tehlike oluşturmaktadır (WHO, 2006). Son yıllarda yapılan özel kanıtlar, TWW-sulama, gübre ve biyosolid değişikliği nedeniyle tarım arazilerinde antibiyotik ve direnç genlerinin yayılabileceğini göstermiştir. Mahsuller, bitki hücrelerinde biyolojik olarak biriken TWW irrigasyonunun bir sonucu olarak toprak gözenekli su antibiyotiklerini emebilir ve sonunda gıda ağlarına, muhtemelen olumsuz sosyal sağlıklara girebilir (Christou vd. 2017). Tablo 4.2, Misurata-TWW'nin ağır metal (ug/L) bileşimini gösterir. Atık sudaki kimyasallarla ilgili olarak, ağır metaller sağlık için öncelikli konudur. Birçoğunun az miktarda biyolojik faydaları vardır, ancak yüksek maruziyet konsantrasyonlarında tehlikelidir. Enzim yapısı ve diğer proteinlerde hayati bir rol oynayan bazı ağır metaller (Mn, Fe, Cu, Co, Ni ve Zn) eser miktarda yaşam için gereklidir. Diğer ağır metaller (Cd, Sb, Cr, Pb, As, Co, Ag, Se ve Hg) zorunlu olmamakla birlikte, çok sayıda taşınım fizyolojik yapısı ve bunların bulunduğu biyomoleküller için rekabet eden ağır metallerin metabolizmasını kolayca etkiler bağlayıcılarıdır (Farcasanu ve Ruta, 2017). Bununla birlikte, spesifik etki bileşik türüne, konsantrasyonuna ve maruz kalma yolu ve uzunluğuna dayanır. Co, Zn ve Cu Ağır metaller burada dikkate alınmaz, çünkü ürünler insani toksik bir seviyeye ulaşmadan önce müşteriler için tehlikeli ve

mahsullere zehirli olmaları için yeterli miktarda tüketme olasılığı düşüktür (Chang vd. 1995).

Tablo 4.1 Misurata-TWW'nin iyonik kompozisyonu istatistiksel analiz sonuçları

Bileşenler	Birim	Ort.	Max	Min	SS
T °C		20,96	30,75	11,74	6,2
TDS	mg/L	689,85	851,1	512,3	93,02
EC	µS/cm	1297	1576,2	980	147,7
pH	–	7,7	8,14	7,25	0,31
Ca ⁺⁺	mg/L	101,11	125,13	71,32	15,63
Mg ⁺⁺	mg/L	24,95	33,45	12,3	5,95
Na ⁺	mg/L	74,71	97,29	52,54	14,19
K ⁺	mg/L	24,54	40,26	10,91	9,29
NH ₄ ⁺	mg/L	32,45	46,18	19,6	9,07
HCO ₃ ⁻	mg/L	427,02	499,52	230	71,12
CO ₃ ⁼	mg/L	1,6	3,7	0,25	1,29
SO ₄ ⁼	mg/L	104,19	152,15	48,38	30,01
Cl ⁻	mg/L	142,32	183,91	110,5	22,45
NO ₃ ⁻	mg/L	8,73	13,98	2,58	3,95
PO ₄	mg/L	1,12	1,53	0,73	0,27
BOD	mg/L	39,71	53,5	24,48	8,19
COD	mg/L	9,11	12,55	6,02	1,92
SAR	meq/L	1,72	2,08	1,27	0,25
SSP	%	35,34	41,26	29,45	3,85
RSC	meq/L	-0,04	1,14	-1,52	0,96
MAR%	%	28,69	39,1	22,14	4,45
Ca: Mg	%	2,56	3,52	1,56	0,54

Bu nedenle, insan sağlığı tehlikesi ve atık su kirliliğinin değerlendirilmesi için ölçülen parametre verileri (NO₃⁻, PO₄³⁻, BOD, COD, Pb, Cr, Cd) organik kirlilik indeksini (OPI) ve kapsamlı kirlilik indeksini (CPI) değerlendirmeye yarar. . Bu çalışma, halk sağlığı için su kalitesini belirlemek amacıyla Organik Kirlilik Endeksi (OPI) ve Kapsamlı Kirlilik Endeksi (TÜFE) gibi kirlilik endekslerini benimsemiştir. Konsantrasyonlar mg/L olarak gösterilir.

4.1.2 Kapsamlı Kirlilik Endeksi (TÜFE)

TÜFE tarafından önerilen izin verilen sulama seviyeleri için parametrelerin değerlendirilen konsantrasyonu kullanılarak belirlenmiştir (Ayers ve Westcot, 1985; EPA, 2012).

$$TÜFE = 1 / n \sum_{i=1}^n PI \quad (4.1)$$

n = parametre sayısı

$$PI = (\text{bireysel parametrenin konsantrasyonu}) / (\text{izin verilen parametrenin konsantrasyonu}) \quad (4.2)$$

su kalitesi kategorileri şunlardır: temiz: (TÜFE = 0-0,2), alt temizlik: (TÜFE = 0,21-0,4), hafif kirli: (TÜFE = 0,41-1,0), orta derecede kirli: (TÜFE = 1,01-2,0) ve birkaç kirli: (TÜFE => 2,01) (Zhao, vd. 2012).

4.1.3 Organik Kirlilik Endeksi (Opi)

Organik Kirlilik Endeksi, suda yaşayan bir ortamda organik maddeyi değerlendirmek için çözünmüş oksijen, çözünmüş inorganik fosfor, KOİ ve çözünmüş inorganik azotun kapsamlı bir dizinidir.

Tablo 4.2 Misurata TWW ağır metal ($\mu\text{g} / \text{L}$) bileşiminin istatistiksel analiz sonuçları

Bileşenler Fe Pb Cr Cd, Mn, Cu, Zn CO

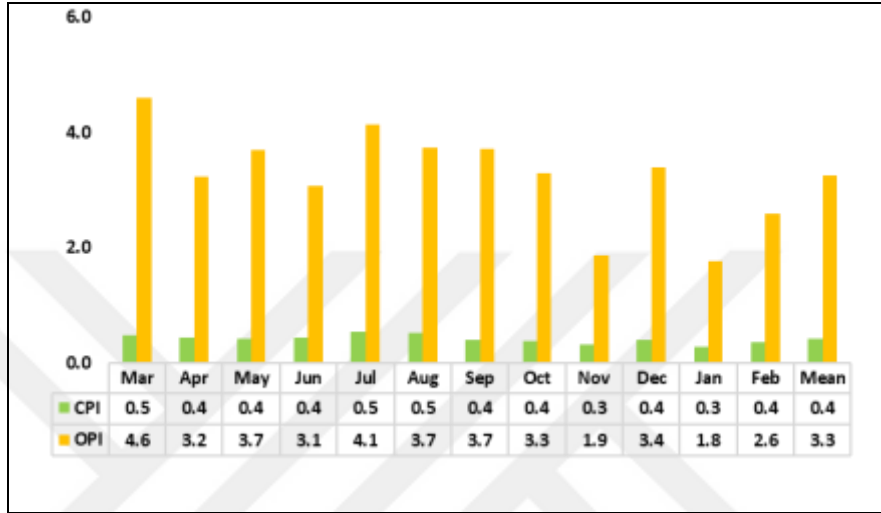
Ortalama 137,37; 15,05; 2,58; 17,41; 63,34; 28,90; 57,80; 47,10

Maksimum 193,66; 20,54; 3,28; 25,25; 97,00; 46,31; 75,19; 66,15

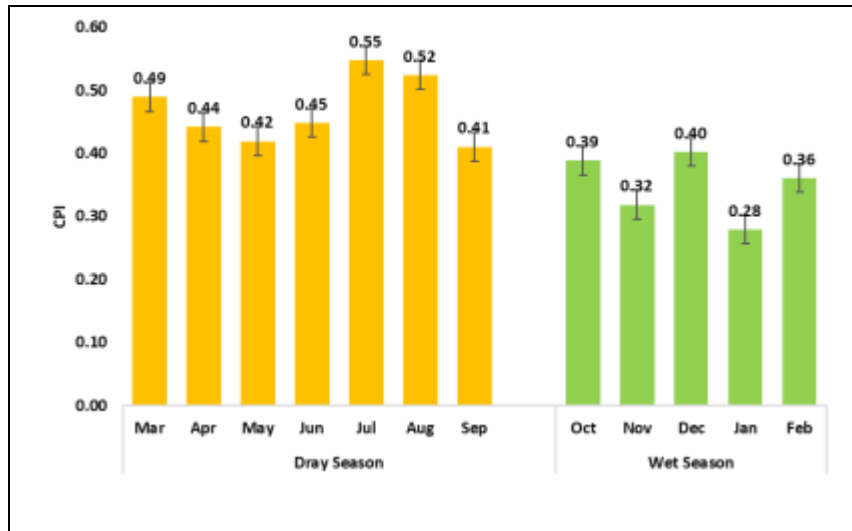
Minimum 88,56; 11,00; 2,00; 11,78; 35,32; 12,30; 34,58; 26,88

SD 29,06; 2,85; 0,50; 4,81; 19,23; 12,02; 11,04; 13,40

Organik kirlenme ve su kalitesi durumunu izleme yararına bağlı olarak, OPI çeşitli su kaynaklarına yayılmıştır (Liu vd. 2011; Chaudhary, vd. 2017). Bu çalışmada OPI, NO₃-, PO₄, BOİ ve KOİ'nin değerlendirilmiş konsantrasyonu kullanılarak önerilen sulama için izin verilen seviyelerini değerlendirmiştir (Ayers ve Westcot, 1985; EPA, 2012).



Şekil 4.1. TWW kalite parametrelerinin TÜFE ve OPI endekslerinin aylık sonuçları



Şekil 4.2. TÜFE kirlilik endeksinin mevsimsel değişimleri

$$OPI = NO_3 / NO_3 + PO_4 / PO_4 + BOD / BOD + (COD) / (COD) \quad (4.3)$$

Su kalitesi kategorileri şunlardır: mükemmel (OPI sıfırdan az), iyi (OPI = 0-1), kontamine: (OPI = 1-2), hafif kirli (OPI = 2-3), orta derecede kirli (OPI = 3-4), çok kirli (OPI = 4-5). Şekil 4.1, Seçilen kalite parametreleri için aylık TÜFE ve OPI sonuçlarını görüntüler. TÜFE değerleri tüm örnekleme aylarında hafifçe kirleten su kalitesi kategorisinde (TÜFE aralığı 0,41-1,0) bulundu. 3 ile 4 aralığında, yani tüm örnekleme aylarında hafif ile orta derecede kirli su kalitesinde bulunan hemen hemen aynı OPI ortalaması. TWW kalitesi yaz mevsiminde çok daha kötü. Kirliliğin kuru mevsimde gerçekleşmesi diğer mevsimlere göre daha olasıdır. Islak ve kurak mevsimde su kalitesi değişikliğini doğrulamak için, mevsimsel olarak hesaplanan TÜFE, Şekil 4.2'de gösterildiği gibi grafiksel olarak çizilir. Şekil 4.2'den itibaren, kurak mevsimde tahmini TÜFE, ıslak mevsimde olduğundan daha yüksektir. Atık su şebekesinin kuru mevsimde daha fazla kirlilik aldığını ve esas olarak yağmur suyundan dolayı daha az seyreltmeye sahip olduğunu gösterir.

4.1.4 Çevresel Risk Değerlendirmesi

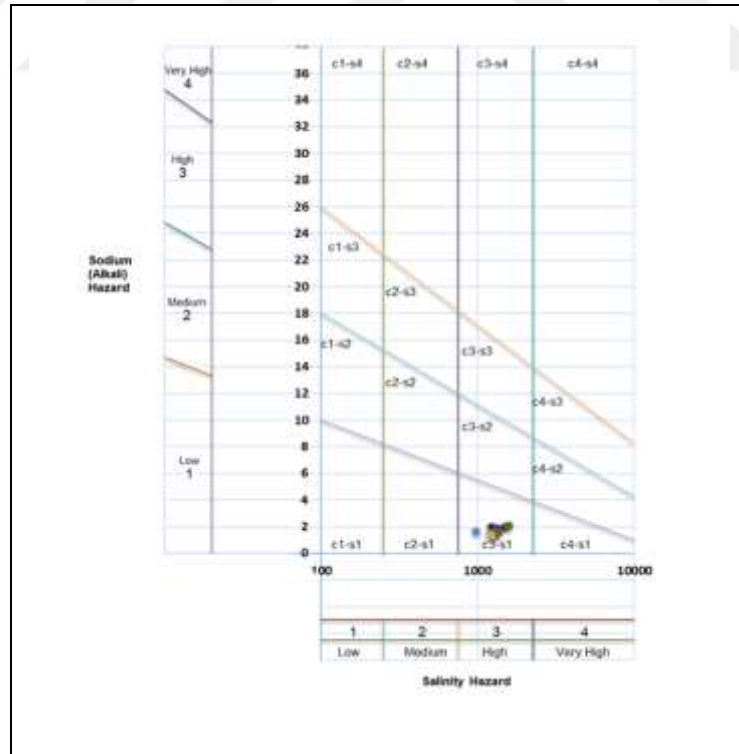
4.1.4.1 Tuzluluk ve alkalilik tehlikeleri

Tablo 4.2 sulama için kullanılan çeşitli TWW parametrelerinin analiz sonuçlarını göstermektedir. Tuzluluk kurak ortamlarda sulanan çiftçiler için sık görülen bir konudur. Bu bağlamda, en önemli hidrokimyasal sınır, ya su toplam çözünmüş katiler ya da elektrik iletkenliği ile ölçülen tuzluluk tehdididir (Rhoades vd. 1992), yüksek tuzlu su sulama suyu bir bitki zehiridir ve tuzluluk riski oluşturur. Tablo 4.2, sulamada kullanılacak atık suyun kalitesini değerlendirmek için kullanılan kriterleri listelemektedir.

Tablo 4.2 Tarımsal sulamada kullanım kısıtlaması derecesi

Kullanımdaki kısıtlama derecesi (Ayers and Westcot, 1985)			
Parametreler	Yok	Hafif	Orta
EC $\mu\text{S}/\text{cm}$	<700	700-3 000	>3 000
TDS mg/L	<450	450-2 000	>2 000

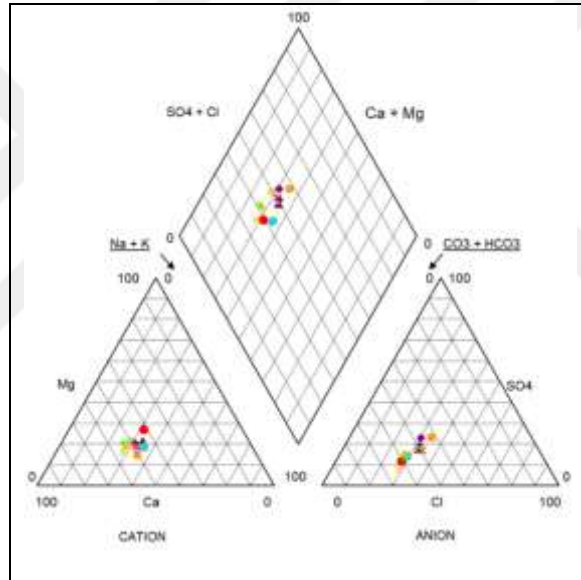
Test örneklerinin EC değerleri 980,00 ile 1 576,21 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (ortalama = 1 297,04 $\mu\text{S}/\text{cm}$), TDS değerleri 512,32 ile 851,00 mg/L (medyan = 689,85mg/L) arasında değişmektedir ve bu atık suyun sulanmasında hafif ile orta bir sınır belirledi. Bulgular ayrıca bu tür suyun özel tuzluluk kontrolü ve tuza toleranslı bitki seçimi ile birlikte sınırlı toprak drenajı ile uygulanabileceğini göstermiştir. Bununla birlikte, EC'nin 3 000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 'den daha yüksek ve TDS 2 000 mg/L'den daha yüksek sulama suları, doğal ve kimyasal toprak özelliklerini (Rhoades vd. 1992) etkiler, bu da toprağın bir bitki olarak uygunluğunu etkileyebilir büyüme ortamı (Ayers ve Westcot, 1985). Tarımsal sulamada kullanılmak üzere spesifik suyun geçerlilik değerlendirmesi tek bir kriter olarak sadece tuz konsantrasyonuna dayanmamalıdır. Bazı durumlarda, olumsuz toprak ve bitki hasarına neden olmadan yüksek bir konsantrasyonda tuz içermesine rağmen, sulama için suyun kullanılması uygun olabilir. Bu bağlamda, Ayers ve Westcot, (1985) ve Hanson, vd. (1993), yüksek sodyum adsorpsiyon oranına sahip suların, bu su yüksek tuzluluk ile ilişkiliyse, toprak geçirgenliğini azaltmadan sulamada kullanılabilir olduklarını göstermiştir.



Şekil 4.3. SSCB şeması ile sulama için TWW uygunluğu.

Sonunda, daha yüksek sodyum adsorpsiyon oranlarının etkileri, daha düşük su tuzluluğu ile artar (Hanson vd. 1993). Sonuç olarak, AT'si ile birlikte değerlendirilen

SAR suları, suyun olası toprak etkisini tahmin etmek için mükemmel bir yol sağlar. (1954) sulama değerlendirmesinin temeli olarak su tuzluluğu ve alkalinite tehlikesinin birleşik etkisini kullanmıştır. Tuzluluk diyagramında çizilen TWW elektriksel iletkenlik EC ve sodyum adsorpsiyon oranı SAR. Şekil 4.3, tüm TWW numunelerinin yüksek tuzluluk sınıfına ve düşük değiştirilebilir sodyum (C3-S1) riskine girdiğini göstermektedir. Yüksek tuzluluk oranına (C3) sahip su, düzenli sulama için uygun değildir. Hassas tuzluluk toleransı mahsulü olan bitkilerde hasar meydana gelebilir. Bununla birlikte, bu suyu mükemmel bir şekilde kullanmak için tuza dayanıklı bitkiler, iyi toprak drenajı, aşırı sulama ve / veya düşük tuzlu suyun düzenli kullanımı gereklidir (USSL, 1954).



Şekil 4.4. Piper'a göre TWW tipi sınıflandırma (1944)

4.1.4.2 Sodyum tehlikesi

Sodyum adsorpsiyon oranı genellikle, sodyumun ciddiyet derecesini ifade etmek için bir standart olarak kullanılır; bu, sulama suyunun topraktaki katyon değişim reaksiyonlarına ne ölçüde eğilimli olduğunu gösterebilir. Yüksek sodyum konsantrasyonuna sahip topraklar, toprak yapısının kalsiyum ve magnezyum konsantrasyonuna göre bozulmasına da duyarlıdır. Toprağın suya ve havaya nüfuz etmesini sınırlar, böylece toprak havalandırmasına zarar verir ve bitki için mevcut suyu azaltır (Arveti, vd. 2011). SAR şu şekilde hesaplanır (USSL, 1954):

$$SAR = Na / \sqrt{[(Ca + Mg) / 2]} ^{0,5} \quad (4.4)$$

TWW numunelerinin SAR değeri, Tablo 4.1'de gösterildiği gibi, ortalama 1,72 ile 1,27 ve 2,08 arasında bulunmuştur. Tüm su numuneleri Tablo 4.4'de gösterildiği gibi su sınıfı “mükemmel” sınıfına girmektedir. SAR-su sulama <10 mükemmel bir kalite olarak kabul edilirken, SAR değerleri 10'un üzerinde, özellikle düşük liçli sular, sodyum duyarlı topraklara ve bitkilere neden olur (USSL, 1954). Çözünür Sodyum Yüzdesi (SSP) aşağıdaki gibi hesaplanmıştır (USSL, 1954):

$$SSP \% = ((Na + K) / (Na + K + Ca + Mg)) \times 100 \quad (4.5)$$

Tablo 4.1'de gösterilen hesaplanan SSP değerleri, %7,17 ile 6,82 arasında değişmekte olup, ortalama %66,23 ile bu tür atık suların sulamada kullanımı konusunda yüksek bir kısıtlama derecesi (>%60) öngörmektedir. Yüzde 60'ın üzerindeki SSP suyu, Mg^{2+} ve Ca^{2+} iyonlarını değiştirerek toprağın fiziksel özelliklerini değiştirecek Na^{+} birikmelerine yol açabilir (USSL, 1954).

Tablo 4.3 Sulamanın uygunluğunu değerlendirmek için su sınıflandırması

Classification pattern	Categories	Ranges
SAR	E	0-10
	G	10-18
	D	18-26
	U	>26
SSP	S	<50
	U	>50
RSC	S	<1,25
	P	1,25-2,5
	U	> 2,5
MH	S	<50
	U	>50
E: Excellent, G: Good, D: Doubtful, U: Unsuitable, S: Suitable, P: Permissible		

E: Mükemmel, G: İyi, D: Şüpheli, U: Uygun Değil, S: Uygun, P: İzin Verilebilir

Toprak komplekslerinde Na^{+} iyonunun Ca^{2+} ve Mg^{2+} ile ikame edilmesi geçirgenliği azaltır ve sonuçta düşük toprak drenajına yol açar (Ayers ve Westcot,

1985; Al-Shammiri, vd. 2005). Alkali suların uzun süreli kullanımı (Alobaidy, vd. 2010). Tuzluluk ve sodyum, bu suyu alan sulu bölgelerde su kalitesinin ana çıkarlarıdır (Ayars ve Tanji, 1999). Düşük yağış ve yüksek buharlaşma alanlarında, tuzlu sodik su ile sulama toprak sodisitesini önemli ölçüde artırabilir.

4.1.4.3 Karbonat ve bikarbonat tehlikesi

Kalıntı sodyum karbonat, sodyum bikarbonatın su kalitesi üzerindeki kritik etkisini belirlemek için hesaplanmıştır (USSL, 1954).

$$RSC = [(CO_3] ^ 2 + [HCO_3] ^ -) - [(Ca] ^ 2 + [Mg] ^ 2) \quad (4.6)$$

TWW numuneleri, ortalama RSC değeri -0,04 meq/L olan sulama amaçları için güvenli kabul edilir (Tablo 4.4). RSC'nin yüksek su içeriği, topraktaki sodyumun adsorpsiyonunu arttırırken, toprak çözeltisindeki aşırı karbonat, karbonat olarak çökmek için Ca^{2+} ve Mg^{2+} 'nin çökmesini arttıracak ve bu da çözeltideki sodyum miktarını arttıracak ve bitki besin alımını etkileyecektir. Yüksek karbonat seviyesiyle ilişkili yüksek pH, bu tür su ile sulama işleminin sodyum karbonat birikimi nedeniyle toprak verimliliğinin bozulmasına neden olur (Eaton, 1950).

4.1.4.4 Magnezyum tehlikesi (MH)

Magnezyum ve kalsiyum genellikle çoğu suda dengesini korur; her ikisi de bitki besin maddelerinin önemli bir bileşenidir ve aynı zamanda toprak parçacıklarının birikmesi ve kırılabilirliği ile de ilişkilidir, bu nedenle kritik bir kalite kriteri olarak kabul edilir. Yüksek konsantrasyonlarda Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonları toprak pH'ını artırabilir ve böylece topraktaki fosforun mevcudiyetini azaltabilir (Al-Shammiri vd. 2005). MH aşağıdaki denklemle hesaplanır (USSL, 1954):

$$MAR = (Mg)/(Ca + Mg) \times 100 \quad (4.7)$$

Hesaplanan MH değerleri ortalama %28,69 ile %22,14 ve %39,10 arasında değişmektedir. MH sınıfı derecesine göre (Tablo 4.4), TWW numuneleri sulama için uygundur. Sonuç, hemen hemen tüm örneklenmiş TWW örneklerinde Ca: Mg molar

oranının (Tablo 4.1) >1 (dağılım 1,56 ile 3,52; ortalama 2,56) olduğunu desteklemektedir. Ca: Mg mol oranı <1 , (Jalali ve Merrikhpour, (2008) ve Joshi, vd. (2009)) su, topraklar tuzlanırken toprak ve bitki üretimini olumsuz etkileyen SAR değerlerini artırdığını göstermiştir. Çevresel risk değerlendirme hesaplamasından elde edilen sonuç genellikle kalsiyum ve magnezyumun TWW ile sulanan toprakta karbonat ve bikarbonat tarafından kalsit ve manyezit olarak çökeltme olasılığının düşük olduğunu ve bu da sodyum riskinin azalmasına ve bölgedeki ilgili sorunlara yol açtığını düşündürmektedir.

4.1.4.5 AAS hidrokimyasal fasiyes

Piper grafiğindeki AAS numuneleri sınıflandırması, AAS numunelerinin çoğunun, elmas şeklindeki alanın kalsiyum karbonat bölgesine düştüğünü ve bu da kalsiyum karbonat su tipinin baskın olduğunu gösterdi (Şekil 4.4). Piper grafiğindeki AAS numuneleri sınıflandırması, AAS numunelerinin çoğunun (yaklaşık %83,3) elmas şeklindeki alanın kalsiyum bikarbonat bölgesine düştüğünü ve kalsiyum bikarbonat su türünün baskın olduğunu gösterdi. Grafikte Ca^{2+} ve Mg^{2+} alkalın toprak yaklaşık %64'ü oluşturan baskın alkalilerken Na^{+} ve K^{+} alkali yaklaşık %35,3'ü gösterdi. HCO_3^{-} artı CO_3^{2-} ile temsil edilen zayıf asitler, sırasıyla yaklaşık %53 ve %47 oranında meydana gelen Cl^{-} artı SO_4^{2-} ile temsil edilen güçlü asitleri aşar. Alkalın toprak (Ca^{2+} ve Mg^{2+}) ve yumuşak asitler (CO_3^{2-} ve HCO_3^{-}), çoğu TWW örneğinin hidrokimyasal özelliklerini tabi tutar. TWW numunelerinin pH değerleri, ortalama 7,70 - 7,25 ile 8 - 14 arasında değişmektedir, bu da TWW'nin hafif alkalın tipinde olduğunu göstermektedir (Tablo 4.1). Sulama amacıyla, tüm TWW numunelerinin pH seviyesi, öngörülen 8,4 sınırından daha düşüktü (Ayers ve Westcot, 1985). 8,5'in üzerindeki yüksek pH seviyeleri sıklıkla yüksek bikarbonat (HCO_3^{-}) ve karbonat (CO_3^{2-}) konsantrasyonlarından kaynaklanmaktadır. Yüksek karbonatlar ve bikarbonatlar magnezyum ve kalsiyum iyonlarını çözünmez hale getirerek sodyumun baskın çözelti iyonu olmasını sağlar (Iqbal, vd. 2012). Daha yüksek pH'lı sulama suyu, bir beslenme dengesini indükleyebilir veya toksik bir iyon tutabilir. Mevcut kalitede yeterli su temini tarımsal sulama için önemli bir husustur. Özetle, değerlendirilen kapsamlı kirlilik endeksi (TÜFE) ve organik kirlilik endeksi (OPI) sonuçları, bu suları hafif kirli (CPI = 0,41 ile 1,0) ve hafif ile orta derecede kirli su kalitesi (OPI =

3 ile 4) olarak sınıflandırmıştır. örnekleme ayları. Eser elementlerin ortalama konsantrasyonları (ug/L): Fe (137,37) > Mn (63,34) > Zn (57,80) > Co (47,10) > Cu (28,90) > Cd (17,41) > Pb (15,05) > Cr (2,58). Bu elementler arasında Cd konsantrasyonu, sulama suyu için arzu edilen 10 ug/L sınırından daha yüksekti. Piper'ın diyagramı, TWW örneklerinin çoğunun (yaklaşık %83,3) kalsiyum bikarbonat su türüne düştüğünü göstermektedir. Grafik, Ca^{2+} ve Mg^{2+} alkanin toprağın yaklaşık %64'ü oluşturan baskın alkaniler olduğunu, Na^{+} artı + alkaninin ise yaklaşık %35,3'ü oluşturduğunu gösterdi. HCO_3^{-} artı CO_3^{2-} ile temsil edilen zayıf asitler, sırasıyla yaklaşık %53 ve %47 oranında meydana gelen Cl artı SO_4^{2-} ile temsil edilen güçlü asitleri aşar. Alkali toprak (Ca^{2+} artı Mg^{2+}) ve yumuşak asitler (HCO_3^{-} artı CO_3^{2-}) çoğu TWW örneğinin hidrokimyasal özelliklerini tabi tutar. Arıtılmış atık su örneklerinin pH, TDS, EC, SAR, SSP, RSC ve MH açısından sulama suyu standartlarına kıyasla izin verilen sınırlar dahilinde olmasına karşın, su tuzluluğu (EC) ve alkaninite tehlikesinin entegre etkisi ABD tuzluluk diyagramında çizilen (SAR), tüm TWW örneklerinin yüksek tuzluluk tehlikesi ve düşük sodyum değişim tehlikesi (C3-S1) seviyesine düştüğünü göstermektedir. Genel olarak, olası toprak kirlenmesini, tuzlanmayı ve / veya sodifikasyonu önlemek için, Misurata'dan arıtılan atık suyun tarımsal sulama şemaları için kullanılması, yönetim, revizyon ve izleme için bir eylem planı gerektirir. Bu tür sular genellikle sulu toprakların kapsamlı bir incelemesini gerektirir.

4.1.4.6 Sınıflandırma, morfoloji ve sulamadan kaynaklı değişimler

Genesis sınıflandırması ve morfolojik özellikleri ile ilgili araştırmalar, uzun vadeli AAS sulama uygulamalarının toprak üzerindeki etkileriyle sınırlıdır. Bu bağlamda, 29 yıllık AAS-irrigasyonunun Misurata yakınlarındaki bir alanda toprak oluşumu sınıflandırması ve morfolojik özellikleri üzerindeki etkisini inceledik. Bu amaçla, uzun süreli AAS-irrigasyonu altında altı toprak pedon, aynı toprak serisinin sulu olmayan toprak referans pedonları ile karşılaştırılmıştır. AAS-sulanan ve kontrol-kuru alanların kapsamlı alan ve pedo-jeokimyasal toprak etüdünün sonuçları genellikle kontrol-kuru alanın pedleri arasında ve AAS-sulanan alanın pedleri arasında yarı tekdüze morfolojik özellikleri vurgulamıştır. Bu tartışma için yoğun AAS-irrigasyonu (P6) altında bir toprak pedonun ve kontrol-kuru alanı (P12) temsil

eden sulama çevresinin dışında bir toprak pedonun genetik ve makro-morfolojik özelliklerini tartışmayı seçtik (Şekil 5.1). İki çalışma alanı aynı pedo-klimatolojik koşullar altında, aynı karma eolian ve loess Materyalleri (Tersiye ve Kuaterner sedimanlar) ve iyi drene edilmiş pozisyonlarda karşılaştırılabilir bir topografik konum ile gelişerek morfolojik özelliklerinin karşılaştırılmasına izin verir. Tablo 4.5, gözlenen toprak profillerinin toplanan makro-morfolojik bilgilerini açıklamaktadır. Bölüm 4, toprak tespiti için kullanılan diğer laboratuvar analizlerini içerir.

4.1.4.7 Toprak morfolojisi

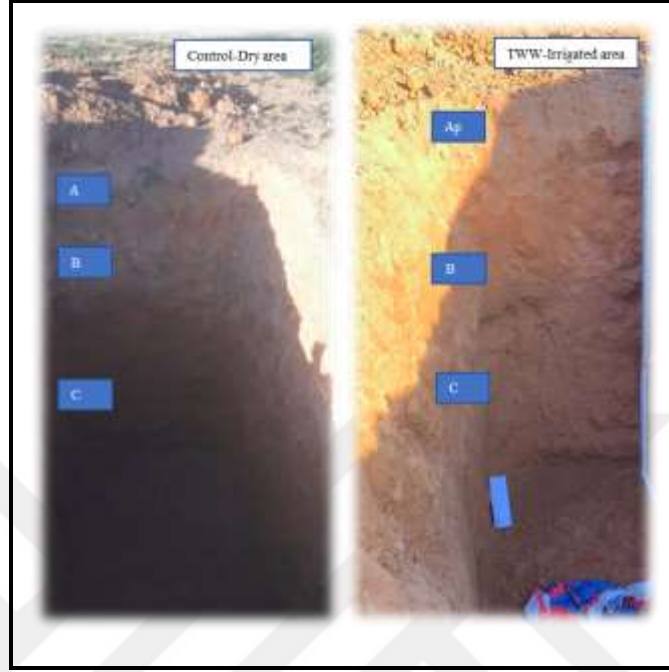
İki çalışma alanı, Tablo 4.5 ve Şekil 5.1'de gösterildiği gibi TWW ile sulanan alan için Ap, B ve C ve kontrol kuru alan için A, B ve C özelliklerine sahiptir. Tüm alan yaklaşık %1 güneyden kuzeye doğru basit bir eğim üzerindedir. Kumlu doku ile karakterize edilen ve dibe doğru kabalaşan TWW sulu ve sulu olmayan pedonların toprak ufukları. Yaklaşık 30 cm ile 40 cm kalınlığında değişen TWW-sulanan pedonların ap-horizonu (pulluk tabakası) ve 10 ile 15 cm arasında sulanmayan pedonların A-horizonu.

B-horizon TWW ile sulanan pedonlarda yaklaşık 70 ile 90 cm arasında ve sulanmayan pedonlarda 50 ile 60 cm arasında değişir.

C-horizonu hem TWW-sulu hem de sulu olmayan pedonlarda 250 cm'nin ötesinde.

İncelenen tüm TWW ile sulanan pedonlar, İM HCl ve CaCO₃ içeriği ile reaksiyonlarıyla belirtildiği gibi, karbonat içeriğinde derinlikte bir artış gösterir (Tablo 4.6). Calcic horizon, ikincil CaCO₃ veya diğer karbonatların önemli miktarda birikimine sahip illuvial bir ufuktur. Kalsik horizonlar ≥ 15 cm kalınlığında, ne doymamış ne de çimentolu, ağırlıkça ≥ 15 %CaCO₃ ve alttaki ufktan ağırlıkça ≥ 5 %CaCO₃ veya hacimce ≥ 5 % ikincil karbonat olmalıdır (Staff, 2014). Birleşik Devletler Toprak Taksonomisi Sistemine göre TWW ile sulanan ve sulanmayan pedonlar Kalsit olarak tanımlanmıştır. Toprağa nüfuz eden yağış hacmi, kalsiyum karbonatın taşıma derecesini ve birikimini belirleyen ana faktördür. Kalsiyum karbonat içeriği, kontrol kuru alanıyla karşılaştırıldığında TWW ile sulanan pedonların derinliğinin

artmasıyla, karbonatın sulama sırasında toprak profilinin üst kısmından hareket edebileceğini gösteren önemli ölçüde artmıştır.



Şekil 4.5 TWW ile sulanan alanın ve kontrol-kuru alanın sunum pedleri

Sonuç olarak, artan derinliğe sahip karbonat içeriğindeki artış iki ana süreçten kaynaklanmaktadır: yüzey ufuklarında birincil karbonat çözünmesi; ve alt toprakta ikincil karbonat oluşumu. Treadwell-Steitz ve McFadden (2000), bitki örtüsü ile suyun mevcudiyetinin, New Mexico topraklarındaki CaCO_3 içeriğini kontrol eden ana süreçler olarak çözünme ve yağış oluşması için uygun bir koşul yarattığını vurgulamıştır. Çarpıcı bir özellik, kumlu ekilebilir topraklar için olağandışı TWW ile sulanan alanın (kroma 5) yüzey (Ap) ve yüzey altı (B) ufuklarında hafif koyu bir renktir. Renk sırasıyla 6YR 4/5 sarımsı kırmızı ve 6YR 5/5 sarımsı kırmızı idi. Bu renk, nemliyen ılımlı yapışkan kıvam ile birlikte, TWW ve toprak organik maddesi (SOM) üzerindeki etkisini gösterir. Toprak kıvamı, toprağın bir dizi su içeriğinde deforme olan kuvvete karşı sunduğu direnci ifade eder. Organik malzemelerin su için yüksek emme kapasitesi ve toprağın bağ dayanımını ve yüzey gerilimi özelliklerini etkileyen toprak mineralleri ile etkileşimleri nedeniyle toprak tutarlılığı SOC'den önemli ölçüde etkilenmektedir (Mosaddeghi, vd. 2000). Sulamayan referansın, üst tabakada ekilmemiş kumlu topraklara (kroma 7 veya 8) tipik bir orta sarı renk (5Y

5/7) ve diğer tabakalarda 7Y 6/8 açık sarı renk vardı. Sarı renk, organik maddenin minimal içeriğini ve demir bileşiklerinin olmadığını gösterir.

Tablo 4.4 Sulu ve kontrol alanlarının tanımı ve morfolojik özellikleri

Sınıflandırma	Aridisoller, Alt sıra: Kalsitler, Büyük Grup: Haplocalcids, Sub-büyük grup: Petronodik Xeric Haplocalcids, Aile: Sandy, siliceous, thermic.
Lokasyon	Misurata şehir merkezinin yaklaşık 13 kilometre güneyinde
Bitki Örtüsü	Doğal bitki örtüsü (Çalılar ve otsu bitkiler)
Arazi durumu	Basit alüvyal düzlük
Eğim	Güneyden Kuzeye %1
İklim	Termik termal rejimi ve xeric nem rejimi ile Libya kıyı şeridinde hüküm süren Akdeniz iklimi.
Ana materyal	Karışık eolian ve loess Malzemeleri (Tersiyer ve Kuaterner sedimanlar). Kuaterner çökeltiler çoğunlukla Tersiyer çökeltiler üzerinde bulunan karbonat aeolian kumundan, kireçtaşı, kumtaşı, marn ve kumdan oluşur.
Drenaj	iyi
Toprak derinliği	çok derin > 150cm
Yeraltı suyu	40-60m
Ufuk / derinlik (cm)	Kontrol kuru alanının morfolojik açıklaması (Pedon No. P12)
A	5Y 5/7 orta sarı, kum, orta granül yapı, köklerle birbirine geçmiş, zayıf humus, bir sonraki katmana kademeli geçiş, zayıf efervesan, nemli Tutarlılık (kırılgan), kuru kıvam (biraz sert), yapışkan olmayan, plastik olmayan.
B	7Y 6/8 açık sarı, kum, daha kompakt, orta ile orta altıgen bloklu yapı, nadiren CaCO ₃ beton ve gastropod ile karbonatik, geçirgen ve nüfuz edilebilir, güçlü efervesan; açık sınır, nemli kıvam (ufalanabilir), kuru kıvam (biraz sert), yapışkan olmayan, plastik olmayan.
C	7Y 6/8 açık sarı, kum, orta ile orta altıgen bloklu yapı, nemli kıvam (ufalanabilir), kuru kıvam (biraz sert), plastik olmayan, yapışkan olmayan, yumuşak CaCO ₃ betonları birikimi ile (çap 0.5 ile 1 cm) kum ile karıştırılır, kuvvetli efervesan, nüfuz edebilir ve geçirgen.
TWW ile sulanan alanın morfolojik açıklaması (Pedon No. P6)	
Ap	6YR 4/5 Kırmızımsı Sarı, kumlu, nemli Tutarlılık orta yapışkan, orta taneli yapı, köklerle birbirine geçmiş, açık sınır, ortak orta kökler; zayıf efervesan; ani sınır, geçirgen ve nüfuz edilebilir,
B	6YR 5/5 Kırmızımsı Sarı, kumlu, orta ile orta altıgen bloklu yapı, az sayıda ince kök; güçlü efervesan; yumuşak CaCO ₃ betonları birikimi (çap 0.5 ile 1 cm), nemli Tutarlılık (çok ufalanabilir), kuru kıvam (yumuşak), hafif Yapışkan ile kademeli sınır, geçirgen ve nüfuz edilebilir.
C	8YR 8/8 Sarımsı Kırmızı, kumlu, geçirgen ve nüfuz edebilir, orta ile orta altıgen bloklu yapı, nemli Tutarlılık (ufalanabilir), kuru kıvam (hafif Sert), yapışkan olmayan, güçlü efervesan, kalsiyum karbonat filemanları, kademeli sınır

Alt toprakların renkleri esas olarak daha yakınlık gösterir, bu da TWW'nin etkisinin uygulama bölgesi olan üst toprak üzerinde daha önemli olduğunu gösterir. TWW ile sulanan alanın ekili tabakasının kalınlığı birçok yerde 30-40 cm'ye ulaşmıştır ve iyi homojenize edilmiş ya da eski pulluk tabakalarının izleriyle (Ap olarak belirtilmiştir) kumlu dokulu bulunmuştur. Bununla birlikte, altta yatan B horizonuna geçiş, tüm durumlarda ani, genellikle 5 mm'den azdı. Solucan görmedik; bununla birlikte,

TWW ile sulanan alanda ve referans toprakta bulunan son faaliyetten dolayı oluşan solucan galerileri. Yapıdaki farklılıklar, sulanan ve sulanmayan alanlar yerine her iki alanın üst ve yüzey altı katmanları arasındadır. Yapı genellikle üst katmanlarda orta derecede zerrecik halindeydi, fakat ara kalsik ufuklarda ve en derin kalkık toprak ufuklarında orta ile orta altıgen bloklu idi. Kıvam genellikle sulanmayan pedonun üst ve yüzeysel katmanlarında nemli ve plastik olmadığına yapışkan değildirken, iki üst katmanda nemli olduğunda ve alt katmanında yapışkan olmayan ve plastik olmayan hafif yapışkan olmuştur. kil ve organik maddenin dağılımını takip eden bir desende TWW ile sulanan pedon. TWW uygulamasının toprak morfolojik özellikleri üzerindeki etkisinin minimal olduğu görülmüştür.

4.1.4.8 Toprak oluşumu ve sınıflandırılması

Toprak taksonomisi, topraklar hakkındaki bilgilerin düzenlenmesi ve iletilmesinde kullanılan standart referanstır. Toprak sınıflandırması şeması, bir alandaki topraklar ile çeşitli arazi türlerindeki topraklar arasındaki ilişkileri anlamak için araçlar sunar. Toprak birimlerini tanımlamak için referans terim olarak kullanılabilir (Staff, 2014). ABD Toprak Taksonomisi Sistemi tarafından incelenen toprağın, toprak nemi ve sıcaklık rejimi, morfolojik özellikleri, kimyasal ve mineralojik bileşimi ve teşhis ufuklarının varlığı veya eksikliğine göre sınıflandırılması. Bu sisteme göre, çalışma alanında bir toprak sırası tanımlanmıştır (Aridisoller). Bu düzen, ABD Toprak Taksonomisi Sisteminde belirtilen kriterlere göre alt sınırlara, büyük gruplara ve alt gruplara ayrılmıştır. Alt grup, aşağıdaki farklılıklar göz önünde bulundurularak bir aileye ayrılır: parçacık boyutu, mineraloji, kalkerli (reaksiyon sınıfları), toprak sıcaklığı, toprak derinliği sınıfları, eğim sınıfları, toprak kıvamı, kaplama (kumlarda) ve çatlak sınıfları. Bu toprak, termik termal rejimi ve xeric nem rejimi ile Libya sahil şeridinde hüküm süren Akdeniz iklimi altında gelişmiştir. Aridisoller alt sınırı çalışma alanında tam olarak tanınmaktadır; Kalsidler alt grubu büyük bir grubu, yani; Haplokalsitler büyük gruplar oluştururlar; Tipik Haplocalcids ve ailesi, yani: Kumlu, silisli, termik. Karbonat birikimi ile karbonat ve toprak minerallerinin eliminasyon-illuviasyonunun çalışma alanındaki ana pedojenik süreçler olduğu sonucuna varilebilir. Kalsik ufuklar esas olarak pedojeniktir çünkü dispersiyonları zemin yüzeyine paraleldir (Khresat, 2001). Kalsik ufukta karbonat birikimleri, tipik

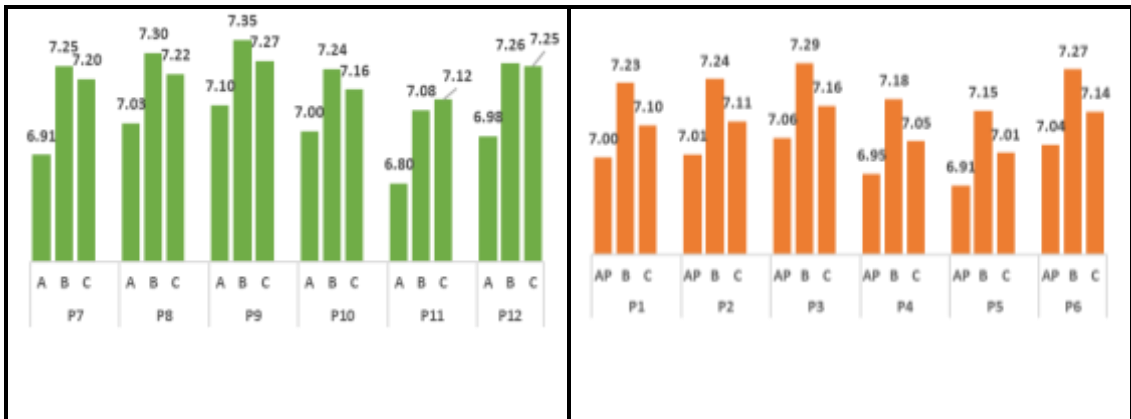
karbonat nodüllerinde az olma eğilimi gösteren yumuşak çimentolu malzemede sürekli kaplamadan farklıdır. Kalsit çökmesinin bir sonucu olarak Margarit, Anorthit, Chabazite ve Tridimit minerallerinin neoformasyonu, bu minerallerin oluşması için ana yollardan biri gibi görünmektedir. Bazıları Chabazite ve Tridymite gibi TWW'den miras alınabilir ve / veya diğer minerallerden dönüştürülebilir Tablo 4.7. Bununla birlikte, neoform mineraller, toprak oluşumunu ve sınıflandırmasını etkilemek için yeterli olmayan küçük bir miktarda meydana gelmiştir. Ayrıca, morfolojik özelliklerde minimal değişiklikler, toprak sınıflandırmasında herhangi bir değişiklik meydana getirmek için yeterli değildi.

4.1.4.9 Sulama kaynaklı fizikokimyasal ve mineralojik değişiklikler

Bu araştırma ile ilgili aşağıdaki araştırma sorusu: geleneksel olmayan suyun (TWW) uzun süreli kullanımı toprak fizikokimyasal ve kil mineralojisini etkiler mi? Bunun için, bu araştırmanın iki amacı vardır: TWW-irrigasyonunun neden olduğu kumlu toprağın bazı kimyasal ve fiziksel özelliklerindeki değişikliklerin değerlendirilmesi ve uzun vadeli TWW-irrigasyonuna toprak mineralojisi cevabının değerlendirilmesi.

4.1.5 Toprak Asitliği

Toprak pH'ı önemli bir parametredir, çünkü besin yüküne müdahale edebilir, mahsullerde kullanılabilirliklerini artırabilir veya azaltabilir. Ek 1, Şekil 4.6 ve Şekil 4.7 farklı ufukların pH ve EC değerlerini göstermektedir.

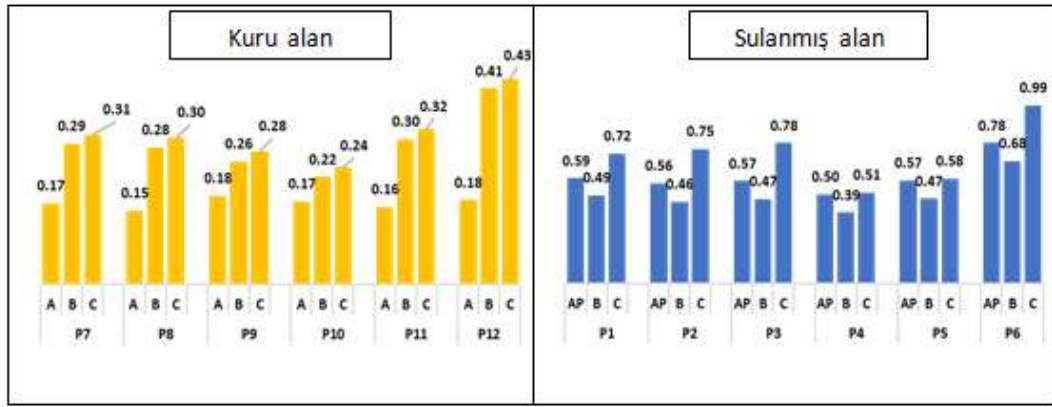


Şekil 4.6. Kontrol-kuru ve TWW-sulu pedlerin pH'ı.

Bu çalışmada sulanan ve sulanmayan pedonların toprak su ekstraktlarında bildirilen pH'ın hafif alkalın olduğu bulunmuştur. Ortalama pH değeri, sulama başlamadan önce yüzey ufkunda (Ap) istatistiksel olarak oldukça yüksek ve yeraltı ufuklarında (B ve C) toprağinkinden oldukça düşüktü. Muhtemelen katyonlar ve HCO_3^- arasında anyonlar arasındaki Na^+ 'nın üstünlüğü nedeniyle. (Heluf, 1995) HCO_3^- ve değıştirilebilir bazların konsantrasyonlarının topraklardaki pH değışkenliğı kaynakları olduğunu doğruladı. Hafif alkalın değeri muhtemelen bu tür Libya topraklarının kireçli ve yoğun amonyaklaşması üzerindeki tamponlama kapasitesinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca, pH'da küçük bir azalma, organik mineralizasyon sırasında değıştirilebilir katyonların salınmasından (Woomer, vd. 1994) ve amonyumun nitrifikasyonundan (Vazquez-Montiel, vd. 1996; Mohammad ve Mazahreh, 2003). Toprakların pH'ının belirlenmesinde ana malzeme, yağış ve bitki örtüsü türü gibi faktörler baskındır. Bununla birlikte, ekim altında, bitki köklerinden gelen organik asitler, asit oluşturan gübrelerin tekrar kullanımı, bitkinin çıkarılması ve kalsiyum ve magnezyumun hidrojen ile değıştirilmesi sonuçta üst toprağın pH'ını düşürür (Olorunfemi, vd. 2018). PH değeri toprak ufukları boyunca ve sulanmayan alanın farklı bölgelerindeki benzerliğı, bu kurak ve yarı kurak bölgelerde sınırlı sızıntı ve yavaş ayrışma ve toprak gelişimi oranlarını göstermektedir. Şekil 4.6. Karşılaştırıldığında (Xu, vd. 2010; Belaid, vd. 2012; Urbano, vd. 2015), arıtılmış atık su ile sulama nedeniyle toprak pH'ında önemli bir değışiklik olmadığını gösterdi. TWW ile sulamanın kaba kumlu toprakta tatlı su ile sulama ile karşılaştırıldığında pH'ı yükselttiğini bildiren (Mancino ve Pepper, 1992; Tarchouna vd. 2010) tarafından olumsuz sonuçlar bildirilmiştir. Başka bir taraftan (Leuther, vd. 2019), tatlı su sulama altındaki kumlu toprağın toprak pH'ının, işlenmemiş toprağı göre biraz azaldığını, ancak TWW sulama altında toprağın önemli ölçüde asitleştirildiğini belirtti. Toprak pH'ındaki uzun süreli değışiklikler çoğunlukla katyonların yer değıştirmesi veya topraklara zayıf organik asitler eklenmesi (Rosabal vd. 2007) veya temel katyonların aşırı liçlenmesi (Rattan, vd. 2005).

4.1.6 Toprak Tuzluluğu ve Sodisite

Toprağın elektrik iletkenliği doğrudan toprağın tuz konsantrasyonu ile ilişkilidir ve sulama suyu toprak tuzunun birincil kaynağıdır (Shalhevet, 1994). İki alanın farklı toprak ufukları için elektriksel iletkenlikle ölçüldüğü gibi doymuş ekstraktın tuzluluğu, Ek 1 ve Şekil 4.7'de verilmektedir. Bu çalışmada TWW ile sulanan alanda sulanmayan alan üzerinde EC'de önemli bir artış olmuştur. En yüksek EC, TWW ile sulanan alanda sırasıyla 0,51 ile 0,99; 0,50 ile 0,78 ve 0,39 ile 0,68 ds/m arasında değişen B-horizonu ve ardından Ap (pulluk tabakası) horizonunda elde edilmiştir. Devam eden uzun süreli TWW sulama, toprağın aşırı tuzlanmasına neden olabilir. Melgar vd. (2009), yağış 250 mm'den az olduğunda, toprak tuzlanması riski yüksektir. Bununla birlikte, EC değerleri 29 yıllık TWW sulamadan sonra 4 000 $\mu\text{s}/\text{cm}$ (USSSL, 1954) tuzluluk eşiğinin çok altında kalmıştır. İncelenen toprak, TWW kullanarak 29 yıllık sulamadan sonra toprağa zararlı ve ekinlere zehirli olduğunu kanıtlamak için yeterli miktarda tuz sağlamak imkansızdır.

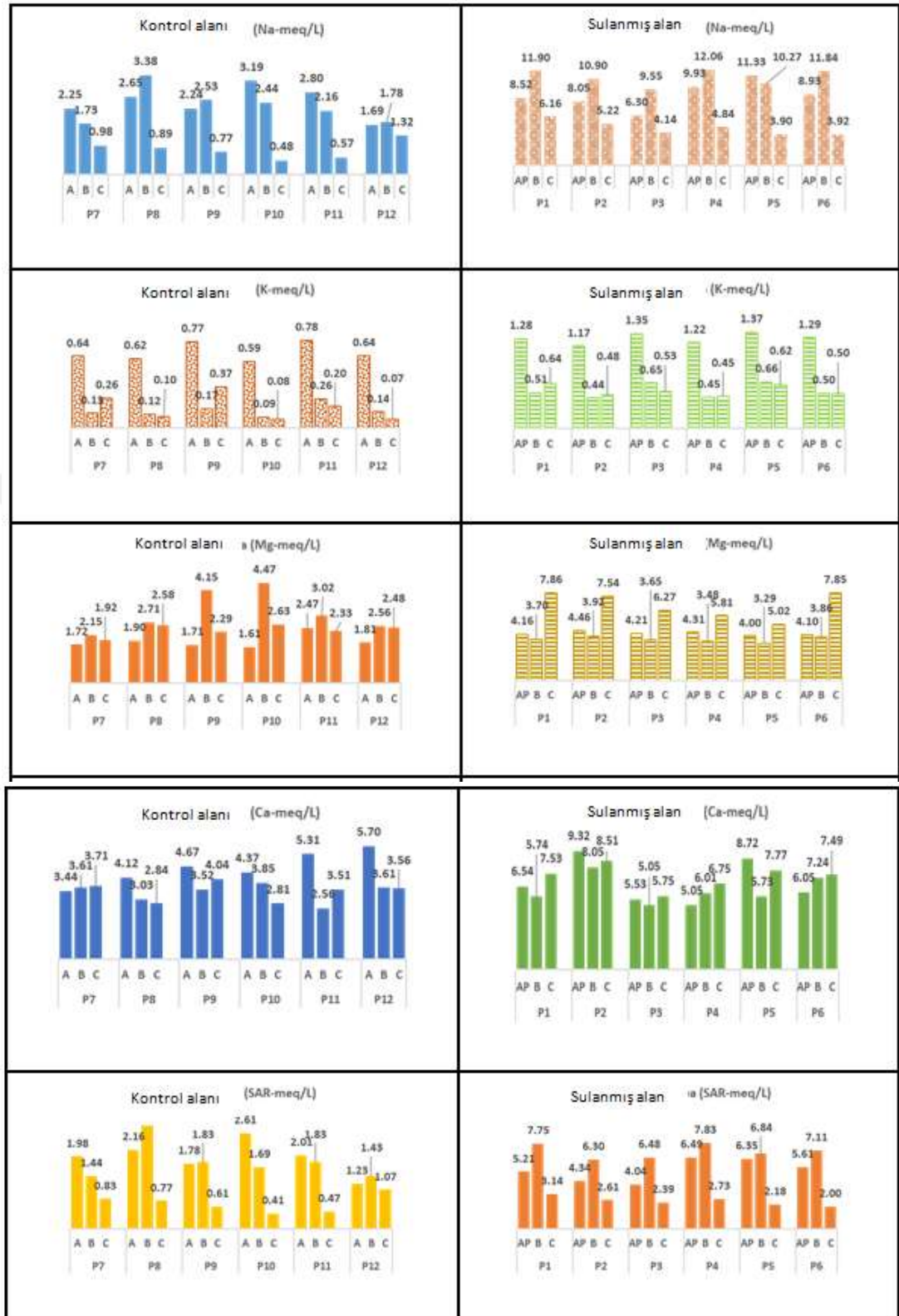


Şekil 4.7 Kontrol kuru ve TWW ile sulanan pedlerin EC'si.

Büyük olasılıkla, sulama mevsimleri boyunca örnekleme derinliğinin ötesine bir demet tuz dökmeyi mümkün kılan toprağın kaba dokusu ve derinlemesine toprak profili (>2,5 metre). EC değerlerinin belirli bir derinlik örüntüsü içinde dağılımını önleyen bir süreç koleksiyonu, tuzların yağış ve sulama suyu ile alt ufuklara taşınması, ancak daha sonra kuruma ile, çözünür tuzların bir kısmı yüzeye geri taşınmasıdır. Buharlaştırma nedeniyle su hareketi (kılcal hareket) üst iki ufuk arasında olabilir. A-horizonundan tükenen su B-horizonundan çekilecektir. Bu, çözünür tuzların B'den A ufkuna eşzamanlı olarak taşınmasıyla sonuçlanır. Özellikle sorgum

mahsulü hasatından sonra Temmuz ayında toprak örneklemesinin yıl boyunca en yüksek sıcaklıkların yapıldığı yılın zamanını dikkate alırsak. Toprağın dokusu, sulanan yetiştiriciliğin tüm konularında önemlidir ve toprak dokusunun tuzluluk ve sodisite etkileri üzerindeki rolü bir istisna değildir. Sulamayan pedonların ufukları arasındaki elektriksel iletkenlik değerleri ve dağılım örüntüsü çok az liç, elüvasyon ve illuviasyonun meydana geldiğini gösterir. Toprağın dokusu, toprak suyunun hareketini, su tutma kapasitesi toprak hidrolik özelliklerini ve toprak parçacıklarının kimyasal iyonları adsorbe etme veya desorbe etme yeteneğini etkiler (Wosten, vd. 2001; Weiping Chen, vd. 2013). Sonuç olarak, standart sulama uygulamaları altında, incelenen toprak gibi düşük CEC kumlu dokulu topraklar, çözünmüş tuzları kök bölgesi boyunca doğal olarak yıkayabilir ve daha yüksek tuzluluk sulama suyuna dayanabilir. Farklı olarak, kuraklık ve yarı-kurak bölgelerde buharlaşma oranı olarak büyük sorun daha yüksek olur ve biriken tuz, yağıştan dolayı toprak profilinden düzenli olarak ortaya çıkmaz (Kadir ve Schubert , 2002; Hamilton vd. 2005; Muyen vd. 2011). Mevcut durumda, mahsuller sadece az miktarda tuzu uzaklaştırdığı için (Nakayama ve Bucks, 1986), çözünmüş tuzların ve toprak profillerindeki değiştirilmiş katyonların düzensiz dikey dağılımı, doğrudan su hareketleriyle doğrudan bağlantılı olabilir. sulama, yağış ve buharlaşma sıklığı ile yönetilir. Mahsul mevsimi boyunca sulama oranı (700 mm/yıl) ve 246,9 mm/yıl yağış oranı (Şekil 3.2) ile birlikte, daha derin katmanlardan tuzun yükselmesini önlemek için yeterince düzenli görünmemektedir. Böylece, genel eğilim beklenmedik değildi. Potasyum hariç tüm çözünür katyonların konsantrasyonu hem sulanan hem de sulanmayan alanlarda toprak birikimi derinliği ile birlikte EC tahsisi eğilimini takip eder (Ek 1 ve Şekil 4.8). TWW-irrigasyonu ile katyon konsantrasyonu eğilimleri belirgin bir değişikliğe uğramıştır. Sodyum, TWW ile sulanan alanın üç ufukunda en bol katyonunu koruduktan sonra en az miktarda bulunan katyon Ca^{2+} , Mg^{2+} ve K^{+} olmuştur. Na, A-ufuklarında yaklaşık 6,50 kat ile oldukça önemli ölçüde artmış, B'de 0,98 kat azalmış ve sulanmayan eşdeğerlerin üzerinde sulanan alanın C ufuklarında 1,49 kat artmıştır. Böyle yüksek bir sodyum seviyesinin kaynağı, sulamada kullanılan TWW'den fazla Ca^{2+} ile yer değiştirmesine atfedilebilir (Tablo 4.1) ve Na-plajiyoklaz feldspatın (albit) ayrışması (Tablo 4.8). Profil içinde Na, Ca^{2+} ve Mg^{2+} baz katyonlarının konsantrasyonu yüzeyde (Ap) ve (C) maksimuma çıkar. Sadece K^{+} , derinlikle azaldıktan sonra A-horizon yüzeyinde belirgin bir şekilde

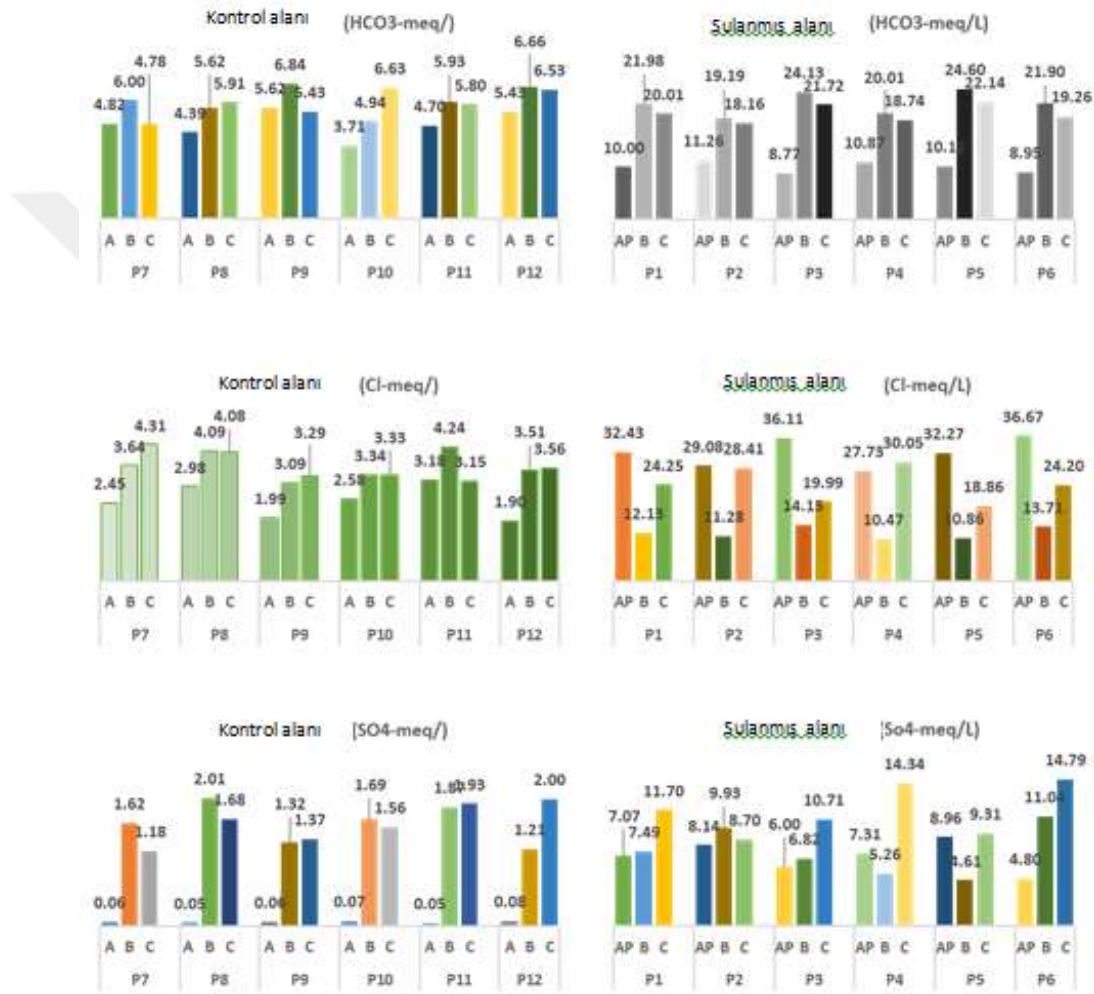
konsantre edildi. Diğer katyonlar, özellikle Ca^{2+} , Mg^{2+} ve Na^{+} , ortada yüzey ve yüzey altı ufuklarından daha düşüktü. EC değerleri gibi, neredeyse tüm çözünür katyonlar ve anyonlar yüzey A ve C ufuklarında maksimize edilmiştir. Ancak, TWW uygulaması baz katyonlarının içeriğini ve profil içindeki dağılımını etkilemiştir. TWW-irrigasyonu altında çözünür baz katyonlarının konsantrasyonu, TWW-irrigasyonu ile eklenen katyonun nispi miktarlarını yansıtır. Çözünür Mg^{2+} , tüm sulu pedlerde kontrol ile karşılaştırıldığında daha yüksekti, ancak tüm değerler genellikle düşüktür. Toprakta evrensel bir dağılım şekli ve magnezyum konsantrasyonu yoktu, genellikle C-horizonunda maksimuma çıkarıldı. K^{+} , analiz edilen elementlerin en düşük konsantrasyonuna sahipti. Toprak K^{+} konsantrasyonları, çeşitli TWW ile sulanan pedonlar içinde kontrolden çok daha yüksekti. Sonuçlar ayrıca çözünür K^{+} 'nın birinci tabakada (Ap) daha yüksek olduğunu ve B ve C tabakası arasında anlamlı bir fark olmadığını gösterdi. Sulanan ve sulanmayan bölgelerdeki baskın tuz türleri karşılaştırılabilirdi çünkü tuz oluşumunda rol oynayan iyonların (katyonlar ve anyonlar) konsantrasyonu her toprakta benzerdi. Sulanan ve sulanmayan bölgelerdeki baskın tuz türleri karşılaştırılamazdı çünkü tuz oluşumunda rol oynayan iyonların (katyonlar ve anyonlar) konsantrasyonu benzer değildi. Sulanan alandan topraktaki baskın anyonlar Cl^{-} ardından HCO_3^{-} ve SO_4^{2-} iken, sulanmayan alanlardan topraktaki baskın anyonlar HCO_3^{-} ve ardından azalan sırada Cl^{-} ve SO_4^{2-} olmuştur (Ek 1 ve Şekil 4.9). Böylece, sulanan ve kalsiyum bikarbonatta (CaHCO_3) en az beklenen tuz tipi potasyum sülfat (K_2SO_4) ile daha fazla sodyum klorür (NaCl) tuz konsantrasyonu olduğunu önermek mümkün olmuştur. Sulanan alanda tuz içeren na baskınlığı, sulama suyunda nispeten yüksek Na^{+} , Ca^{2+} ve HCO_3^{-} iyon konsantrasyonuna bağlı olabilir ve HCO_3^{-} -iyonlarının konsantrasyonu, Na^{2+} ve Mg^{2+} 'nin Na^{+} baskınlığını kolaylaştırmak için çökmesine neden olacak kadar yüksekti. Kıyı alanı topraklarındaki SAR değerlerinin bilinmesi tarımsal faaliyetler için önemli bir konudur. Elementlerin belirli hassasiyet eşiklerini aştığı durumlarda, bitkiler için besinsel dengesizlikler olmak üzere toprak sodifikasyon riskini ifade eder (Naidu ve Rengasamy, 1993).



Şekil 4.8 TWW-sulu ve kontrol-kuru alan pedonlarında katyon dağılımı

Toprak sodifikasyonu topraklarda da yapı kaybına neden olabilir (Rahimi vd. 2000). Sodyum absorpsiyon oranları (SAR), toprak profilinde bulunan nispi miktarlarda

çözünür Na^+ , Ca^{2+} ve Mg^{2+} ile doğrudan ilişkilidir. SAR değerleri, tüm TWW ile sulanan pedonlarda kontrole kıyasla önemli ölçüde daha yüksektir. TWW ile sulanan münferit pedler B-horizonundaki en yüksek SAR değerlerini (ortalama değer = 7,05meq / L), ardından Ap-horizonunu (ortalama değer = 5,34meq / L) ve C-horizonundaki (ortalama değer = 2,51meq / L). Derinlikteki SAR dağılımı, topraktaki çözünür Na^+ , Ca^{2+} ve Mg^{2+} 'nın nispi konsantrasyonunu yansıtmıştır.



Şekil 4.9 TWW-sulu ve kontrol-kuru pedonlarda anyon dağılımı

Su toprağa yüzeyden eklendikçe, sodyumun Ap-horizonta diğer katyonların yerini aldığı için daha yüksek olması bekleniyordu. Bununla birlikte, SAR dağılım şekli, Ap-horizon'un SAR'sının sulama suyuna ulaşana kadar artması nedeniyle olabilir. Daha fazla su ilevesi ile B-ufkunun SAR'ı A-ufkununkine artacak ve aynı zamanda alt ufukların SAR'ı da artacaktır. Toprağın SAR değeri sulama suyunun SAR değerine eşit olduğunda dengeye ulaşılabilir. Bununla birlikte, sulama suyu

bikarbonatlarda yüksek olduğunda, CaCO_3 'ün çökmesi, sulama suyundan daha yüksek bir toprak SAR değeri ile sonuçlanabilir. Ayrıca, atık suda bulunan organik madde, çözünür Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonları ile karmaşık bir fraksiyon oluşturma eğilimindedir, bu nedenle suyun etkili SAR değerinde ve daha sonra toprak çözeltisinin SAR'sında bir artışa neden olur. ABD Tuzluluk Laboratuvarı Personeli (USSL, 1954) tarafından belirlenen sınıra göre, doyma ekstraktının (EC) 25 °C'de elektriksel iletkenliği $> 4 \text{ dS/m}$ ise, toprak tuzludur. $\text{ESP} > 15$ (veya $\text{SAR} > 13$) ise, toprak sodiktir. Böylece, topraklar EC ve ESP (veya SAR) bazında dört kategoriye ayrılabilir. Bununla birlikte, bu topraklar toprak sınıfı dereceli tuzlu olmayan sodik olmayan topraklar ($\text{pH} < 8,5$; $\text{SAR} < 13$ ve $\text{EC} < 4 \text{ dS/m}$) içine düşer. SAR değerleri sodisite ve tuzluluk eşiğinin altında kaldı ve 29 yıllık TWW sulamadan sonra, belki de kaba dokularının bir sonucu olarak ciddi problemleri olmadı.

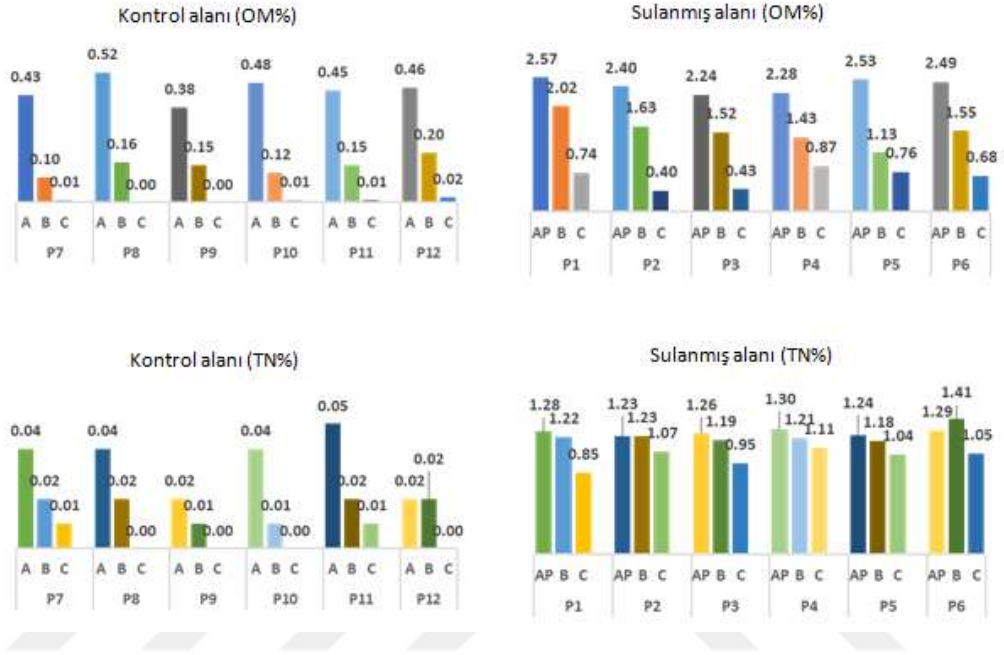
Tablo 4.5 Tuz ve sodik toprak kategorileri

Toprak kategorisi	EC, dS m ⁻¹	ESP	isim
Sodik olmayan tuzlu	> 4	< 15	Tuzlu toprak
Tuzlu sodik	> 4	> 15	tuzlu-sodik toprak
Tuzlu olmayan sodik	< 4	> 15	Sodik toprak
Salin olmayan-sodik olmayan	< 4	< 15	Normal toprak

4.1.7 Toprak Organik Maddesi (OM) ve Toplam Azot (TN)

Toprak OM toprakta meydana gelen süreçleri ve birçok toprak özelliğini etkiler (Cercioglu, vd. 2014; Gülser ve Candemir, 2014a). Ek 1 ve Şekil 4.10'da gösterildiği gibi, OM ve TN içeriği, sulanmayan alanın (A) yüzey tabakasındaki (A) %0,32 ile %0,52 OM ve %0,02 ile %0,05 TN arasında çok düşüktü. Webster, 2007). 29 yıllık TWW sulamadan sonra OM ve TN içeriği, OM için %2,24 ile 2,57 ve yüzey tabakasındaki TN için %1,23 ile %1,3 ve orta tabaka için %1,13 ile %2,02 arasında ılımlı hale geldi. OM ve TN değerleri alt tabaka B'de %1,18 ile %1,41'dir. OM ve TN değerleri her iki alanda yüzeyden yüzey altı katmanlara düşmüştür. Bunun nedeni, artan toprak derinliği ile kök biyokütlesinin azalmasından kaynaklanıyor olabilir. Hasattan sonra kök biyokütleden toprak yüzeyine uygulanan önemli miktarda organik malzeme, mineralizasyon işlemi tamamlanana kadar toprağın üst yüzeyinde kalır. İki üst yüzey tabakasındaki sulanan alanın nispeten daha yüksek

olan OM'si, sulanan alandaki ekili mahsullerin kalıntı etkilerine bağlanabilirken, kontrol-kuru alanda neredeyse hiç bitki örtüsü yoktur. Assefa (2016) sulanan alanlarda yüksek OM'nin hasattan sonra bitki kalıntılarının bir sonucu olabileceğini belirtmiştir.



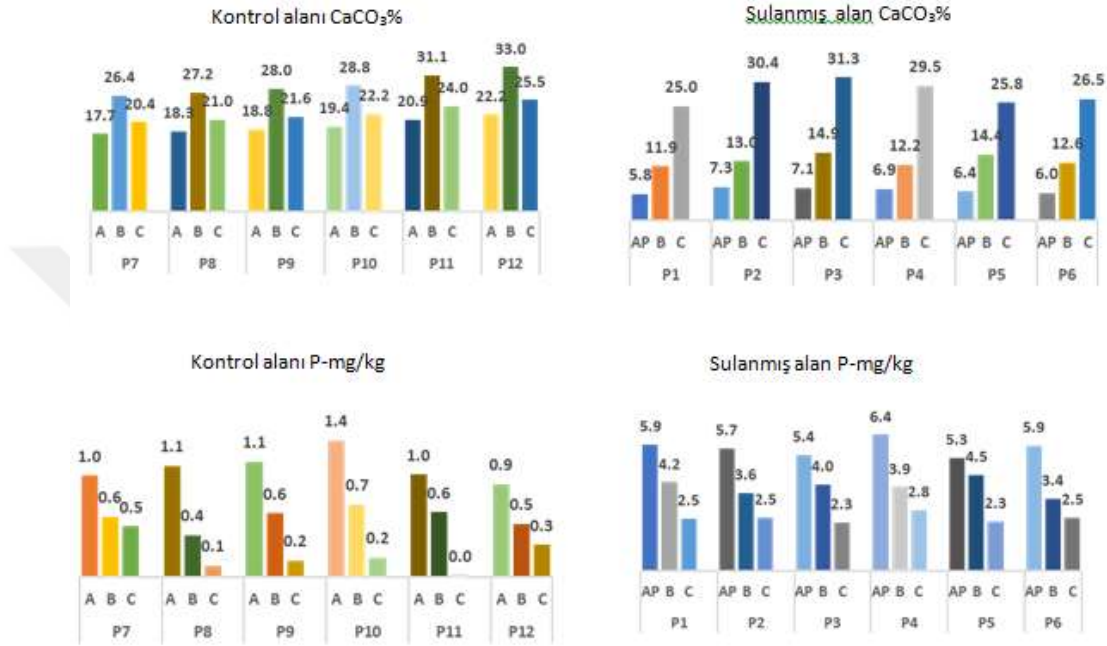
Şekil 4.10. TWW-sulu ve kontrol-kuru pedonlarda %OM ve %TN dağılımı.

Genel olarak, çalışma alanlarının toprağındaki düşük toprak OM içeriğı, hızlı mineralizasyon seviyelerini yükselten daha sıcak iklim ile ilgili olabilir. TN içeriğinin değeri, hem sulanan hem de sulanmayan topraklarda toprak OM içeriğı ile benzer eğilimler göstermiştir, yani her iki alanda yüzeyden yüzey altı katmanlara düşmüştür. Çalışma alanı kurak olduğundan, nedeni düşük OM içeriğinin varlığından kaynaklanıyor olabilir. Bu sonuçlar (Singh, vd. 2009; Al Omron, vd. 2012; Mojiri, vd. 2013; Valipour ve Singh, 2016; Biswas ve Mojid, 2018) atık su ile sulanan topraktaki toplam organik karbon içeriğinde ve toplam azotta bir artış rapor etmiştir.

4.1.8 Kullanılabilir-P ve CaCO₃ İçerikleri

Fosfor (P), sağlıklı büyüme ve gelişme için bitkilerin ihtiyaç duyduğu hayati bir besindir. Kalsiyum fosfat mineralleri gibi alkali ve kalkerli topraklarda düşük çözünür minerallerin varlığı, bitki tarafından emilebilir bir form olarak fosforun

mevcudiyetini azaltır. P gübresi kireçli topraklara uygulandığında, çözünürlüklerini ve nihayetinde bitkilere ulaşılabilirliğini yavaş yavaş azaltan bir dizi sabitleme reaksiyonu vardır. Fosforun sabitlenmesi, kil ve kireç yüzeylerinde yüzey adsorpsiyonunun ve farklı kalsiyum fosfat minerallerinin birikmesinin bir sonucudur (Hopkins ve Ellsworth, 2005).



Şekil 4.11 TWW-sulu ve kontrol-kuru pedonlarda -P ve CaCO_3 dağılımı

TWW ile sulanan alanda P'deki bir iyileşme (Ek 1 ve Şekil 4.11), bulunan saha deneylerinde daha önce yapılan araştırmalarda olduğu gibi P içeriği ve organik madde adsorpsiyonu nedeniyle TWW'nin belirli bir döllenme etkisini göstermektedir (Emongor ve Ramolemana, 2004; Heidarpour, vd. 2007). Ayrıca, yavaş salınan ve katyon kompleksleştirici özel fosforlu gübre malzemelerinin kullanımının kalkerli toprak verimini etkili bir şekilde geliştirdiğini kanıtlamıştır (Hopkins ve Ellsworth, 2005). TWW bir fosfor kaynağı olabilir ve bazı araştırmacılar mevcut fosforun kompost veya kompostlanmamış organik değişiklikler ekleyerek artma eğiliminde olduğunu belirtmiştir (López-Piñero, vd. 2008). TWW ile organik madde ilevesinin P'yi çözünmezden koruyabildiğini gösteren yüzey ufuklarında daha anlamlıydı. Konsantrasyon genişletilmiş toprak derinliğine sahip her iki alanda da azalmıştır, bu da muhtemelen toprağın üst katmanlarındaki nispeten yüksek OM içeriğinden dolayı P salınımı ile sonuçlanabilir. Calcic horizon, ikincil CaCO_3 veya diğer karbonatların önemli bir birikimine sahip illuvial bir ufuktur. Kalsik horizonlar altta kalan ufka

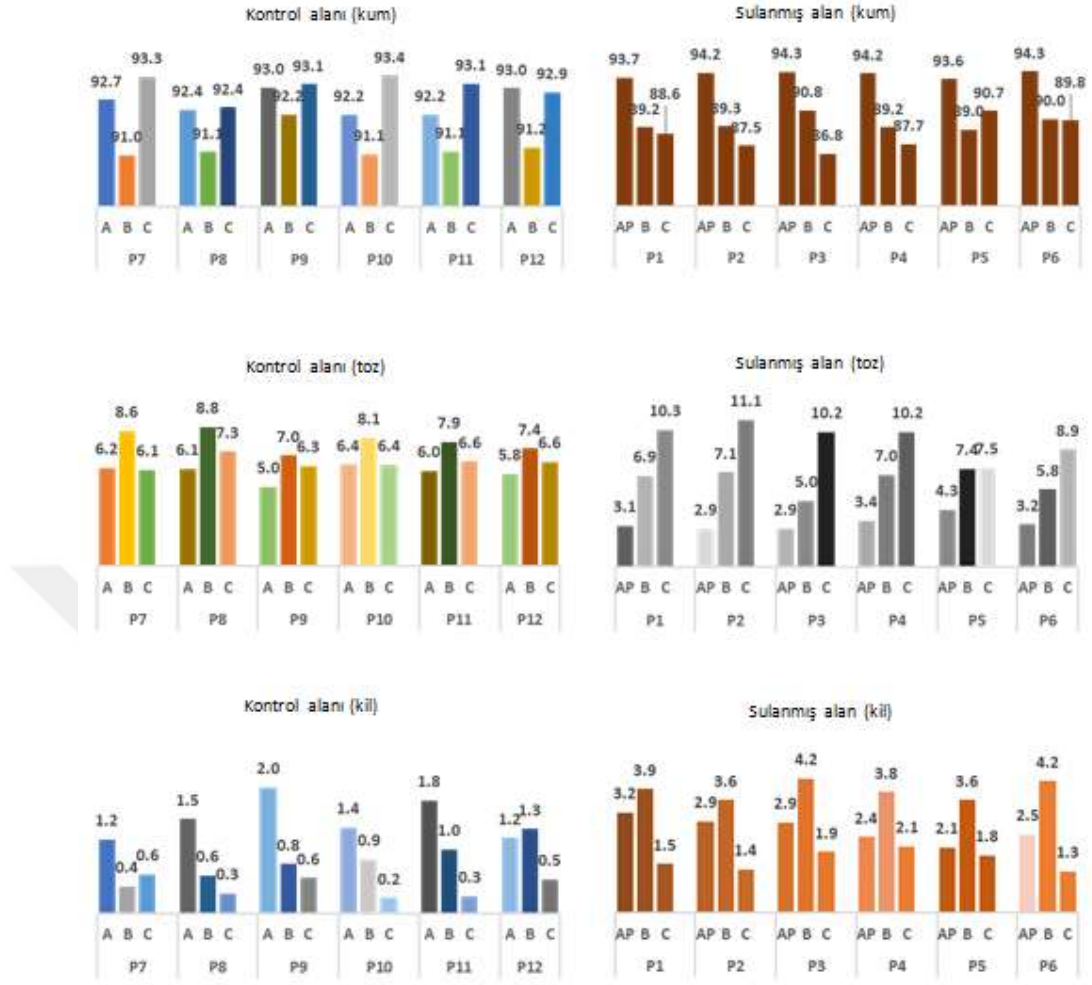
göre > 15 cm kalınlığında, ne doymamış ne de çimentolu, ağırlıkça > %15 CaCO_3 ve hacimce > %5 CaCO_3 veya hacimce > %5 ikincil karbonat olmalıdır (Staff, 2014). Literatürde kalsit birikimlerinin kökeniyle ilgili çeşitli öneriler vardır (yerinde veya kalıtsal olarak üretilmiş olsun). Her ne kadar pedojenik kalsiyum karbonat kolayca çözünür olsa da, toprak profili derinliği esas olarak yağışa bağlıdır. (Jenny ve Leonard, 1933) yıllık ortalama yağış ve karbonat ufkunun tepesine kadar olan derinliği değişken olarak kullanmıştır. (Khormali ve Abtahi, 2003) kurak ve yarı kurak toprakların en önemli özelliklerinin, ana karbonat malzemedен türetilen illuvial toprakların dibinde oluşan zenginleştirilmiş karbonat tabakası olduğunu vurgulamıştır. Kalsiyum karbonat içeriği artan derinlikte belirgin bir artış gösterir (Tablo 4.18 ve Şekil 4.20), karbonatların ıslak dönemlerde toprak profilinin üst ufuklarından aktarıldığını gösterir. Saha gözlemine ek olarak, CaCO_3 verilerinin incelenmesi, incelenen tüm toprakların kireçli olduğunu ortaya çıkarır. Bununla birlikte, her topraktaki karbonatın büyüklüğü belirgin şekilde farklıydı. Toprak profili içindeki dağılım paterni de genel olarak benzer bir eğilim izlemiş gibi görünmektedir. Sulanan pedlerde C-ufuklarında derinlikle arttı ve maksimuma ulaştı. Veriler, sulanan pedonlar ve bunların sulanmayan eşdeğerleri arasındaki karbonat içeriğinde bazı farklılıklar olduğunu göstermektedir. TWW ile sulanan toprağın yüzey tabakası, sulanmayan toprağa göre daha düşük CaCO_3 seviyelerine sahiptir. Yüzey tabakasındaki CaCO_3 , atık su sulama nedeniyle 19,53'ten %6,56'ya düştü. Karşılaştırılabilir sonuçlar tarafından ifade edilmiştir (Abd Elnaim, vd. 1987; Adel, vd. 2006). Atık su sulama nedeniyle mikrobiyal aktiviteden üretilen organik asitler ve CO_2 , CaCO_3 'ün çözünmesine neden olabilir.

4.1.9 Partikül Boyutu Dağılımı

Partikül boyutu dağılımı, topraktaki göreceli kum, silt ve kil miktarlarını tanımlar. Bunlar toprağın yapı taşlarıdır ve toprak özellikleri üzerinde önemli bir etkisi olabilir. Toprak dokusunda kabadan ince dokuya bir değişiklik, kaba parçacıklarda bir azalma ve ince olanlarda artış ile ilişkilidir; ince parçacıklar, karakteri ve OM, CEC, CaCO_3 içeriği ve agrega oluşumu gibi diğer toprak özellikleri üzerindeki etkisi ve sonuç olarak gözenek boyutu dağılımı ve yüzey alanı üzerinde önemli bir rol oynar (Saejiew vd. 2004). Her iki deney alanı için toprak dokusu (TWW-sulu ve

kontrol-kuru alan), Birleşik Devletler Tarım Bakanlığı (USDA) toprak doku sınıflandırmasına göre kumlu olarak sınıflandırılmıştır. ANOVA sonuçları, $P=0,05$ 'teki iki örneklenen yer arasında kum yüzdesinde önemli bir fark olduğunu göstermiştir. Sulanan ve kontrol kuru pedlerin ufukları içinde ve arasında kum, silt ve kil dağılımı oldukça farklıydı (Ek 1 ve Şekil 4.12). Nispeten kum, silt ve kil miktarlarındaki bu değişim, USDA sınıflandırmasına göre (kumlu) olarak toprak sınıflandırmasında herhangi bir değişikliğe katkıda bulunmamıştır. Sulama için kullanılan TWW, partikül boyutu dağılımını değiştirmesi beklenen önemli miktarlarda tortu içeriyordu. Kum fraksiyonu TWW ile sulanan ve sulanmayan pedonlarda önemli bir yüzde olmuştur. Kontrol-kuru pedonlarda derinlikle dağılımı düzensiz bulunmuştur. Bu fraksiyonların yüzdesi genellikle TWW ile sulanan alanın pedonlarındaki derinlikle azalmıştır. Sulanmayan alanın pedonlarında derinlik ile silt dağılımında tanımlanmış bir eğilim yoktu. Ek 1 ve Şekil 4.12, sulanan pedonların derinliğinde bir artış ile silt içeriğinde bir artış göstermektedir. Yüzey beklentileri, muhtemelen artan aeolian aktivitesinden dolayı maksimum silt içeriğini içerirken, kum fraksiyonları toprak pedlerine eşit olarak dağılmıştır. Sulanan pedonların Ap, B ve C ufuklarındaki kil yüzdesi, doğal alan pedonlarındaki karşılık gelen A, B ve C ufuklarından çok daha yüksekti. Kil fraksiyonundaki böyle bir artış tamamen TWW-irrigasyonu ile ilişkilendirilebilir. Benzer şekilde, muntazam kil içeriği, kil hareketini engelleyen CaCO_3 'ün topaklaştırıcı etkisine atfedilen üst ufuklarda kil illuviasyonunun baskın bir süreç olmadığını göstermektedir. Kullanılan TWW önemli miktarda tortu içerdiğinden partikül boyutu dağılımında bir değişiklik mümkündür (Tablo 4.1).

Sulama suyu, toprak parçacıklarının fiziksel ve kimyasal ayrışma yoluyla parçalanmasına neden olmuş olabilir. Bununla birlikte, birincil kum ve silt bileşeni minerallerinde düşük derecede ayrışma göz önüne alındığında, sulama süresi boyunca ayrı toprakların yüzdesinde böyle önemli bir değişiklik meydana gelemez. Bu nedenle, toprak ayırmalarında gözlenen farkın, incelenen pedonlardaki doğal farklılıklardan kaynaklanamaması olasılığı vardır.

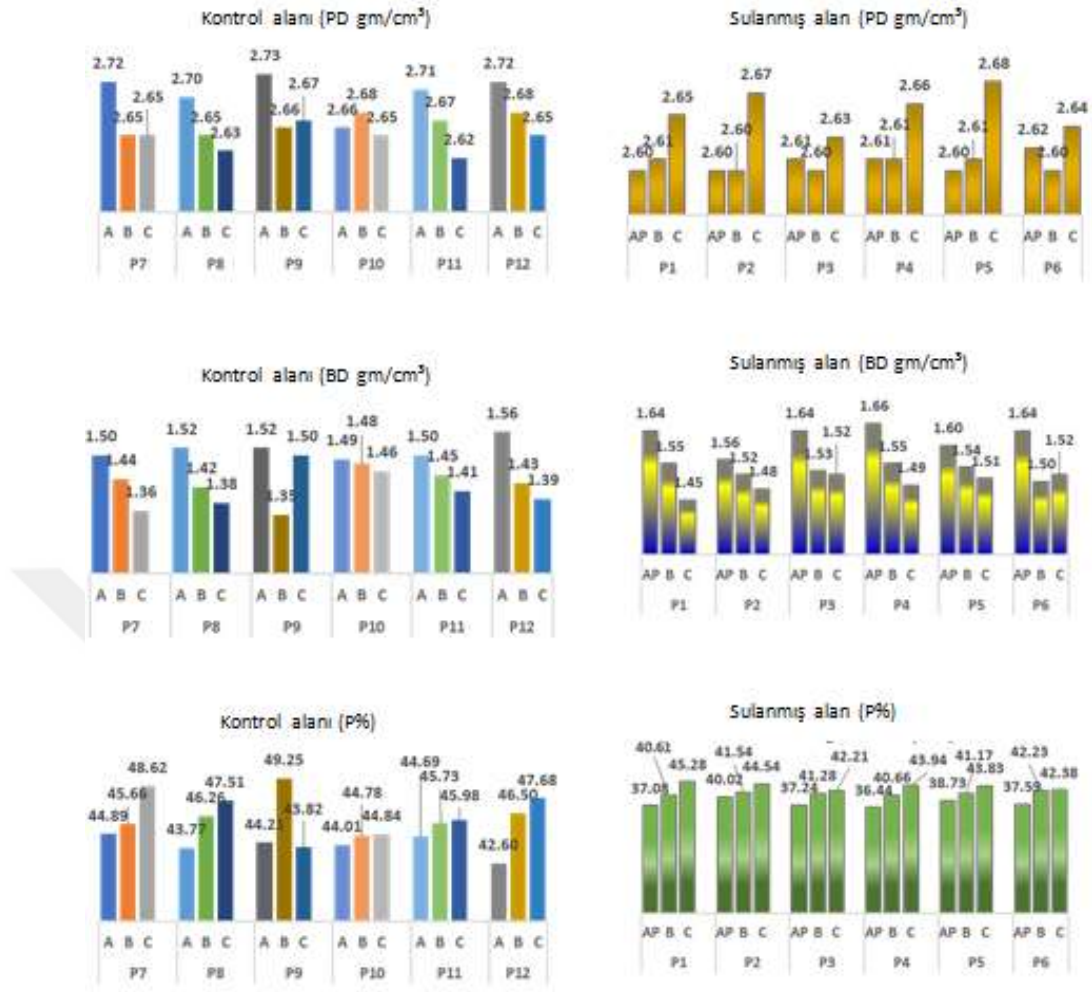


Şekil 4.12. Sulu ve kontrol pedonların farklı horizonlarında parçacık dağılımı

4.1.10 Gözeneklilik, Kütle Yoğunluğu ve Parçacık Yoğunluğu

Toprak BD ve gözeneklilik toprak dokusuna, yapıya ve OM içeriğine göre değişir ve belirli bir toprak türü içindeki toprak sıkıştırma ve su birikintisinin derecesini değerlendirmek için kullanılabilir. BD'deki değişiklikler oksijen ve su arzını etkileyen diğer özellikleri ve süreçleri etkiler (Schoenholtz vd., 2000). Tahmin edilebileceği gibi, hesaplanan toplam gözeneklilik daha yüksekti, burada yığın yoğunluğu daha düşüktü (Ek 1 ve Şekil 4.13). TWW sulama, sulanan ve sulanmayan pedonlar arasında toprak gözenekliliğinde önemli bir fark göstermiştir. BD ayrıca tüm toprak ufuklarında önemli ölçüde etkilenmiştir. Şekil 4.13'te gösterildiği gibi, TWW ile sulanan pedonların gözenekliliği, toprak derinliği ile sabit bir eğilimde, sulanmayan pedonlara göre yaklaşık %14 azalmıştır. Bu bulgu, diğer işçilerin

bulgularıyla uyumludur (Mirzaei-Takhtgahi, vd. 2018). Tunc ve Şahin (2015) atık su sulama koşullarında BD ve gözenekliliğin arttığını göstermiştir. Ayrıca, işlenmiş atık su kullanımı ile toprak gözenekliliğinde bir artış ve toprak BD'de bir azalma rapor etmiştir (Abedi, vd. 2006; Biswas, vd. 2017). G. Magesan (2001) TWW uygulamasının Yeni Zelanda'daki kum taneciği toprağının yığın parçacık yoğunluğunu ve toplam gözenekliliğini azalttığını ortaya koymuştur. Bununla birlikte, TWW ile sulanan alanın üst yüzey tabakalarındaki OM artışı daha düşük Bd ile sonuçlanmamıştır. Daha yüksek toplam gözeneklilik, nispeten daha yüksek SAR ve ağır makineler tarafından sıkıştırmanın daha yüksek OM'nin etkilerini aşmıştır. Toprak yapısının çökmesi ve toprak parçacıklarının dağılması nedeniyle toprak gözenekliliği azaltılabilir, böylece kaba tıkanmalar daha küçük parçacıklar haline gelir ve boş alanları doldurur. Tablo 4.6, TWW ile sulanan pedonların toprak PD'sinin ap horizonu için %2 ve hem C hem de B ufukları için %3 oranında önemli ölçüde azaldığını belirtmektedir. Toprak BD, Ap ve B'de %1 oranında azalmış ve C horizonunda sulanmayan pedonlara kıyasla %2 oranında artmıştır. Çoğu atık suda, toprak parçacıklarının tanelerinden daha az ağırlığa sahip organik maddeler vardır; bu nedenle, toprağa daha hafif olan bu tanelerin ileve edilmesinden dolayı kütle ve parçacık yoğunluğunda bir azalma olabilir. Birçok çalışma, atık su ile sulanan toprakların, tatlı su ile sulanan topraklara göre daha yüksek atıksu ile sulanan toprak OC'den dolayı daha mükemmel agrega kararlılığına, daha fazla gözenekliliğe ve daha az kütle yoğunluğuna sahip olduğunu ortaya koymuştur (Vogeler , 2009; Mojid ve Wyseure, 2013; Mojiri, 2011). Bununla birlikte, bazı araştırmacılar dağılım ve sedimantasyonun daha yüksek yoğunluk ve daha az gözeneklilik ile sonuçlandığını bulmuşlardır (Coppola vd. 2004; Abedi vd. 2006). Sonuç olarak, potansiyel TWW sulama sedimantasyonuna bağlı olarak kütle yoğunluğu ve gözenekliliğin gerçek sonuçları yoktur. ESP ve EC'nin bir kombinasyonu esas olarak toprağın yığın yoğunluğunu ve gözenekliliğini kontrol eder. Yüksek ESP ve düşük EC ortamlarında agregalar ayrılmaya devam eder. Her ne kadar TWW ile sulanan pedonlarda karşılık gelen sulanmayan pedonlara kıyasla istatistiksel olarak daha yüksek ESP değerleri elde etmiş olsak da, bu düzeyler sodisite sorununa neden olmak için çok küçüktü. TWW ayrıca sodyum sorunlarına neden olmak için çok düşük SAR değerlerine sahiptir.



Şekil 4.13. TWW sulu ve kontrol pedonların farklı horizonlarda BD, PD ve P

4.1.11 Kil Mineral Bileşimi

Bu araştırmanın amaçlarından biri, TWW sulamasının kil mineral düzenekleri üzerindeki etkisini değerlendirmek ve sulama sonrası mineral değişikliklerini belirlemektir. Genel olarak, araştırılan toprağın mineralojisini oluşturmaya çalıştık. Tablo 4.7'de açıklanan çeşitli minerallerin yarı kantitatif bir çalışması. İki yerden tanımlanan mineral fazları, toprakların kumlu dokusu ile uyumlu olarak esas olarak kuvarsdan oluştuğunu ortaya çıkardı, ardından K-ortoklaz feldispatlar (mikroclin), Na-plagioklaz feldispat (albit), Ca-plagioklaz feldispat (anorthit), kalsiyum alüminosilikat mineral (Zeolit-Chabazite), silikon dioksit SiO₂ (Tridimit) olarak karbonat mineralleri (kalsit ve dolomit), kalsiyum veya kireç mika (Margarit). Tüm toprak örnekleri kuvars bakımından zengindi (%33,66-54,79). Topraklardaki ana karbonat mineralleri, her iki bölgede kalsit ve az miktarda dolomit içeriği idi.

Kuvars, topraklarda bulunan bol bir mineraldir. Hava şartlarına dayanıklıdır ve toprakların kalıtsal kuvars yüzdesi, diğer minerallerin ayrışması ve çözünmesi ile artma eğilimindedir. Plajiyoklaz feldspat (albit) ve k-feldspat (mikroclin), yıpranmış magmatik, metamorfik ve feldspatik tortul kayalardan türetilen topraklardaki birincil minerallerdir. Karbonatlar mineralleri (dolomit), kireçtaşlarından oluşan birincil mineraller olarak kolayca ayrışan minerallerdir (Drew, vd. 2010). Tablo 4.7, dolomit $\text{CaMg}(\text{CO}_3)$ 'nin kontrol kuru pedonların A, B ve C horizonlarında özellikle bol olduğunu ve prob boyunca derinlikle arttığını göstermektedir. TWW ile sulanan pedonlarda 0 ile 90 cm (Ap ve B-ufuklar) arasında kaybolur ve dolomit çözünmesini gösteren %2'lik bir eser miktarda en derin ufukta (C) tespit edilir. Wayland vd. (2003) toprak işleme sırasında kalsit, dolomit ve potasyum feldspat gibi toprak minerallerinin artan çözünmesini bildirmişlerdir. Dolomit mevcut olduğunda (ve sonuç olarak Ca^{2+} ve Mg^{2+}), dedolomitleşme meydana gelir: dolomit kalsite dönüşür (Yang, vd. 2017). Dolomit çözünmesi için Gibbs serbest enerjisindeki değişiklik kalsit çözünmesi için olandan daha küçük olduğu için oluşur; yani, dolomitin çözünmesi için gereken enerji, kalsitin çözünmesi için gereken enerjiden daha azdır (Molins vd. 2014). Böylece dolomitin parçalanması kalsitten daha hızlı gerçekleşir. Toprak oluşumunda sızıntı desilisasyona neden olur, silika genellikle mobilize edilir (çeşitli silikatlar şeklinde sabitlenir) ve daha sonra (örneğin Al ile birleştirilmediği takdirde, örneğin bir alüminosilikat kil oluşturmak için) toprak ortamının daha derinlerine yeniden çöktürülebilir. Kimyasal olarak çöktürülmüş kuvars, özellikle karbonatlarda aşırı büyüme topraklarda nispeten yaygındır (Churchman ve Lowe, 2012). Bizim durumumuzda, Ek 1 ve Tablo 4.7'den görülebileceği gibi, çözünmüş dolomit kütlesinin topraktaki çözünmüş kalsiyumun artmasına katkıda bulunduğu ve küçük bir kısmın biriktirildiği ve hafif bir miktarın katkıda bulunduğu çok muhtemeldir. C-horizonundaki dolomit artışı. Bu yorumlama, sulama öncesi ve sonrasında toprak profilindeki magnezyum oksitlerin, aynı dağılım modelini izleyen dağılım modeli ile desteklenebilir. TWW ile sulanan alanda kalsit içeriği, en üstteki toprak tabakasındaki (yaklaşık 30-40 cm derinliğe kadar sürülme etkisine karşılık gelen) ilk düşüşten sonra derinlikle artma eğilimindedir, bu da B ve C- ufuklar.

Tablo 4.6 Sulu ve kontrol alanında farklı derinliklerdeki kil mineralleri

Mineral tipi %	Kontrol-kuru alan			TWW ile sulanan alan		
	A	B	C	Ap	B	C
Kuvars %	63,08	54,79	54,79	52,33	33,66	45,00
Kalsit %	5,91	9,42	9,42	23,26	28,71	7,00
mikrolin %	11,82	7,53	7,53	10,00	nd	nd
Albit %	17,72	26,37	26,37	5,82	11,88	25,00
Dolomit%	1,48	1,88	1,88	nd	nd	2,00
Margarit %	nd	nd	nd	nd	nd	21,00
Anorthit %	nd	nd	nd	nd	9,90	nd
Chabazite %	nd	nd	nd	nd	15,84	nd
Tridimit %	nd	nd	nd	5,60	nd	nd
Nd: not detected (belirlenmemiş)						

Kalsit, incelenen tüm numunelerde bulunur, ancak miktarı ve pozisyonu TWW-irrigasyonu sonrası değişmiştir. (Dixon ve White, 2002) 'e göre, en yaygın mineraller, ister birincil ister ikincil kaynaklı, önceden oluşturulmuş katı durumdan çözümlerinin ardından çökelir ve daha sonra buharlaşmadan sonra çökelir, kalsiyum karbonat içerir, ayrıca kalsit olarak, aynı zamanda aragonit ve Mg kalsit. K-ortoklaz feldispatlar (mikroklin) ile temsil edilen feldispatlar ve Na-plajiyoklaz feldispat (albit) ile temsil edilen plajiyoklaz feldispat (albit), hem sulanan hem de sulanmayan (kontrol-kuru alan) ile temsil edildi. TWW-irrigasyonuna yanıt olarak feldispatlar (mikroklin). Toprak profillerinde Na-plagioklaz feldispatın (albit) ilk varlığı mikrokline göre düşüktü. Ayrıca, arıtılmış su ile sulama nedeniyle B ve C horizonlarında albit bulunmadığının açık bir göstergesi vardır ve yüzey ufkunda sadece az miktarda bulunur. (kimyasal ayrışma yoluyla tükenmelerinin bir yansıması olabilir). Albit, anorthit, ortoklaz ve mikroklin gibi Na⁺ ve K⁺ silikat minerallerinin ayrışması, Na⁺ ve K⁺ 'nın olası kaynağı olabilir (Singh, vd. 2012). TWW ile sulanan alan, sulanmayan alandan daha fazla mineral çeşitliliği göstermektedir. Atık su kullanan uzun sulama süresi göz önüne alındığında, toprağın mineral bileşimi önemli ölçüde değişmemiştir. Bununla birlikte, kalsiyum veya kireç mika (Margarit), Ca-plagioclase feldspat (anorthite), kalsiyum alüminosilikat mineral (Chabazite) ve silikon dioksit, SiO₂ (Tridimit) olarak TWW uygulandıktan sonra toprakta yeni oluşan bazı mineraller vardır. . (Churchman ve Lowe, 2012), pedojenik, opalin silika miktarının toprağın gelişme süresi ile toprağın %1,2'sinden %4,6'sına arttığını tespit eden Kendrick ve Graham'a (2004) atıfta bulunmuştur. Birincil minerallerden Si

kaybı yaklaşık olarak ikincil silika kazanımına eşittir. Topraklardan ve şeyllerden elde edilen ince kuvarsın çeşitli çalışmaları, azalan büyüklüğe sahip oksijen izotopik oranlarında sistematik bir artış bulmuştur, bu da kuvarsın en küçük parçacıklarının ojenik olduğunu düşündürmektedir (Churchman ve Lowe, 2012) kuvars. İkincil silisin çökeltilmesine Si alımı ve geri dönüşümü ile ilgili bitki bazlı süreçler ve toprak suyunun buharlaştırılması veya dondurulması yardımcı olabilir (Churchman ve Lowe, 2012). Chabazite, zeolit ailesinde yaygın bir hidratlanmış sodyum ve kalsiyum alüminosilikat minerali $(Ca, Na_2) Al_2Si_4O_2 \cdot 6H_2O$ 'dur. Chabazite zeolitler, volkanoklastik yataklarda, özellikle de birçok taş ocağının inşaat tuğlaları üretimi için zeolit bakımından zengin tüflerden faydalandığı İtalyan Yarımadasında yaygın olarak bulunur (Ferretti vd. 2018). Doğal zeolitler, ekolojik ve ekonomik olarak makul iyon değiştirme ve emme özelliklerine sahip hidratlanmış alüminosilikat mineralleri olarak adlandırılır. Çeşitli teknik süreçlerdeki etkinlikleri, jeolojik yatakları ile yakından ilişkili fiziksel-kimyasal özelliklerine dayanır. Çok sayıda çalışma, metal katyonlarının atık sulardan uzaklaştırılmasında mükemmel performanslarını doğrulamıştır (Kallo, 2001; Margeta, vd. 2013). Bununla birlikte, büyük olasılıkla TWW uygulaması yoluyla topraklara chabazite eklenmiştir. Tridimit bir silika mineralidir; kararlı silika formu (silikon dioksit, SiO_2) topraklarda daha az görülür ve nadiren pedofeature olarak tanınır. Tridimit topraktan yeni çıkmış olabilir; bu varsayım kısmen, kireç çözme ve tuzdan arındırma işleminin meydana geldiğine karar veren (Verstraten ve Sevink, 1979) tarafından desteklenmektedir; karbonatların ikamesi ile amorf silika veya düşük dereceli tridimit.

4.1.12 Kimyasal ve Fiziksel Parametre Etkileşimi

Tablo 4.8, analiz edilen toprak parametreleri arasında hesaplanan Spearman korelasyon katsayısı (R) matrisini göstermektedir ($P = 0,01$; $P = 0,05$). Beklendiği gibi, OM, TN, CEC ve çözünür K arasında pozitif korelasyon vardır. Kil bakımından fakir olan bu kumlu topraklarda, yüzeysel ufuklarda OM varlığı, kimyasal ve fiziksel verimliliğini arttırmanın ve değişim kompleksini önemli ölçüde artırmanın tek yoluydu. Daha önce OM içeriği yüksek ve kil parçacıkları olan toprakların yüksek CEC değerlerine sahip olduğu belirtilen organik madde, toprakta önemli bir elektrostatik negatif kaynaktır; bu nedenle, CEC değeri topraktaki OM ve kil miktarı

ile yüksek korelasyon göstermiştir. Benzer şekilde, mevcut P ve TN, toprak mikrobiyal aktivitelerini etkileyebilecek ve azot birikimini teşvik edebilecek tüm bölgelerde OM ve kil yüzdesi ile anlamlı ve pozitif bir ilişki ortaya koymuştur. Aksine, kil CEC, BD, OM, mevcut P, TN, CEC, HCO_3^- ve SO_4^{2-} hariç çoğu toprak özellikleri ile negatif korelasyon gösterdi. Bu nedenle, topraktaki kil, toprak özelliklerinin çoğunda olumsuz bir etkiye sahiptir, bu da toprağın kil özelliklerinin toprakların hem fiziksel hem de kimyasal özelliklerini düzenlediğini gösterir. Adugna ve Abegaz (2016) ve Yimer ve Abdelkadir (2011) de benzer ilişkiler gözlemlemiştir. EC, SAR ve çözünür iyonlar gibi tuzlanma sürecinin parametreleri arasında ek pozitif ilişkiler bulunurken K^+ istisnaları temsil etti. HCO_3^- anyonu, özellikle SO_4 , Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- , SAR ve Ca^{2+} ile güçlü bir pozitif korelasyon göstermiştir. HCO_3^- ve diğer iyonik bileşenler arasındaki sıklıkla pozitif korelasyonlar, bu tür korelasyonların organik madde solunumu ve mineralizasyonundan ziyade tuzlanma fenomenlerine bağlı olduğunu doğrular. EC ile ilgili olarak, matris ortalama olarak diğer parametrelere göre en yüksek R katsayılarını gösterdi. Ca^{2+} + (0,69) ile korelasyon, bu kation konsantrasyonunun sadece TWW özelliklerinin bir fonksiyonu olmadığını, aynı zamanda toprağın kalkerli bileşenlerinden dolayı toprak çözeltisine Ca^{2+} salınımına da bağlı olduğunu vurgular. Fiziksel özellikler ile ölçülen çeşitli toprak özellikleri arasında önemli derecede bir korelasyon vardı (Tablo 4.8). Toplanan veriler, toprak dokusunun çoğu toprak özelliğini etkilediğini ve Pearson korelasyon matrisinden elde edilen bulgular, kil içeriğinin ve toplam toprak gözenekliliğinin korelasyon katsayısı -0,80 ve p değeri 0,001 ile negatif bir ilişki olduğunu ortaya koymuştur. Topraktaki kum ve silt içeriğinin artması, toplam gözeneklilikteki makro-gözeneklilik oranını artırır (Gülser ve Candemir, 2014b). Toprak gözenekliliğinin proxy ölçüsü olan BD, toprak örneklerinin kil içeriği ($r = 0,75$) ile pozitif bir korelasyon göstermiştir.

Ayrıca, toprak numunelerinin gözenekliliği ve BD'si arasında önemli bir negatif korelasyon ($r = -0,96$) bulunurken, kum içeriği BD ile zayıf pozitif korelasyon göstermiştir (0,21). Kil içeriği, Tablo 4.8'de gösterildiği gibi BD ($r = 0,75$) ile anlamlı bir pozitif korelasyona ve toplam gözeneklilikle ($r = -0,80$) önemli bir negatif korelasyona sahiptir. Toplam toprak gözenekliliği, TWW ile sulanan pedonların tüm toprak ufuklarında önemli ölçüde azalmıştır ve bunun nedeni toprak BD'si ve ters

ilişki olan toplam toprak gözenekliliği olabilir. Toprak BD arttıkça, toprağın toplam gözenekliliği azalır ve bunun tersi de geçerlidir. Pearson'un korelasyon matrisinin sonucu ayrıca toprak BD ve toplam toprak gözenekliliğinin korelasyon katsayısı -0,96 ve p değeri 0,01'de negatif korelasyon gösterdiğini göstermiştir. Chaudhari vd. (2013) toprak kütle yoğunluğunun tuzlu ve kireçli toprak yapısına bağlı olduğunu, ancak toprağın alkali veya asidik olup olmadığından bağımsız olduğunu bulmuşlardır. Pearson'un korelasyon matrisinin sonucu ayrıca kütle yoğunluğunun HCO_3^- ($r = 0,37$) içeriği ile anlamlı olmayan ve elektrik iletkenliği ($r = 0,36$) ile anlamlı olmayan ve pH ($r = -0,50$) ile negatif korelasyon gösterdi. Curtis ve Post (1964) organik madde ile BD arasında ters bir korelasyon bildirirken, diğer araştırmacılar (Kazuhito, vd. 2004; Sakin, vd. 2011; Erdal, 2012) organik madde arasında güçlü bir korelasyon gösterdi.

Tablo 4.7 Spearman sıra korelasyon katsayıları ve anlamlılık düzeyleri

Parametre	TN	CEC	HCO_3	Cl	SO_4	Na	K	Mg	Ca	SAR
EC	0,6**	0,23	0,79**	0,90**	0,89**	0,59**	0,32	0,79**	0,69**	0,51**
pH	-0,3*	-0,26	0,17	-0,15	0,05	-0,14	-0,69**	-0,02	-0,32	-0,15
Kum	-0,07	0,05	-0,49**	-0,07	-0,41*	-0,29	0,27	-0,33*	-0,26	-0,26
Kil	-0,33*	-0,52**	0,19	-0,05	0,25	-0,15	-0,59**	0,29	-0,07	-0,19
toz	0,89**	0,84**	0,65**	0,56**	0,50**	0,91**	0,68**	0,39*	0,71**	0,90**
BD	0,78**	0,77**	0,37*	0,47**	0,31	0,67**	0,82**	0,26	0,60**	0,66**
PD	-0,62**	-0,50**	-0,61**	-0,65**	-0,62**	-0,64**	-0,25	-0,39*	-0,40*	-0,63**
Gözenek,	-0,85**	-0,78**	-0,50**	-0,59**	-0,47**	-0,76**	-0,75**	-0,37*	-0,67**	-0,74**
Calc	-0,63**	-0,72**	-0,15	-0,31	-0,07	-0,56**	-0,67**	0,08	-0,34*	-0,58**
OM	0,95**	0,86**	0,57**	0,67**	0,55**	0,89**	0,78**	0,46**	0,75**	0,88**
Avail_P	0,95**	0,82**	0,61**	0,73**	0,57**	0,90**	0,78**	0,54**	0,76**	0,88**
TN	1,00	0,85**	0,62**	0,74**	0,63**	0,92**	0,73**	0,51**	0,76**	0,90**
MSK		1,00	0,35*	0,38*	0,25	0,79**	0,67**	0,14	0,50**	0,81**
HCO_3			1,00	0,69**	0,84**	0,71**	0,24	0,70**	0,63**	0,66**
Cl				1,00	0,83**	0,67**	0,43**	0,79**	0,67**	0,62**
SO_4					1,00	0,65**	0,19	0,84**	0,71**	0,58**
Na						1,00	0,58**	0,55**	0,74**	0,98**
K							1,00	0,19	0,59**	0,59**
Mg								1,00	0,62**	0,46**
Ca									1,00	0,65**

Organik madde ve toprak örnekleri BD arasında güçlü bir pozitif korelasyon ($r = 0,84$) benzer sonuçlara yol açmıştır. Sonuç olarak, TWW uygulamasının bu çalışmada söz edilen toprak fizyo-kimyasal özelliklerinin çoğu üzerindeki etkisi

anlamlıydı ($p < 0,05$). Ortalama değerleri TWW kullanımının bu toprak özelliklerini referans topraktan daha fazla geliştirdiğini göstermektedir. Mutlak değerlerdeki farklılıklar tarımsal üretimde TWW kullanımını destekleme eğiliminde olmasına rağmen, toprak dokusunun sınıflandırılması etkilenmemiştir. Tüm toprak profillerinde EC, Cl⁻, SO₄²⁻ ve HCO₃⁻ iyonları ile en iyi korelasyonları, ardından Mg²⁺, Ca²⁺, Na⁺ ve K⁺ iyonları gösterdi. Ca²⁺ (0,69) ile korelasyon, bu katyon konsantrasyonunun sadece TWW özelliklerinin bir fonksiyonu olmadığını, aynı zamanda toprağın kalkerli bileşenlerinden dolayı toprak çözeltisine Ca²⁺ salınımına da bağlı olduğunu vurgular. Yüksek kil içeriğine ve OM'ye sahip topraklar, büyük bir besin rezervi sağlayan yüksek CEC değerlerine yol açar.

Tablo 4.8 Spearman sıra korelasyon katsayıları ve anlamlılık düzeyleri

Parametre	pH	kum	toz	kil	BD	PD	gözeneklilik	Calc	OM	Avail_P
EC	-0,02	-0,22	0,10	0,49**	0,36*	-0,60**	-0,48**	-0,14	0,55**	0,61**
pH	1,00	-0,34*	0,37*	-0,19	-0,50**	-0,15	0,38*	0,35*	-0,43**	-0,40*
Kum		1,00	-0,79**	-0,21	0,21	-0,06	-0,12	-0,48**	0,02	-0,03
Toz			1,00	-0,33*	-0,56**	0,29	0,49**	0,80**	-0,42*	-0,36*
Kil				1,00	0,75**	-0,54**	-0,80**	-0,61**	0,89**	0,90**
BD					1,00	-0,41*	-0,96**	-0,71**	0,84**	0,84**
PD						1,00	0,57**	0,58**	-0,57**	-0,57**
Gözenek,							1,00	0,71**	-0,87**	-0,88**
Calc								1,00	-0,69**	-0,65**
OM									1,00	0,96**

**Korelasyon 0,01 düzeyinde anlamlıdır (2-uçlu), * Korelasyon 0,05 düzeyinde anlamlıdır (2-uçlu).

Kil mineralojisi stabildir ve tarımsal üretkenlikte önemli bir rol oynar. TWW irrigasyonu hafif (önemsiz) bir değişim gösterse de, kil mineralojisi kısa bir süre için neredeyse normal koşullarda kolayca değişmez. Böyle bir değişiklik, doğal jeolojik koşulları taklit eden yapay bir ortam gerektirir.

4.2 Ağır Metallerin Jeokimyasal ve Dinamik Değerlendirilmesi

4.2.1 Ağır Metallerin Durumu ve Toprakta Dikey Dağılımı

Ağır metallerin dikey dağılımı toprak kirlilik seviyesini ve özelliklerini tanımlamaya yardımcı olabilir. Tablo 4.9, TWW ile sulanan toprak profilleri ve ilgili kontrol (kuru alan) ile birlikte Al, Mn, Co, Cr, Cu, Ni, Pb ve Zn'nin istatistiksel özetini ve

dağılımını göstermektedir. Sonuçlar, elementlerin konsantrasyonlarının, numuneler arasında ve farklı toprak derinliklerindeki numuneler içinde değişiklik gösterdiğini gösterdi. Al baskın ağır metaldir, ancak Mo, Cd, Se, TWW-sulu ve kontrol-kuru alanından toplanan toprak örneklerinde saptanabilir sınırların altında olduğu gibi. İncelenen diğer metaller arasında, Co, Cu, Ni, Cr, Pb ve Zn, Al ve Mn'den daha düşük içeriğe sahiptir. Genel olarak, kontrol-kuru alanın üst katmanlarındaki ağır metallerin bolluğu sırayla azalmıştır: $Al > Mn > Cr > Zn > Ni > Cu > Co > Pb >$, TWW ile sulanan alanda sıra şu şekildedir: $Al > Mn$ Bu nedenle, karşılık gelen miktarlardaki farka rağmen, topraklardaki ağır metaller, nispi bolluklarında önemli ölçüde benzerlik göstermiştir. Genel olarak, Al, Mn, Co, Zn, Cr ve Ni'nin dikey dağılımında belirgin bir benzerlik vardı. Karşılaştırmalı olarak, en derin ufuklarda daha yüksek Mn, Co, Ni ve bir dereceye kadar Al konsantrasyonları gözlemlenirken, Cu, Zn, Cr ve Pb içerikleri iki alanın üst katmanlarında daha yüksekti. Organik madde, kil fraksiyonu ve $CaCO_3$, yukarıdaki elementlerin topraktaki dağılımını belirleyebilir. Camobreco vd. (1996), yüksek bir toprak yüzey iz elementinin, silikat killer, hidroksitler ve element oksitler gibi katı toprak fazları arasındaki kimyasal toprak reaksiyonları nedeniyle eser elementlerin yüksek oranda emilmesinden kaynaklanabileceğini belirtmiştir. Önceki çalışmalar, toprak parçacıklarının artmış yüzey alanının toprak adsorpsiyon potansiyelindeki artışı açıklayabileceğini öne sürmüştür (Veli ve Alyüz, 2007). Artan pH ve kil içeriğine sahip bir alkali ortamda ($pH > 7$) toprak yükü artar (Sari, vd. 2007). İz elementlerinin topraktaki dağılımı, toprak özellikleri, element türleri ve kaynaklarıyla yakından ilişkilidir (Manta, vd. 2002). Benzer şekilde (Behbahaninia, vd. 2009; Junhui Li vd. 2009; Rahaman, vd. 2016; Tadesse, vd. 2018) eser elementlerin yüzey tabakasında bol miktarda bulunduğunu ve toprak istisnasında birkaç istisna dışında değerin düştüğünü gösterdi. Tersine, Akenga vd. (2016), toprak liçi nedeniyle, yer altı toprağının yüzey toprağından daha yüksek miktarda eser element biriktirdiğini öne sürmüştür. Bununla birlikte, alt ufukta (C) yer alan daha yüksek Mn, Al, Co ve Ni birikimleri litojenik kökenli olduklarını, muhtemelen Pb, Zn için üst ufuktaki (A) antropojenik kaynaklardan kaynaklandıklarını, Cr ve Cu, hidroksitler, oksitler ve karbonat türlerinin çok çözünmez olduğu için Co ve Ni'nin alkalik ortamlarda stabil olduğunu belirtirken, asit koşullarında çözünme ve liç oluşma olasılığı daha yüksektir. Kobalt ve nikelin OM ve kil açısından zengin topraklara yoğunlaştığı iyi bilinmektedir (Lin,

vd. 2008). Araştırma alanı asidik değildir, bu nedenle Co ve Ni oldukça hareketsiz bir formdadır, bu da sıvılaştırmanın zor olduğunu gösterir.

Tablo 4.9 Sulanan ve kuru alanlardaki ağır metal konsantrasyonları

Toprak ak hor.	Elmnt	Kontrol alanı				Sulanmış alan			
		Ort.	Std.S.	Min.	Max.	Ort.	Std.S.	Min.	Max.
A	Al	3662,0ay	289,7	3266,4	4113,2	5817,0cp	389,3	5317,6	6179,7
B		4965,4bk	150,6	4769,3	5212,4	5950,1dw	489,1	5208,1	6663,4
C		4984,6bg	474,0	4470,4	5717,7	6564,1df	352,4	6118,4	7018,0
A	Mn	54,2af	6,6	45,0	64,0	61,4de	8,7	52,4	75,4
B		63,2ag	7,1	55,0	75,0	79,9ch	7,5	69,2	90,4
C		63,7am	5,5	57,0	72,0	88,5ck	8,5	74,8	100,8
A	Co	1,7af	0,1	1,6	1,9	1,6ef	0,3	1,2	1,9
B		2,2bg	0,2	2,0	2,4	2,2eg	0,4	1,7	2,7
C		2,2bw	0,1	2,1	2,4	3,1cq	0,4	2,7	3,7
A	Cr	8,0aw	0,3	7,3	8,3	12,5ey	0,4	12,0	13,0
B		5,2bm	0,4	4,8	5,8	8,1fk	0,8	7,2	9,2
C		1,8ch	0,4	1,2	2,1	4,9dq	0,5	4,0	5,3
A	Cu	2,1aq	0,1	1,8	2,2	3,9eg	0,8	3,0	5,0
B		1,9bg	0,2	1,6	2,2	3,2dh	0,3	2,7	3,5
C		0,6cy	0,2	0,4	0,8	2,0xw	0,3	1,6	2,3
A	Ni	3,0ae	0,1	2,8	3,2	3,3ce	0,4	2,7	3,7
B		3,8bf	0,2	3,6	4,2	5,4dg	0,3	4,9	5,7
C		3,8bx	0,2	3,5	4,0	5,5dm	0,3	5,1	5,8
A	Pb	1,5az	0,2	1,2	1,7	2,9de	0,3	2,5	3,3
B		3,0bw	0,1	2,8	3,2	2,6dx-w	0,3	2,2	3,0
C		0,3ch	0,1	0,1	0,4	2,1xx-p	0,4	1,5	2,8
A	Zn	5,4ay	0,5	4,7	6,2	9,8 dm	0,7	8,5	10,5
B		5,6bx	0,4	5,2	6,3	8,9 fq	0,2	8,6	9,2
C		1,0cw	0,2	0,7	1,1	5,8 eq	0,4	5,3	6,3
Mo		<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Cd		<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Se		<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04
As		<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Her parametre için bir satırdaki farklı ilk harfler, sırasıyla, her tedavi için derinlikler arasındaki önemli farklılıkları (P = 0,05) gösterir. Bir satırdaki farklı ikinci harfler, sırasıyla, her derinlikteki tedaviler arasındaki önemli farklılıkları (P = 0,05) gösterir.									

Co ve Ni'nin yüksek C horizonu içeriği çoğunlukla ana kayadan türetilir. Yukarıdaki önerileri sağlamak ve teyit etmek için belirlenen ağır metal konsantrasyonlarının daha fazla analizi yapılmıştır. Litojenik veya antropojenik kökenlerini tanımlamak ve olası kontaminasyon kaynaklarını belirlemek için hiyerarşik CA ve PC analizleri

yapıldı. Genel olarak, sonuçlar TWW ile sulanan alanın pulluk tabakasının güçlü adsorpsiyon ve fiksasyon kapasitesini göstermektedir. Al, Mn, Cr, Cu, Ni, Pb ve Zn konsantrasyonları sırasıyla sırasıyla %59 %13, %57, %89, %8, %100 ve %80 artarken, Co - %60 ve en yüksek Co, alttaki katmanlarda kaydedilmiştir. Osman (2013) tarafından belirtilen topraktaki ağır metallerin eşik seviyelerine göre, incelenen yüzey ve yüzey altı ufuklarındaki ortalama toplam Co, Cr, Cu, Ni, Pb ve Zn konsantrasyonlarının izin verilen maksimum topraktan daha düşük olduğu bulunmuştur. konsantrasyonları. Ayrıca, Al, Mn, Co, Cr, Cu, Ni, Pb ve Zn'nin ortalama içerikleri, Taylor ve McLennan (1995) tarafından yayınlanan elementlerin Continental Crust konsantrasyonlarından daha düşüktü.

4.2.2 Ağır Metaller ve Seçilmiş Toprak Özellikleri İlişkileri

Ağır metaller ve toprak parametreleri arasındaki ilişkiyi anlamak, bu elementlerin topraktaki davranışlarını netleştirmeye ve eşlenmiş veriler arasındaki benzerlikleri analiz etmeye yardımcı olabilir. Ağır metallerin envanterinin araştırılmasında yaygın olarak kullanılan korelasyon analizi (Gil, vd. 2004; Nunes vd. 2014). Bu nedenle, mevcut ağır metal konsantrasyonları ile seçilmiş toprak özellikleri (kum%, silt%, kil%, pH, CaCO₃%, OM% ve CEC) ve ağır elementler arasındaki potansiyel korelasyonları analiz ettik. Tablo 4.10 ve Tablo 4.11 Pearson korelasyon matrislerinin sonuçlarını göstermektedir. Buradaki sonuçlar, p'nin 0,05 olduğu zaman, sonucun %95 güven seviyesinde anlamlı olduğunu, ancak çok önemli olanın p'nin 0,01 (%99) güven seviyesinde olacağını göstermektedir. Sonuç, toprak pH'ının Mn (0,488; 2 kuyruklu), Ni (0,504; 2-kuyruklu) ve Co ile zayıf pozitif korelasyonu arasında önemli bir korelasyon gösterirken, Al, Cr, Cu ile negatif, zayıf bir korelasyon vardı. Pb ve Zn, muhtemelen çalışma alanındaki çok dar pH aralığı nedeniyle, bu parametrenin düşük standart sapması ile doğrulanmıştır. (Tablo 4.6).

Micó vd. (2006), Alicante eyaletinden (İspanya) Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni ve Zn için. Ağır metallerin hareketliliği ve tutulması toprak pH'ından güçlü bir şekilde etkilenir. Düşük toprak pH'ında, daha fazla H⁺ iyonu ağır metalleri kolloidlerden toprak çözeltisine aktarır. Tersine, toprak pH'ı arttığında, toprak çözeltisindeki mevcut katyonlar ve ağır metaller azalır, çünkü kolloidlerden katyonları ve ağır metalleri

toprak çözeltisine aktarmak için daha az H^+ iyonu vardır (Tume vd. 2006). OM ve CEC, muhtemelen çalışma alanındaki OM içeriğinin düşük olmasının bir sonucu olarak Cr, Cu, Pb, Zn ile anlamlı bir pozitif ilişki ve Al, Mn, Co ve Ni ile anlamlı bir negatif ilişki göstermiştir.

Tablo 4.10 Ağır metal konsantrasyonlarında Pearson korelasyon matrisi

Parametre	Al	Mn	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
pH	-0,085	0,488*	0,250	-0,359	-0,165	0,504*	-0,297	-0,248
Kum	-0,525*	-0,637**	-0,730**	0,802**	0,635**	-0,709**	0,534*	0,740**
Toz	0,649**	0,677**	0,847**	-0,903**	-0,821**	0,738**	-0,628**	-0,789**
kil	-0,548*	-0,214	-0,462	0,3831	0,504*	-0,039	0,4471	0,439
CaCO ₃	0,575*	0,798**	0,833**	-0,868**	-0,800**	0,773**	-0,740**	-0,862**
OM	-0,678**	-0,730**	-0,837**	0,872**	0,804**	-0,723**	0,787**	0,820**
MSK	-0,699**	-0,501*	-0,633**	0,564*	0,598**	-0,298	0,573*	0,711**

** Korelasyon 0,01 düzeyinde anlamlıdır (2-uçlu). * Korelasyon 0,05 düzeyinde anlamlıdır (2-uçlu).

Kil içeriği sadece Al içeriği ile doğrusal ve ters bir ilişki ve Cu ile pozitif bir ilişki sergilemiştir. Diğer araştırmacılar, Alonso vd. (2004) ve Esmaeili vd. (2014) ağır metaller ile kil ve silt arasında pozitif bir ilişki bulmuşlardır. Ağır metaller ile toprak kil fraksiyonu arasında da pozitif korelasyonlar gözlemlenmiştir (Ninkov vd. 1383; Dragović, vd. 2008; Zayed ve Terry, 2003; Yaqi Hu, vd. 2018). Kil, kil mineralleri için eser elementler arasındaki yüksek afinite nedeniyle eser elementlerle ilişkili toprağın ana bileşenidir (Tume vd. 2006). Kum fraksiyonunun Cr, Cu, Pb, Zn ile güçlü bir pozitif ilişkisi de Al, Mn Co ve Ni ile güçlü bir negatif ilişki göstermiştir. Konsantrasyon. Sonuçlar ayrıca silt ve CaCO₃'ün Cr, Cu, Pb ve Zn ile güçlü bir negatif korelasyonu ve 0,01; 0,05 anlamlılık düzeyinde gözlenen Al, Mn, Co ve Ni ile güçlü bir pozitif korelasyon gösterdi (Tablo 4.10). Esmaeili vd. (2014) CaCO₃'ün Al, Co, Cr, Fe ve Ni ile negatif korelasyon gösterdiğini belirtmiştir. Roca vd. (2012) CaCO₃ ve Cd, Cu, Ni, Pb, Zn arasında negatif bir korelasyon kaydetmiş ve ağır metallerin bol Ca²⁺ mevcudiyetinde ikincil karbonat birikimlerine dahil olmadığını iddia etmiştir. Bu nedenle, CaCO₃ liçi topraklarda ağır metallerin varlığını azaltır. Sharma vd. (2005), CaCO₃'ün komplekslerinde Zn, Cu ve Mn tutabildiğini ve Fe çökmesine neden olabileceğini. Kurak ve yarı kurak ortamlarda, ağır metaller karbonatlar, sülfatlar, fosfatlar ve hidroksitler olarak çökebilir. Karbonatlar kurak

ve yarı kurak alanlarda diğer katı fazlardan daha kararlı bir fazdır. Ağır metallerle birçok bağlantıya sahip toprak özellikleri %OM, %silt, %CaCO₃ ve kumdur.

Bu bulgular, bu topraklardaki ağır metallerin adsorpsiyonunun ve tutulmasının, %OM, silt%, %CaCO₃ ve kum yüzdesi gibi çeşitli faktörlerden etkilendiğini göstermektedir. Bunun yerine, ağır metal içeriği ile zayıf bir ilişkisi olan toprak özellikleri pH ve kildi. Silisyum ve alüminyum oksitlerin TWW ile sulanan alana yüzde 91,73 ve sulanmayan alanda yüzde 78,41 oranında hakim olduğu incelenen toprakların mineral bileşimi bu sonucu desteklemektedir. Bu tür topraklarda genellikle demir oksitler bulunmaz ve yüksek değişim potansiyeli olan kil mineralleri ve ağır metaller, düşük toprak kili içeriğinden dolayı OM ile kilden daha etkili bir şekilde bağlanma eğilimindedirler (Tablo 4.7).

Ağır metaller tipik olarak OM üzerinde adsorbe edilir ve kararlı biyo-metalik kompleksler oluşturur. Bu nedenle, OM bakımından zengin topraklar ağır metallerin göçünü ve biyolojik aktivitesini azaltabilir (Halim, vd. 2003; Liu, vd. 2009). Benzer şekilde, El-Abbas, vd. (1972)'de benzer şekilde OM ve kilin ağır metallerle büyük ölçüde ilişkili olduğunu bulmuşlardır. Kil parçacıkları, yüksek yüzey alanı ve yük yoğunluğu nedeniyle OM'yi adsorbe etmek ve kil-organik kompleksler oluşturmak için daha muhtemeldir. Toprağın yüksek kil içeriğine sahip küçük gözenekleri ve zayıf havalandırması, aerobik mikropların aktivitesini uzatmak, OM'nin ayrışmasını zayıflatmak ve birikiminden yararlanmaktan sorumludur.

Bu nedenle, yüksek kil içerikli toprak nispeten yüksek OM içeriğine sahiptir. Sonuçlar, belirli ağır metal ve OM, kil fraksiyonu arasındaki korelasyonun, ağır kumlu dokuya bağlı olduğu iddia edilen topraktaki düşük kil ve OM içeriğinin negatif olması nedeniyle, ağır metal konsantrasyonuna karşılık geldiğini göstermiştir. Ağır metaller arasında bir korelasyon çalışması da yapılmıştır (Tablo 4.11). Romic ve Romi'ye (2003) göre elementler arası ilişkiler ağır metaller ve bunların yolları hakkında bilgi vermektedir. Öğeler arasındaki ılımlı ilişkiler, bu öğelerin ortak bir kaynağa sahip olduğunu ancak kesinlikle aynı kaynaktan olmadığını ve öğeler arasındaki zayıf ilişkinin farklı kökenleri olduğunu göstermektedir. (Tadesse vd. 2018).

Tablo 4.11 Ağır metal içerikleri arasındaki Pearson korelasyon matrisi

.	Al	Mn	Co	Cr	Cu	Ni	Pb
Mn	0,218	1,000					
Co	0,644**	0,690**	1,000				
Cr	-0,635**	-0,734**	-0,919**	1,000			
Cu	-0,711**	-0,628**	-0,734**	0,825**	1,000		
Ni	0,331	0,610**	0,553*	-0,705**	-0,690**	1,000	
Pb	-0,486*	-0,657**	-0,706**	0,602**	0,591**	-0,453	1,000
Zn	-0,637**	-0,732**	-0,884**	0,868**	0,649**	-0,538*	0,690**
** Korelasyon 0,01 düzeyinde anlamlıdır (2-uçlu), * Korelasyon 0,05 düzeyinde anlamlıdır (2-uçlu).							

Sonuçlar, Cr ile Zn ve Cu, Co / Mn, Co / Al, Mn / Ni, Cu / Pb, Zn / Pb ve Co / Ni'nin her birinin 0,868; 0,825; 0,690 R değerleri ile güçlü bir ilişki olduğunu göstermektedir. Sırasıyla 0,644; 0,610; 0,591; 0,690 ve 0,553. Her ne kadar korelasyon mutlaka nedensellik anlamına gelmese de, teorik olarak ortak bir kaynak veya kaynak anlamına geldiği varsayılmaktadır (Wilcke, vd. 1998; Gil vd. 2004) ve ekili topraklar bu ağır metaller tarafından aynı anda kontamine olmuşlardır. Bu ilişkilerin, özellikle Pb / Cu, P / Zn, Cu / Zn, Cu / Cr'in güçlü pozitif ilişkisinin, toprak kirliliğinin bir yansıması olduğu düşünülmektedir. Alternatif olarak, Mn ve Al, Cr, Cu, Pb ve Zn metallerine negatif bağlanır, bu da her ikisi de esas olarak topraktan türetilbilse de, diğer elementlerin çeşitli Mn ve Al kaynaklarını gösterir. Temel bileşen analizi ve küme analizi ile karşılaştırılabilir bulgular elde edilmiştir.

4.2.3 Coğrafi Birikim Endeksi

Arka planın veya taban çizgisinin üzerindeki bir element zenginleştirmesini ölçmek için kullanılan bir yaklaşım, coğrafi birikim indeksini belirlemektir. Bu yaklaşım, ölçeğin sayısal değerinin artmasına dayalı olarak yedi zenginleştirme sınıfı ile kirlilik yoğunluğunu ölçmek için kullanılmıştır (Tablo 3.2). Tablo 4.12, bu çalışmada dikkate alınan metallerin coğrafi birikim endeksinin sonuçlarını sunmaktadır.

Igeo değerleri, araştırılan bölgede incelenmekte olan orta derecede metal kirlenmesine karşı kirlenmemiş olduğunu gösterir, ancak her bir metale ve numunenin konumuna bağlı olarak bazı varyasyonlar bulunur. Ortamdaki en kirlletici metaller arasında Pb, ilgili maksimum ve ortalama Igeo değerleri (0,76 ve 0,43) ile gösterildiği gibi topraklarda belirgin bir şekilde birikir. Buna karşılık, gereksiz

eleman Co (- 0,70) ve Mn (-0,41) ve Ni (-0,49) gibi küçük elemanların Igeo değerleri sıfırdan küçüktür.

Tablo 4.12 Sulanan alanın yüzey tabakasındaki jeokümülayon indeksleri

Pedon	Al	Mn	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
P1	0,08	-0,40	-0,65	0,08	0,30	-0,47	0,44	0,30
P2	0,33	-0,44	-0,49	0,02	0,46	-0,61	0,59	0,12
P3	-0,10	0,16	-0,80	0,03	0,58	-0,35	-0,04	0,42
P4	0,16	-0,87	-0,51	0,14	0,10	-0,32	0,24	0,31
P5	-0,20	-0,39	-0,69	0,09	0,46	-0,75	0,76	0,26
P6	0,23	-0,49	-1,07	0,02	-0,02	-0,41	0,55	0,19
Mean	0,08	-0,41	-0,70	0,06	0,31	-0,49	0,43	0,27
Max.	0,33	0,16	-0,49	0,14	0,58	-0,32	0,76	0,42
Min.	-0,20	-0,87	-1,07	0,02	-0,02	-0,75	-0,04	0,12
St.Dev.	0,18	0,30	0,19	0,04	0,21	0,15	0,26	0,09

4.2.4 Ağır Metal Zenginleştirme ve Kökenlerinin Belirlenmesi

4.2.4.1 Zenginleştirme faktörü (EF)

Zenginleştirme faktörü, her bir metal konsantrasyonunu referans elemene (Al) karşı normalleştirerek toprak kirleticisinin ve antropojenik birikimin varlığını ve yoğunluğunu değerlendirmek için hesaplanmıştır.

Tablo 4.13 Ağır metal zenginleştirme faktörünün tanımlayıcı istatistikleri

	Al	Mn	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Toprak horizonu (A)								
Ort.	1	0,84	0,62	6,31	5,88	0,74	12,11	9,31
Min.	1	0,61	0,49	4,74	3,57	0,60	5,96	5,39
Max.	1	1,13	0,73	9,05	8,74	0,87	22,55	13,05
St.Sp.	0	0,18	0,09	1,57	2,29	0,11	5,39	2,43
Toprak horizonu (Bca)								
Ort.	1	1,06	0,85	4,00	4,47	1,19	10,69	8,34
Min.	1	0,84	0,58	3,03	3,58	1,03	5,36	5,77
Max.	1	1,38	1,10	5,61	6,03	1,30	16,46	12,99
St.Sp.	0	0,17	0,18	0,92	0,82	0,09	4,09	2,46
Toprak horizonu (Cca)								
Ort.	1	1,07	1,05	2,20	2,52	1,11	7,57	4,79
Min.	1	0,76	0,95	1,64	2,20	0,92	3,72	3,53
Max.	1	1,45	1,18	3,30	3,38	1,40	12,23	5,96
St.Sp.	0	0,21	0,08	0,69	0,40	0,16	3,44	0,93

Analiz edilen numunelerin, aynı doku, kimyasal ve mineralojik kompozisyonun yakındaki kontamine olmamış numuneleri (kontrol alanı) ile karşılaştırılmasıyla gerçekleştirilen kimyasal normalizasyon. Zenginleştirme değerlerine dayanan beş kirlilik seviyesinin aşağıdaki gibi olduğu ileri sürülmüştür: $EF \leq 2$, kirliliğin az olduğu veya hiç olmadığı anlamına gelir; $2 < EF < 5$ orta derecede kirlilik; $5 < EF < 20$, önemli bulaşma; $20 < EF < 40$, güçlü kontaminasyon ve $EF > 40$ aşırı kontaminasyona işaret eder (Usman vd. 2017). Hernandez vd. (2003), $EF \sim 2$ değerinin antropojenik kaynakların ağır metalleri etkileyemediğini ve öncelikle toprak malzemelerinin ebeveynleri ve doğal ayrışma süreçleri tarafından kontrol edildiğini ileri sürdüğünü belirtmiştir. Aksine, EF değerleri ikiden fazla olan toprak numuneleri, ağır metalin çevresel varlığının litojenik kökenli sonuçtan ziyade insan aktiviteleri olduğunu göstermektedir.

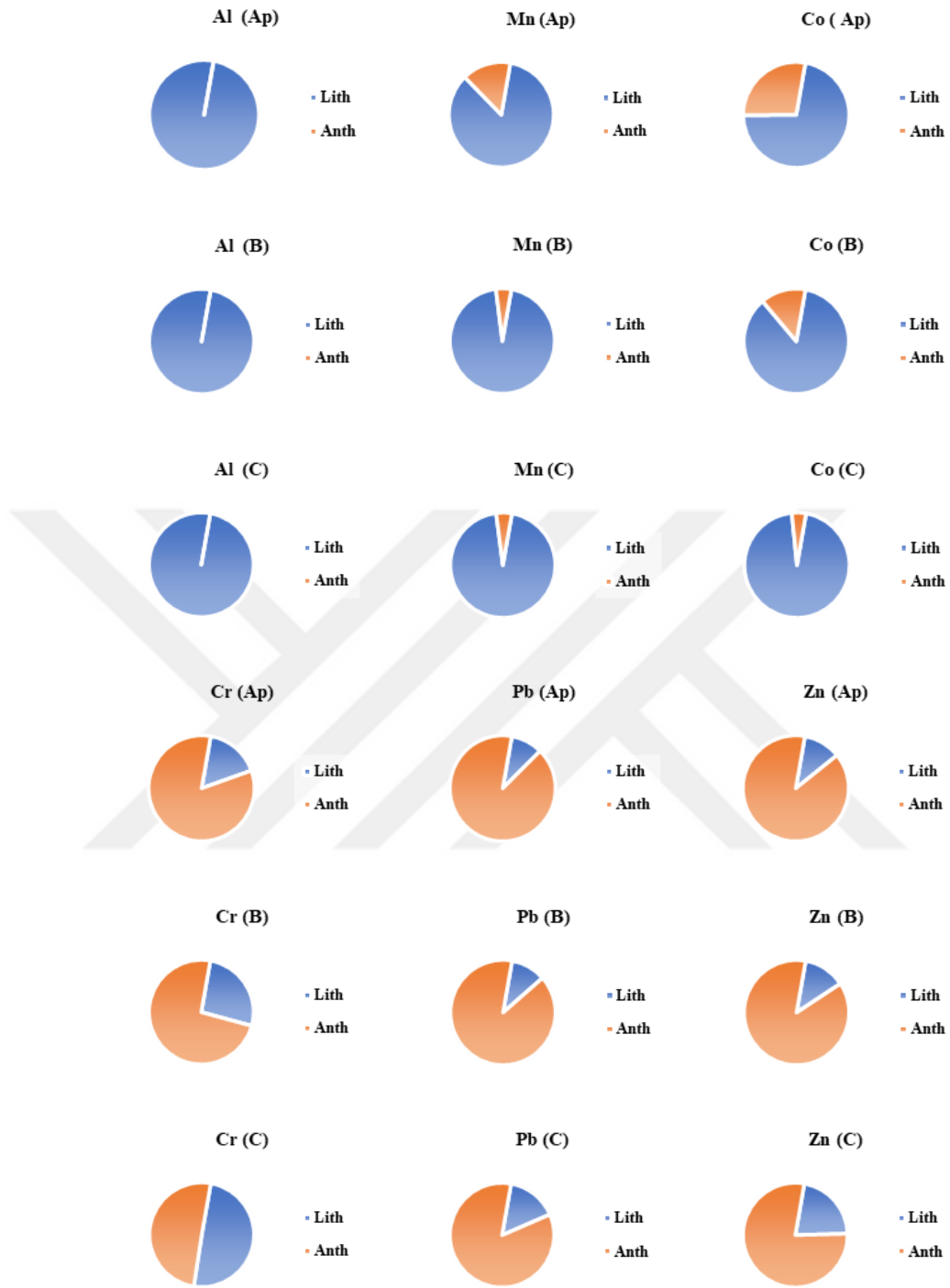
Tablo 4.12, ağır metal zenginleştirme faktörlerinin tanımlayıcı istatistiklerinin sonuçlarını özetlemektedir. Toprak örneklerindeki tek bir metalin ortalama EF değerlerinin aşağıdaki sırayla azaldığı gözlenmiştir: Pb (7,57-12,11) > Zn (4,79-9,31) > Cr (2,20-6,31) > Cu (2,52-5,88) > Ni (0,74-1,11) > Mn (0,84-1,07) > Co (0,26-1,05). Sonuçlar, ağır metaller için zenginleştirme oranı değerlerinin toprak örnekleme derinliği ile değiştiğini göstermiştir. Birinci yüzey tabakasında (Ap), Pb, Zn, Cr ve Cu için ortalama zenginleştirme oranları, yüzey altı tabakası (C) için olanlardan daha yüksek bulunmuştur.

Zenginleştirme oranının ortalama değerlerine dayanarak, Toprak numuneleri önemli ölçüde Pb, Zn, Cr ve Cu kontaminasyonu gösterdi ve Mn, Co ve Ni için hiç veya çok az kirlilik gösterdi. Pb, Zn, Cr ve Cu için EF'nin ortalama değerleri 2'den yüksekti, bu da kontaminasyonlarının endişe verici olabileceğini düşündürmektedir. Pb, Zn, Cr ve Cu için EF'nin ortalama değerleri 2'den yüksekti, bu da kontaminasyonlarının endişe verici olabileceğini düşündürmektedir.

Hernandez vd. (2003). $EF \leq 2$ değeri antropojenik kaynakların ağır metali etkileyemediğini ve esas olarak toprakların ana malzemeleri ve doğal ayrışma süreçleri tarafından kontrol edildiğini göstermektedir. Aksine, EF değerleri > 2 olan

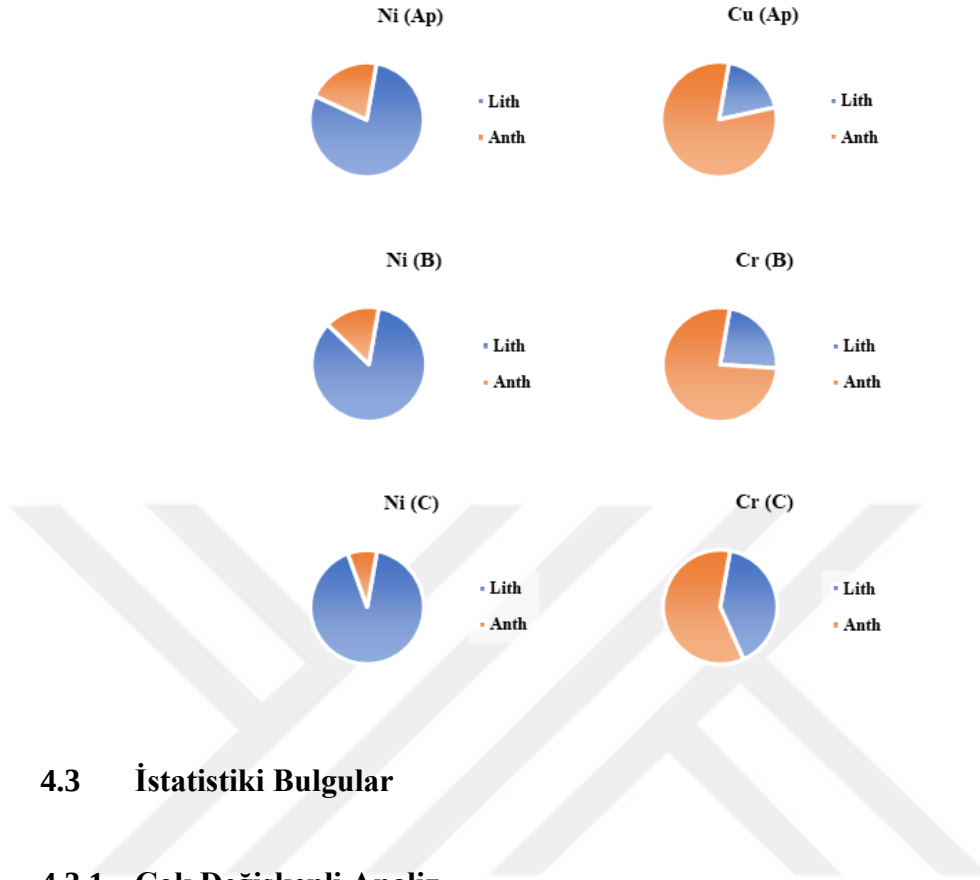
toprak numuneleri, ağır metalin çevresel varlığının litojenik kökenli sonuçtan ziyade insan aktiviteleri olduğunu göstermektedir.

Bu nedenle, toprak numunelerinde çok daha düşük EF'ye sahip Al, Mn, Co ve Ni'nin ağır metalleri, ana malzemeler veya doğal toprak oluşturma faktörleri ve süreçlerinin bir sonucu olabilir (Tablo 4.13 ve Şekil 4.14). Bununla birlikte, çoğu toprak örneğinde Pb, Zn, Cr ve Cu'nun 2'den büyük EF değerleri, antropojenik girdilerin bu dört ağır metali güçlü bir şekilde etkilediğini göstermektedir. EF değerlerinin sonuçları doğrultusunda, bu metallerin hesaplanan litojenik ve antropojenik oranı (Şekil 4.14) > %50'den daha yüksek anlamlı antropojenik katkı göstermiştir (özellikle çok daha yüksek oranda Pb ve Zn). Bu, bu minerallerin toprakta esas olarak insan kaynakları tarafından bulunduğunu ve atık sudan kaynaklanan mineral kontaminasyonunun meydana geldiğini gösterir.



Şekil 4.14. Toprak ufkunda litojenik ve antropojenik ağır metaller.

Şekil 4.14'ün devamı



4.3 İstatistiki Bulgular

4.3.1 Çok Değişkenli Analiz

Çok değişkenli analizden önce, hem Mn hem de Pb normallik için test edilen tüm element konsantrasyonları, verilerin dönüştürülmesinden önce Shapiro-Wilk normallik testi P'den (0,05) geçti. Tablo 4.14, Shapiro – Wilk'nin normallik testi için çarpıklık, basıklık ve önem düzeyinin parametrelerini göstermektedir. Diğer değişkenler puanlanırken, veriler biraz çarpık ve kuikotikti, ancak normaliteden önemli ölçüde farklı değildi. Box-Cox dönüşümü ile karşılaştırıldığında, log-dönüşümü Shapiro – Wilk'u geçmeyen dört dönüştürülmüş değişken (Al, Cr, Ni ve Zn) olmasına rağmen, veri kümelerinin çarpıklık değerlerini önemli ölçüde azalttı. normallik testi.

4.3.2 Temel Bileşen Analizi (PCA)

Tablo 4.14, ağır metal içerikleri için PCA sonuçlarını göstermektedir. Ağır metaller, tüm veri varyasyonlarının %87,'ini temsil eden iki bileşenli bir model halinde

düzenlenmiştir. Döndürülmüş bileşen matrisinde, ilk PC (PC1, %49 varyans), Ni, Mn, Co ve Al, ikinci PC (PC2, %38,4 varyans) Zn, Cu, Pb ve Cr idi. PC1 litojenik bir bileşen olarak görülebilir, çünkü elementlerin varyasyonu ana kayalar tarafından yönetiliyor gibi görünmektedir. Ana kaya faktörü, toplam varyansın %49'unun ve en önemli bileşen olduğunu açıklar. Bu sonuç, Ni, Mn, Co ve Al dağılımının, birinci ana bileşene dahil edilen litojenik kontrole sahip olduğunu düşündürmektedir. İlk özdeğerleri takip eden veri setinden türetilen iki faktör, toprak elementlerinin toplam varyasyonunun (Al, Mn, Co, Cr, Cu, Ni, Pb ve Zn) %87,1'ini oluşturan Tablo 4.13 ve Şekil 4.14 ile sonuçlanır.). Döndürülmüş bileşen matrisinin verileri, birinci bileşenin (PC1) Ni, Mn, Co ve Al ile sağlam bağlantısını gösterdi.

Tablo 4.14 Toplam varyans ve ağır metal içerikleri için bileşen matrisleri

İstatistik	Parametre	Raw data	Log	Box-Cox	Parametre	Raw data	Log	Box-Cox
Skewness	Al	-0,79	-1,00	-0,791	Cu	0,82	0,31	0,822
Kurtosis		-0,74	-0,48	-0,742		0,08	-0,89	0,077
Sha-W p		0,01	0,00	0,005		0,04	0,26	0,043
Skewness	Mn	0,10	-0,18	0,099	Ni	-0,01	-0,10	-0,011
Kurtosis		-1,20	-1,19	-1,197		-1,96	-1,92	-1,957
Sha-W p		0,32	0,29	0,317		0,00	0,00	0,001
Skewness	Co	0,78	0,34	0,776	Pb	-0,22	-0,54	-0,216
Kurtosis		-0,33	-0,83	-0,332		-1,30	-1,00	-1,296
Sha-W p		0,03	0,16	0,027		0,14	0,05	0,141
Skewness	Cr	0,32	-0,26	0,323	Zn	0,11	-0,03	0,109
Kurtosis		-0,90	-0,72	-0,897		-1,76	-1,80	-1,763
Sha-W p		0,03	0,07	0,029		0,00	0,00	0,004

İkinci bileşen (PC2), Zn, Cu, Pb ve Cr tarafından oluşturulan toplam varyansın %87,10'unu açıklamıştır. PC1 litojenik bir bileşen olarak düşünülebilir, çünkü ana kayalar metallerin değişkenliğini etkileme eğilimindedir. Ana kaya değişkeni, yüzde 48,66'lık toplam varyansı açıklar. Bu sonuç, Ni, Mn, Co ve Al dağılımının birinci ana bileşende litojenik bir etkiye sahip olduğunu gösterir. Bununla birlikte, bu bileşenlerin çalışma alanında noktasal olmayan kaynak emisyonu. Bu çalışmada, Al / Co, Al / Mn, Mn / Co ve Mn / Ni birbiriyle yüksek derecede ilişkiliydi. Diğer bazı araştırmacılar, Ni, Mn, Co ve Al'nin ana kayalarla ilişkili olduğunu buldular, bu da bu ağır metallerin toprak oluşturan faktörlerle ilişkili olduğunu ve doğal kökenlerini öne sürdüğünü gösterdi (Taghipour, vd. 2011; Yuanan Hu vd. 2013). PC2'deki Zn, Cu, Pb ve Cr, insan aktivitelerinin bir sonucu olarak düşünülebilir. Yüksek bakır

içeriği, bakır içeren tarım kimyasallarının uygulanmasından kaynaklanabilir (Jinling Li vd. 2009). Alternatif olarak, sulama için kullanılan TWW, yüksek Cu içeriğinin bir başka nedeni olabilir (Micó vd. 2006). Cu ve Zn, spesifik tarımsal faaliyetlerle ilişkilendirildi ve Pb, otomotiv egzozundan çıkarıldı; her üç metal de insan aktivitesine katkıda bulundu. Toplam Ni içeriği kanalizasyon sulamasından kaynaklanmış olabilirken, Pb içeriği öncelikle çalışma alanı yakınındaki otoyollardan çıkan atık su ve araç dumanından kaynaklanmıştır (Gu ve Wu, 2000). Doğal topraktaki Cu ve Zn'nin benzer jeokimyasal afinite sergilediği bilinmektedir (Spurgeon vd. 2008), Cu'nun PC2'ye ait tüm elementlerle yüksek düzeyde korelasyon göstermesi nedeniyle bu çalışma alanında gösterilmiştir (Tablo 4.15). Tarım alanlarında birkaç on yıl süren yoğun toprak işleme nedeniyle, uzun süreli TWW sulama, çalışma alanı topraklarında biriken önemli bir ağır metal kaynağı olabilir. Ayrıca, bu çalışma alanı bir Akdeniz alüvyon bölgesidir ve benzersiz doğal koşulları, atmosferik birikimi destekler, böylece toprak yüzeyinde biriken ağır metalleri beraberinde getirir ve bu da TWW sulamaya ek olarak ağır metal birikiminin artmasına neden olur. Bu çalışmada, Zn, Cu, Pb ve Cr'nin antropojenik bir bileşen oluşturduğu sonucuna varılırken, geri kalan elementlerin (Ni, Mn, Co ve Al) ana kayalarla ilişkili olduğu görülmektedir.

4.3.3 Kümeleme Analizi (CA)

Hiyerarşik Küme Analizinin sonuçları, çalışma alanında iki farklı kontaminasyon kaynağı (iki element kümesi) olduğunu gösteren her bir kümenin birbirleriyle önemli ölçüde ve kuvvetli bir şekilde ilişkili ve bir küme oluşturduğu farklı metallerden oluştuğunu gösteren Faktör Analizi sonuçlarını takip etmektedir. (Şekil 4.19). Birincisi (C1) daha önce doğal olarak kabul edilen elementleri (Mn, Ni, Co ve Al) içerirken ikincisi (C2) antropojenik (Zn, Cu, Pb ve Cr) elementleri içeriyordu. Önceki çalışmalara dayanarak, sonuçlar Zn, Cu, Pb ve Cr'in esasen antropojenik olduğunu, Mn, Ni, Co ve Al'nin doğal kaynaklara sahip olduğunu ortaya koydu. Elde edilen sonuçlar, ağır metallerin PCA, HCA, EF ve antropojenik katkı analizlerine dayanan litojenik veya antropojenik metaller dahil olmak üzere iki kategoriye ayrılabilirliğini göstermektedir. Birinci grup, litojenik kökenli PCA'nın ilk faktöründe bulunan Mn, Ni, Co ve Al'den oluşur ve toprakların ana materyalleri esas

olarak değişkenliklerini kontrol edebilir. Antropojenik katkı verilerinden de belirtildiği gibi, PCA'daki ilk faktörün dört metali (Mn, Ni, Co ve Al), esas olarak toprak oluşturan faktörler tarafından kontrol edilen önemli bir litojenik katkı gösterdi. İkinci grup, PC2'de en yüksek yükü gösteren Zn, Cu, Pb ve Cr'yi içerir. Toplam toprak örnekleme derinliğindeki ortalama Zn, Cu, Pb ve Cr EF değerleri sırasıyla 4,97 ile 9,52; 2,35 ile 5,39; 6,53 ile 12,11 ve 1,81 ile 5,51 ve antropojenik katkısı %50'den fazla idi (Şekil 4.19) . İncelenen toprak örneklerinde artan Zn, Cu, Pb ve Cr seviyeleri, çoğunlukla TWW'nin boşalması nedeniyle çoğunlukla antropojenik kaynaklardan kaynaklandığını düşündürmektedir. Sonuç olarak, zenginleştirme oranının ortalama değerlerine dayanarak, toprak örnekleri Pb, Zn, Cr ve Cu için önemli kirlilik gösterdi ve Mn, Co ve Ni için hiç veya çok az kirlilik gösterdi. Korelasyon matrisi ve çok değişkenli analiz ile kombinasyon halinde zenginleştirme faktörü, TWW ile sulanan topraklardaki ağır metallerin litojenik türevli (Mn, Ni, Co ve Al) ve antropojenik (Zn, Cu, Pb ve Cr) olmak üzere iki gruba ayrılmasını önerir.). Bu nedenle TWW, toprağın ve çevredeki ortamın uzun vadeli kirlilik yüklenmesini önlemek ve kontrol etmek için uygun iyileştirmeden sonra çevreye değarj edilmelidir. Gelecekteki çalışmalar, çevre topraklarda ve yeraltı suyunda ağır metallerin kirlilik seviyelerinin araştırılmasına odaklanmalıdır.

4.4 Co, Cr, Cu, Ni, Zn ve Pd Dağılımı ve Mobilitesi Üzerine Etkileri

Çözeltideki ağır metallerin konsantrasyonunun çoğunlukla çevreye maruz kalma ve tehdit ile belirlendiği toksisite derecesini yansıtmak için yaygın olarak kullanılan ağır metallerin toplam toprak içeriği. Kaya, toprak ve bitki ortamlarının doğal cirosu, ana malzemeden miras alınan toprak profillerindeki ağır metallerin dağılımını sürekli olarak değiştirir. Toprak horizonlarındaki toplam ağır metal içeriğinin bilinmesi, potansiyel davranışları hakkında sınırlı bilgi sunar. Çevresel etkiyi değerlendirmek için HM'nin toprak ve çözelti arasındaki dağılımını tanımak zorunludur. Ağır metallerin davranışlarını sınıflandırmak için toplam konsantrasyon ölçümleri ve kimyasal toprak fraksiyonu gereklidir. Ağır metaller toprakta suda çözünür, değiştirilebilir, karbonata bağlı, Fe/Mn okside bağlı, OM-bağlı ve artık gibi çeşitli kimyasal formlara sahiptir (Tessier vd. 1979). Dizi kimyasal ekstraksiyonu, ağır metal kimyasal bileşenlerinin ayrılması için toprakta yaygın olarak kullanılır (Kabala

ve Singh, 2001). En yaygın ekstraksiyon yöntemlerinden biri (Tessier vd. 1979) halen tartışılıyor, güncelleniyor ve daha geniş bir çevre evresine yayılıyor (Bashir, vd. 2009; Rodgers, vd. 2015). Metallerin reaksiyonu ve beklenen çevresel bulunabilirliği, genellikle kavramsal mineral fazlarıyla ilişkili artan reaktif saldırganlığı sırasına göre azalır (Bacon ve Davidson, 2008). Çeşitli topraklarda ve organik materyallerde ağır metal tayini üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Ana amaç, metal formlarını bitki emilimi için kullanılabilirlikle ilişkilendirmektir. Libya'nın Misurata bölgesindeki TWW sulamasından etkilenen topraklarda metallerin türleşmesi hakkında bilgi bulunmamaktadır. Bu çalışma TWW-irrigasyonunun ağır metal (Co, Cr, Cu, Ni, Zn ve Pd) fraksiyonları, derinlik dağılımı (hareketlilik) ve değişkenlik üzerindeki uzun vadeli etkilerini tahmin etmektedir. Araştırma, TWW-irrigasyonu nedeniyle ağır metal kontamine olmuş toprakların risk değerlendirmesi, dekontaminasyon ve iyileştirilmesi için bir çerçeve olarak kimyasal davranışı anlamak için önemlidir. On iki pedondan toplanan TWW-sulu ve kontrol-kuru toprak numunelerinde potansiyel olarak toksik olan ağır metallerin (Co, Cr, Cu, Ni, Zn ve Pd) operasyonel olarak tanımlanmış fraksiyonları (Tessier vd. 1979) ekstraksiyon şeması kullanılarak belirlenmiştir. Metallerin kararsızlığı ve hareketliliği, ekstrakt yumuşaklığı ve ekstraksiyon sekansındaki ilgili metal konsantrasyonu ile belirlenmiştir.

4.4.1 Kobalt (Co)

Kobalt esas olarak karbonat (%42,7, kontrol-kuru pedonlar ve %30,8, TWW-sulu pedler) ve Fe/Mn (ortalama %33,1, kontrol-kuru pedonlar ve %33,5, TWW-sulu pedonlar) ile ilişkilidir. Tersine, kuru kontrol içindeki organik kısımda yüzey ufkunda minimum bir miktar dışında kobalt (on ppm'den az) tespit edilmemiştir. Bununla birlikte, rezidüel fraksiyonda önemli miktarda toplam kobalt bulunur ve bu da OM fraksiyonundan belirli bir miktarda kobalt içerebilir (Şekil 4.18).

Nötr pH civarında, karbonat fazı metalleri izlemek için bir lavabo görevi görür (Kural, 1998). Tablo 4.18'de gösterildiği gibi, karbonat fraksiyonları toplam kobalt seviyeleri ile pozitif ilişkiler göstermiştir. Adriano (2001) topraktaki kobalt emme kapasitesi ile kobalt durumu arasında yüksek bir korelasyon olduğunu göstermiştir.

Fe/Mn oksit fraksiyonunda gözlenen toplam kobalt oranı, kobaltın oksidik yüzeyler üzerindeki kimyasal emilimine atfedilebilir. Adriano (2001) ayrıca toprağın Fe ve Mn hidröz oksitlerinde kobalt birikimini bildirmiştir. Fe oksitler tarafından kobaltın seçici adsorpsiyonuna gösterilen dikkat çekici afinite, kobalt ile ilişkilerini açıklayabilir. Buna rağmen, Mn mineralleri ile zenginleştirilmiş bazı topraklarda, kobaltın Mn ile ilişkisi, kobalt dağılımını belirleyen diğer faktörler üzerinde (Kabata, vd. 2001), Mn oksitlerin kimyasında temel olduğunu belirten bir otoriter etki gösterecektir. toprak kobaltı (Adriano, 2001). OM ve değiştirilebilir fraksiyonlar, kontrol kuru pedonların yüzey ufkundaki toplam kobaltın ihmal edilebilir bir kısmını oluşturdu ve yeraltı ufuklarında tespit edilmedi. Tersine, bu fraksiyonlar TWW ile sulanan pedonların karşılık gelen ufkunda önemli ölçüde artmıştır. Her neyse, rezidüel olmayan fraksiyonlarla (esas olarak karbonat + Fe-Mn oksitler) ilişkili kobalt seviyeleri önemliydi.

4.4.2 Krom (Cr)

Kromun çoğu, incelenen toprakların kalıntı, OM ve Fe/Mn jeokimyasal fraksiyonları ile ilişkiliydi (Şekil 4.19). Bununla birlikte, topraklar, yukarıda bahsedilen fraksiyonlarda toplam kromun dağılımında belirgin farklılıklar sergilemiştir. Öte yandan, toplam kromun eksik bir kısmı değiştirilebilir ve karbonat fraksiyonları ile birleşir. Değiştirilebilir ve karbonat fraksiyonlarında bu kadar düşük oranda krom, Cr taşıyan minerallerin varlığını gösterebilir. Redoks durumu, elektron verici veya alıcıların varlığı, oksidasyon durumu, pH, toprak mineralleri, rakip iyonlar, kompleks yapıcılar ve benzerleri, topraktaki krom davranışını yönetmek için tasarlanmıştır. PH'ın kromun organik madde tarafından adsorpsiyonunu etkiledi ve Fe, Mn, Al oksitler (Adriano, 2001), Cr'nin ilgili fraksiyonlarla gözlemlenen ilişkilerini açıklayabilir. Artık fraksiyonlar ile toplam krom seviyeleri arasında bulunan güçlü pozitif ilişki (Tablo 4.16), topraktaki krom ölçüsüne doğal girdilerin önemini yansıtabilir. Benzer çalışmalar Fe – Mn oksitlerin (Stalikas, vd. 1999) veya Fe-oksitler ve OM fraksiyonunun (Ahumada vd. 1999; Stalikas vd. 1999) toplam krom oranları. Sonuç olarak, Cr'nin farklı jeokimyasal fraksiyonlarla ilişkisi, $OM > Fe / Mn > karbonat$ geable değiştirilebilir.

4.4.3 Bakır (Cu)

Toplam bakırın kütlesi esas olarak artık fraksiyonda bulunmuştur (Şekil 4.20). Bakır artık fraksiyonu, bu topraklardaki toplam Cu'nun yaklaşık üçte birini oluşturmuştur. Tersine, artık olmayan fraksiyonların büyük kısmı OM fraksiyonundan (ortalama, %23, kontrol-kuru toprak pedonları; %27,1 TWW-sulu toprak pedonları), Fe / Mn oksitlerden (ortalama, %24,8 kontrol) ekstrakte edilen bakırdan oluştu. - kuru toprak pedonları; %21,7 TWW-sulu toprak pedonları ve karbonat (ortalama, %11,0 kontrol-kuru toprak pedonları; %11,6 TWW-sulu toprak pedonları) fraksiyonları. Öte yandan, değiştirilebilir fraksiyondaki bakır, çalışma topraklarının toplam bakırının en az önemli (ortalama %9,2 kontrol-kuru toprak pedonları; %5,1 TWW-sulu toprak pedonları) idi. Genel olarak, çalışma pedlerindeki farklı jeokimyasal fraksiyonlarla bakır ilişkisinin ortalama yüzdesi, artık (F5) > Fe / Mn oksitler (F3) > OM (F4) > Karbonat (F2) > değiştirilebilir (F1) düzeyindeydi. Diğer araştırmacılar (Hickey ve Kittrick, 1984; Ma ve Rao, 1997; Adel, vd. 2006; Haroon, vd. 2019) topraklarda ve tortulardaki bakırın çoğunun ilişkili olduğunu buldu. kalıntı fraksiyon (F5) ile. Kalıntı fraksiyonunda yüksek bir bakır konsantrasyonu da (Karathanasis ve Pils, 2005) tarafından rapor edilmiştir ve alümino-silikat minerallerinin yapısındaki Cu-Al ikamesine atfedilmiştir. (Adriano, 2001; Kabata, vd. 2001) ile OM, Fe / Mn oksitler, kil mineralleri, fosfatlar ve karbonatların bakırdaki toprakların adsorpsiyonunu yönettiği belirtilmiştir. (Taylor, 1965), bakırın Fe-Mn oksitlerle ilişkisini Cu_{2+} ve Fe_{2+} rekabetçi sorpsiyon veya birlikte çökeltme işlemlerine bağladı. Bunlardan Fe/Mn oksitler ve OM, Cu'nun toprak bileşenleri arasındaki dağılımını büyük ölçüde etkiler. Gözlemlenen OM seviyelerinin nispeten düşük seviyelerine rağmen (Ek 1), toplam fraksiyon seviyesi organik fraksiyonla (F4) önemli ölçüde ilişkili bulunmuştur (Tablo 4.16). Ayrıca, organik olarak bağlanmış bakır, inorganik çökeltiler ve tortusal fraksiyon ile ilişkili bakırdan daha fitoyararlıdır. Buna karşılık, Pb dışında Cu, Fe ve Al oksitler ve oksihidroksitler üzerindeki tüm geçiş metallerinin en kuvvetli adsorbe edilmesidir (Adriano, 2001). Nötr ile alkalın pH'da, baskın hidroliz ürünü ($Cu(OH)_2$), hidroksit fazı olarak karbonat fraksiyonu reaktifleri ile ekstrakte edilebilir (Kural, 1998). Böyle bir açıklama, toplam Cu'nun önemli bir yüzdesinin sekestrasyonunda karbonat fazının gözlenen katkısının altında kalabilir (Şekil 4.20 ve Tablo 4.16).

Tablo 4.15 Ağır metallerin Pearson korelasyon matrisi

HM		Kontrol alanı	Sulanan alan		Kontrol alanı	Sulanan alan
F1	Co	-	0,826**	Cu	0,873**	0,442
F2		0,587*	0,553*		0,823**	0,437
F3		0,656**	0,890**		0,777**	0,596**
F4		-	0,051		0,628**	0,847**
F5		0,169	0,691**		0,808**	0,727**
F1	Cr	0,644**	0,817**	Ni	-0,297	0,520*
F2		0,453	0,464		0,276	0,569*
F3		0,880**	0,618**		0,643**	0,790**
F4		0,961**	0,839**		0,341	0,316
F5		0,604**	0,702**		0,707**	0,756**
F1	Pb	0,890**	0,332	Zn	0,711**	0,810**
F2		0,858**	0,867**		0,780**	0,704**
F3		0,924**	-,275		0,731**	0,618**
F4		0,902**	0,612**		0,663**	0,440
F5		0,965**	-0,621**		0,886**	0,570*
*Korelasyon 0,05 düzeyinde anlamlıdır (2-üçlü). ** Korelasyon 0,01 düzeyinde anlamlıdır (2-üçlü).						

Diğer ağır metallerde olduğu gibi, değiştirilebilen fraksiyondaki bakır, pH değerinin, alkalın bir ortamda iyonlar veya kompleksler olarak bakırın spesifik adsorpsiyonuna karşı hayati etkisine atfedilebilecek en düşük oranı oluşturur. Bakır esas olarak doğal koşullar altında nispeten çözünmez olan artık, OM ve Fe-Mn oksit fraksiyonlarına bağlı olduğundan, incelenen topraklardaki statüsü stabil olarak kabul edilir. Fe/Mn Oksit fraksiyonuna bakır bağlanması, toprak drenaj koşulları bozulursa, Fe ve Mn'de bir azalmaya yol açarsa da harekete geçirilebilir, ancak Cu Toksisitesi problemleri olası değildir.

4.4.4 Nikel (Ni)

Diğer elementlere benzeyen nikel, artık fraksiyonla daha fazla ilişkilendirilme eğilimi göstermiştir (Şekil 4.21). Bu sonuçlar (Adriano, 2001) ve (Olajire, vd. 2003) gözlemleriyle tutarlıdır. Kalıntı fraksiyon toplam Ni ile güçlü bir pozitif korelasyon gösterdi (Tablo 4.16). Kontrol-kuru pedonlarda farklı toprak fazlarındaki nikelin dağılımı, Fe/Mn > OM > değiştirilebilir karbonat sırasına göre olmuştur. Fe/Mn oksit (F3) bir sonraki en önemli nikel tutma katkısı olmuştur ve kontrol-kuru ve TWW ile sulanan pedonlardaki toplam Ni konsantrasyonunun sırasıyla %29 ve %28,1'lik ortalama toprak profili katkısı olmuştur. Bu eğilim, toplam toprak Ni içeriğinin

yaklaşık %20'sini oluşturan sulu Fe ve Mn oksitlerin nikel lavabosu olarak kalan fraksiyondan sonra ikincil öneme sahip olduğunu bildiren diğer araştırmacıların bulgularıyla tutarlıdır (McGrath ve Cegarra, 1992; Karathanasis ve Pils, 2005). Fe/Mn oksit yüzeyler üzerinde nikelin emilimi, genellikle toprak altı horizonların yüksek pH'ı ile arttırılması gereken Ni^{2+} ve Mn iyonları yoluyla gerçekleşir, bu durum (Kabata ve Pendias, 2001) ile uyumludur. ayrışma işlemleri sırasında harekete geçirilen nikelin esas olarak Fe/Mn oksit mineralleri ile birlikte çökteldiği. Buna göre, nikel, sesikioksitlere adsorbe edilen veya tıkanmış, kil kafes içine sabitlenmiş veya organik ve inorganik ligandlarla kompleks bir formda mevcutken organik kalıntılara ve mikroorganizmalara bağlanmış spesifik adsorpsiyon bölgelerinde bulunabilir (Adriano, 2001). Kalıntı olmayan fraksiyonlardan, Fe-Mn oksit fazı ile ilişkili Ni, bitkiler için mevcut olmayan fraksiyonlardaki potansiyel potansiyelini arttırabilen bitkiler için en uygun formda (Kabata ve Pendias, 2001) görünmektedir. Bu metalin hareketlilik ve biyoyararlanım potansiyeli, esas olarak toprak pH'ı önemli ölçüde düştüğünde veya indüklenen oksidasyon koşullarına maruz kalan OM-Ni kompleksleri üzerinde çalışılan topraklarda endişe duymalıdır.

4.4.5 Kurşun (Pb)

Özellikle, artık fraksiyon, toplam derivasyon konsantrasyonunun yaklaşık yarısını oluşturarak, toplam derivasyonun önemli oranlarını içermektedir (Şekil 4.22). Kurşun ağırlıklı olarak ortamda Pb^{2+} olarak bulunur, ancak Pb^{4+} 'ya oksitlendiğinde kil mineral ve Fe/Mn oksit yapılarına katılabilir (Kabata ve Pendias, 2001). Fe/Mn oksit fraksiyonu ayrıca toplam derivasyon ile güçlü ilişkiler ortaya koymuştur (Tablo 4.16). Fe/Mn oksit fraksiyonu, toprak pedlerindeki toplam kurşun konsantrasyonunun > %25'ini ortalama olarak kurşun için en önemli ikinci lavabo olmuştur. Karbonatlar, Fe ve Al hidroksitler, Mn oksitler kil mineralleri, organik maddeler (McLean ve Bledsoe, 1992; Kabata ve Pendias, 2001) ve Mn oksitler (Kabata ve Pendias, 2001) ile kurşun ortakları. Diğer yandan, pH > 6'dan büyüklerde kurşun ya kil parçacıkları üzerine adsorbe edilebilir ya da kurşun karbonat oluşturabilir (McLean ve Bledsoe, 1992). İkinci durumda olduğu gibi, kurşun kalsiyum karbonat partiküllerine konsantre olabilir (Kabata ve Pendias, 2001). Düşük değiştirilebilir kurşun, toprak reaksiyonlarının doğasını belirlemede pH'ın hayati

etkisine yakınlaşabilir ve bu da kurşunun biyoyararlanımını belirler. Çalışma topraklarındaki toplam kurşun miktarının orta seviyelerine rağmen (Tablo 4.9), elektrotun potansiyel biyoyararlanımı (artık olmayan kurşun oranından yansıtıldığı gibi) çevre açısından ilgi çekici olabilir.

4.4.6 Çinko (Zn)

Her iki toprağın artık fraksiyonları toplam çinkonun büyük oranlarını barındırıyordu, ancak katkı en çok kontrol-kuru bölgede belirgindi (Şekil 4.23). Rezidüel olmayan fazların önemli kısımları OM'ye, ardından Fe/Mn fraksiyonuna bağlandı. (Alloway, 1995a), toprağın kolloidal fraksiyonu, yani kil mineralleri, hidratlanmış metal oksitler ve OM, bu çinko ile gözlenen çinko ilişkilerinde belirgin olabilirdi. Ayrıca, çinko karbonatların oluşumu (Alloway, 1995a; Adriano, 2001) veya karbonatlar tarafından Zn emilimi (McLean ve Bledsoe, 1992; Adriano, 2001) karbonat fraksiyonundan ekstrakte edilen Zn'yi açıklayabilir. Toplam çinkonun oranı, ortalama OM > Fe/Mn > karbonat değiştirilebilir. Kural olarak, indirgenebilir (Fe ve Mn) ve kil fraksiyonları ile ilişkili topraklardaki çinko (Adriano, 2001; Kabata ve Pendias, 2001). Diğer ağır metallerle karşılaştırıldığında, çinko topraklarda kolayca çözünür olarak derecelendirilmiştir (Kabata ve Pendias, 2001). Zn-organik kompleksleri ve kompleks anyonların rolü dışında, bitki materyalinin ayrıştırılmasıyla bazik karbonatlardan ve oksitlerden mobilizasyon, çinkonun biyoyararlanımında önemli olarak belirtilmektedir (Kabata ve Pendias, 2001). Bununla birlikte, çözünürlük, pH'daki artışla birlikte düştükçe pH, biyoyararlanımı belirler (Adriano, 2001). Görünüşe göre, hafif alkali topraklarda (McBride, 1979), pH ve artık olmayan fraksiyonlarda Zn-organik komplekslerinin oluşumu, çalışma topraklarının çinkosunun fitoyararlanmasında önemli bir rol oynayabilir.

4.4.7 Co, Cr, Cu, Ni, Pb ve Zn'nin Hareketlilik Faktörleri (MF)

Şekil 4.24, (Denklemler 7) tarafından hesaplanan kontrol-kuru ve TWW-sulanan pedonlar için hareketlilik faktörünün (MF) değerlerini göstermektedir. Topraktaki metallerin hareketliliği ve hareketsizliği, toprağın hakim fizikokimyasal koşullarından büyük ölçüde etkilenir. TWW ile sulama nedeniyle. Co, Cu, Zn ve

Cr'in hareketlilik faktörü, kontrol kuru toprak pedonlarının derinliğinin artmasıyla azalırken, TWW ile sulanan pedonlar, artan derinlikte Co, Pb ve Zn için azalmış bir hareketlilik faktörü gösterdi. Bu sonuç, bu metallerin yüzey altı yüzey derinliklerine kıyasla yüzeyde nispeten daha hareketli olduklarını gösterir. TWW sulama, toprak pedon metallerinin çoğunu dağıtma ve belirli metallerin alt ufuklarındaki konsantrasyonu, göçlerini gösterme eğilimindedir. Yüksek hareketlilik faktörleri, biyota, yüzey ve yeraltı suyu kontaminasyonu için potansiyel bir tehdidi belirtirken, düşük hareketlilik metallerin hareketsiz olduğunu ve biyota tarafından kolayca bulunmadığını gösterir. TWW-irrigasyonu sonrası krom ve nikel hareketlilik faktörü artmış ve toprak pedonu boyunca simetrik dağılım göstermiştir. Çinko ve bakır örnek derinliğinin ötesine göç etmiş gibi görünmektedir, bu da iki elementin TWW sulamadan sonra ufukun C hareketli kısmına kademeli olarak bağlandığını göstermektedir. Her ne kadar kobaltın hareketlilik faktörü en yüksek olsa da, bu element muhtemelen atık su ile sulamadan etkilenmemiş gibi görünmektedir, çünkü muhtemelen bu elemente harici bir ilave yoktur ve toprakta bulunan kobaltın çoğu orijinal olarak türetilmiştir. Genel olarak, sonuçlar nispeten artmış labiliteye sahip ağır metallerin hareketlilik faktörü dizisiyle azaldığını göstermiştir: A, B ve C ufuklarında (Co > Cu > Zn), (Co > Cu > Pb), (Co > Cu > Pb) sırasıyla kontrol-kuru alan ve (Pb > Co > Ni > Zn > Cu > Cr), (Pb > Co > Ni > Cu > Cr), (Co > Ni > Cu > Pb > Cr), Ap, B, ve sırasıyla TWW ile sulanan alanın C horizonları. bununla birlikte, incelenen metaller için hareketlilik faktörleri hiçbir zaman tüm alanlarda ve derinliklerde %47,1'i aşmamıştır. Mevcut çalışmanın ağır metallerinin çoğu artık olmayan fazlarla ilişkilidir, böyle bir korelasyon olası biyoyararlanımını önerebilir. Bununla birlikte, en zayıf bağlı fraksiyonlara dayanan metal hareketliliğinin göreceli bir rehberi olan hareketlilik faktörünün bu açıdan bir rol oynadığı gösterilmiştir (Olajire vd. 2003).

Bu çalışmanın sonuçları, toprağın metallerdeki kimyasal formları ve hareketliliği hakkında, liç davranışını, biyoyararlanımı (bitki alımını) ve kirlilik kontrolü ve iyileştirme stratejilerini tasarlamada yararlı bilgiler sağlamıştır. Sıralı ekstraksiyon teknikleri sonuçları incelenen ağır metallerin çoğunun (Cr, Cu, Ni, Zn ve Pb) esas olarak artık fraksiyonlarla ilişkili olduğunu ve toprakların değiştirilebilir ve karbonat fraksiyonlarıyla zayıf ilişkili olduğunu ortaya koymuştur. Cr, Co, Cu ve Zn'nin hareketlilik faktörü, kontrol kuru toprak pedonlarının derinliğinin artmasıyla

azalırken, TWW ile sulanan pedonlar, bu metallerin nispeten daha fazla olduğunu gösteren artan derinlik ile Co, Pb ve Zn için azalmış bir hareketlilik faktörü gösterdi. Yeraltı derinliklerine göre yüzeyde hareketlidir. Artırılmış su kullanılarak sulama işlemi, toprak pedonundaki metallerin yeniden dağılmasına ve bu unsurların göçünü gösteren alt ufuklardaki belirli metallerin konsantrasyonunda bir artışa neden oldu. TWW-irrigasyonu sonrası krom ve nikel hareketlilik faktörü artmış ve toprak pedonu boyunca simetrik dağılım göstermiştir. Çinko ve bakır örnek derinliğinin ötesine göç etmiş gibi görünmektedir, bu da iki elementin TWW sulamadan sonra ufukun C hareketli kısmına kademeli olarak bağlandığını göstermektedir.



5. SONUÇLAR

Arıtılmış atık suyun (TWW) sulama için yeniden kullanımı üzerinde anlaşılmaya varılmış ve su kıtlıklarının üstesinden gelmek ve yüksek kaliteli su kaynaklarından tasarruf etmek için küresel olarak uygulanmaktadır. Her ne kadar bu uygulamalar tatlı su kullanımından faydalanmış ve daha sürdürülebilir olsa da, hala ciddi endişelerden dışlanmamaktadır. Toprak, değişen koşullardan dolayı önemli ölçüde değişebilen karmaşık bir kaynaktır. Bunu yaparken, insanlar çevre koşulları üzerinde önemli bir etkiye sahip olabilir ve toprak değişikliğine yol açabilir. Toprak değiştikçe, toprağın ekosistem hizmetlerini destekleme yeteneğini etkileyecek olan toprak işlevi değiştirilebilir. Bu araştırma, Misurata işleme tesisi tarafından sulama için üretilen arıtılmış atık suyun kalitesini ve arıtılmış atık suyun (TWW) sulamanın, Misurata'nın güney bölgesindeki kumlu kireçli toprakların morfolojik, oluşum, mineralojik ve jeokimyasal özellikleri üzerindeki etkilerini araştırmaktadır. Çalışma alanı Libya'nın Misurata eyaletinin güney bölgesinde yer almaktadır. Tarım alanı, 1989'dan beri TWW pivot yağmurlama sulama kullanılarak atık su arıtma tesisinin yakınındaki 200 hektarlık bir alandan yem bitkilerinin (arpa, sorgum, yulaf, yonca) yetiştirilmesi için belediye Misurata planının bir parçası haline gelmiştir. Misurata'nın TWW kalite değerlendirmesinin sonuçları, değerlendirilen kapsamlı kirlilik endeksi (TÜFE) ve organik kirlilik endeksi (OPI) sonuçlarının, bu suları hafif kirli (TÜFE = 0,41 - 1,0) ve hafifçe orta derecede kirli su kalitesi (OPI = 3 ile 4). Eser elementlerin ortalama konsantrasyonları (ug / L): Fe (137,37) > Mn (63,34) > Zn (57,80) > Co (47,10) > Cu (28,90) > Cd (17,41) > Pb (15,05) > Cr (2,58). Bu elementler arasında Cd konsantrasyonu, sulama suyu için arzu edilen 10 ug/L sınırından daha yüksekti. Piper'in diyagramı, TWW örneklerinin yaklaşık %83,3'ünün kalsiyum bikarbonat suları tipine düştüğünü göstermektedir. Grafik, Ca²⁺ + artı Mg²⁺ + alkalın toprağın yaklaşık %64'ü oluşturan baskın alkaliler olduğunu, Na + artı K + alkalinin ise yaklaşık %35,3'ü oluşturduğunu gösterdi. HCO₃ artı CO₃ ile temsil edilen zayıf asitler, sırasıyla yaklaşık %53 ve %47 oranında meydana gelen Cl artı SO₄ ile temsil edilen güçlü asitleri aşar. Alkalın toprak (Ca²⁺ ve Mg²⁺) ve yumuşak asitler (CO₃ artı HCO₃), çoğu TWW örneğinin hidrokimyasal özelliklerini tabi tutar. Arıtılmış atık su örneklerinin pH, TDS, EC, SAR, SSP, RSC ve MH açısından sulama suyu

standartlarına kıyasla izin verilen sınırlar dahilinde olmasına karşın, su tuzluluğu (EC) ve alkalinite tehlikesinin entegre etkisi ABD tuzluluk diyagramında çizilen (SAR), tüm TWW örneklerinin yüksek tuzluluk tehlikesi ve düşük sodyum değişim tehlikesi (C3-S1) seviyesine düştüğünü göstermektedir. İncelenmekte olan toprak, termik termal rejimi ve xeric nem rejimi ile öne çıkar. Aridisoller alt sınırı, çalışma alanında, özellikle; Calcids. Kalsidler alt grubu büyük bir grubu, yani; Haplokalsitler büyük gruplar oluştururlar; Tipik Haplocalcids ve ailesi, yani: Kumlu, silisli, termik. Karbonat birikimi ve karbonat ve toprak minerallerinin eliminasyon-illuviasyonu çalışma alanındaki ana pedojenik süreçlerdir ve kalsik horizonlar çoğunlukla pedojeniktir. Margarit, Anorthit, Chabazite ve Tridimit minerallerinin neoformasyonu, toprak oluşumunu ve sınıflandırmasını etkilemek için yeterli olmayan küçük bir miktarda meydana gelmiştir. Ayrıca, toprak sınıflandırmasında herhangi bir değişiklik meydana getirmek için morfolojik özelliklerde minimal bir değişiklik yeterli değildi. TWW uygulamasının toprak morfolojik mineralojik özellikleri üzerindeki etkisinin minimum olduğu görülmüştür. Bu çalışmada sulanan ve sulanmayan pedonların toprak su ekstraktlarında bildirilen pH'ın hafif alkaline olduğu bulunmuştur. TWW ile sulanan alanda kontrol-kuru alan üzerinde EC'de önemli bir artış olmuştur. Bununla birlikte, EC değerleri 4 000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ tuzluluk eşiğinin çok altında kalmıştır. TWW-irrigasyonu ile katyon konsantrasyonu eğilimleri belirgin bir değişikliğe uğramıştır. Sodyum, TWW ile sulanan alanın üç ufukunda en bol katyonunu korumuş, bunu en az miktarda bulunan katyon Ca^{2+} , Mg^{2+} ve K^{+} izlemiştir. Ancak su uygulaması, baz katyonlarının içeriğini ve profil içindeki dağılımını etkilemiştir. SAR ve ESP değerleri, tüm TWW ile sulanan pedonlarda kontrole kıyasla önemli ölçüde daha yüksektir. 29 yıllık TWW sulamadan sonra OM ve TN içeriği, OM için %2,24 ile 2,57 ve yüzey tabakasındaki TN için %1,23 ile %1,3 ve orta tabaka için %1,13 ile %2,02 arasında ılımlı hale geldi. OM ve alt tabaka B'deki TN için %1,18 ile %1,41. Mevcut-P konsantrasyonu, TWW ile sulanan alanın yüzey ufuklarında daha büyüktü ve genişletilmiş toprak derinliği olan her iki alanda da azaldı. Her iki deney alanı için toprak dokusu (TWW-sulu ve kontrol-kuru alan) kumlu olarak sınıflandırılmıştır.

ANOVA sonuçları, $P = 0,05$ 'teki iki örneklenen yer arasında kum yüzdesinde önemli bir fark olduğunu göstermiştir. Sulanan ve kontrol kuru pedlerin ufukları içinde ve

arasında kum, silt ve kil dağılımı önemli derecede farklıydı. Nispeten kum, silt ve kil miktarlarındaki bu değişim, USDA sınıflandırmasına göre (kumlu) olarak toprak sınıflandırmasında herhangi bir değişikliğe katkıda bulunmamıştır. En yüksek kil artışı ya B horizonunda ya da en yüksek A horizonunda bulundu. TWW sulama, sulanan ve sulanmayan pedonlar arasında toprak gözenekliliğinde önemli bir fark göstermiştir. BD ayrıca tüm toprak ufuklarında önemli ölçüde etkilenmiştir. TWW sulanan pedonların gözenekliliği, sulanmayan pedonlara göre toprak derinliği ile sabit bir eğilimde yaklaşık %14 azalmıştır. TWW ile sulanan pedonların toprak PD'si Ap horizonu için %2 ve hem C hem de B ufukları için %3 azalmıştır. Toprak BD, Ap ve B'de %1 oranında azalmış ve C horizonunda sulanmayan pedonlara kıyasla %2 oranında artmıştır. Al baskın ağır metaldir ve Mo, Cd, Se, olduğu gibi TWW ile sulanan ve sulanmayan kontrol kuru alanından toplanan toprak örneklerinde saptanabilir sınırların altında olduğu gibi. İncelenen diğer metaller arasında, Co, Cu, Ni, Cr, Pb ve Zn, Al ve Mn'den daha düşük içeriğe sahiptir. Genel olarak, kontrol-kuru alanın üst katmanlarındaki ağır metallerin bolluğu sırayla azalmıştır: Al> Mn> Cr> Zn> Ni> Cu> Co> Pb>, TWW ile sulanan alanda sıra şu şekildedir: Al> Mn Bu nedenle, karşılık gelen miktarlardaki farka rağmen, topraklardaki ağır metaller, nispi bolluklarında önemli ölçüde benzerlik göstermiştir. Genel olarak, Al, Mn, Co, Zn, Cr ve Ni'nin dikey dağılımında gözlenen belirgin bir benzerlik. Karşılaştırmalı olarak, en derin ufuklarda daha yüksek Mn, Co, Ni ve bir dereceye kadar Al konsantrasyonları gözlemlenirken, Cu, Zn, Cr ve Pb içerikleri iki alanın üst katmanlarında daha yüksekti. Osman (2013) tarafından belirtilen topraktaki ağır metallerin eşik seviyelerine göre, incelenen yüzey ve yüzey altı ufuklarındaki ortalama toplam Co, Cr, Cu, Ni, Pb ve Zn konsantrasyonlarının izin verilen maksimum topraktan daha düşük olduğu bulunmuştur. konsantrasyonları. Ayrıca, Al, Mn, Co, Cr, Cu, Ni, Pb ve Zn'nin ortalama içerikleri, elementlerin Kıtasal Kabuk konsantrasyonlarından daha düşüktü.

Toprak pH değeri Mn (0,488; 2-kuyruklu), Ni (0,504; 2-kuyruklu) ve Co ile zayıf pozitif korelasyon ve Al, Cr, Cu, Pb ve Zn ile zayıf negatif korelasyon gösterdi. OM. MSK, Cr, Cu, Pb, Zn ile anlamlı bir pozitif ilişki ve Al, Mn, Co ve Ni ile anlamlı bir negatif ilişki göstermiştir. Kil içeriği sadece Al içeriği ile doğrusal ve negatif bir ilişki ve Cu ile pozitif bir ilişki sergilemiştir. Kum fraksiyonunun Cr, Cu, Pb, Zn ile

güçlü bir pozitif ilişkisi de Al, Mn Co ve Ni ile güçlü bir negatif ilişki göstermiştir. Konsantrasyon. Sonuçlar ayrıca silt ve CaCO_3 'ün Cr, Cu, Pb ve Zn ile güçlü bir negatif korelasyonu ve 0,01; 0,05 anlamlılık düzeyinde gözlenen Al, Mn, Co ve Ni ile güçlü bir pozitif korelasyon gösterdi. Ağır metallerle birçok bağlantıya sahip toprak özellikleri %OM, %silt, % CaCO_3 ve kumdur. Öte yandan, Cr ile Zn ve Cu, Co / Mn, Co / Al, Mn / Ni, Cu / Pb, Zn / Pb ve Co / Ni'nin her biri arasında 0,868 ve 0,825 R değerleri ile güçlü bir ilişki vardır. Sırasıyla 0,690; 0,644; 0,610; 0,591; 0,690 ve 0,553. En yaygın çevresel olarak önemli ağır metaller için Igeo değerleri -0,04 ile 0,76 (Pb), -0,02 ile 0,58 (Cu), 0,12 ile 0,42 (Zn), -0,02 ile 0,14 (Cr), -0,75 ile -0,32 (Ni)) ve (Co) için -1,07 ile -0,49 arasındadır. Igeo değerleri, her metal ve numune alma yerine bağlı olarak bir miktar sapma gözlenmesine rağmen, çalışma alanındaki araştırılan metallerin orta derecede kirlenmemiş olduğunu gösterir. Ortamdaki en kirlenici metaller arasında Pb, ilgili maksimum ve ortalama Igeo değerleri (0,76 ve 0,43) ile gösterildiği gibi topraklarda belirgin bir şekilde birikir. Ağır metal zenginleştirme faktörünün tanımlayıcı istatistik sonuçları, toprak örneklerindeki tek bir metalin ortalama EF değerlerinin aşağıdaki sırayla azaldığını ortaya koymuştur: Pb (7,57-12,11)> Zn (4,79-9,31)> Cr (2,20-6,31)> Cu (2,52-5,88)> Ni (0,74-1,11)> Mn (0,84-1,07)> Co (0,26-1,05) Sonuçlar, ağır metaller için zenginleştirme oranı değerlerinin toprak örnekleme derinliği ile değiştiğini gösterdi. Zenginleştirme oranının ortalama değerlerine dayanarak, toprak numuneleri önemli ölçüde Pb, Zn, Cr ve Cu kontaminasyonu gösterdi ve Mn, Co ve Ni için hiç veya çok az kirlilik gösterdi. Pb, Zn, Cr ve Cu için EF'nin ortalama değerleri 2'den yüksekti, bu da kontaminasyonlarının endişe verici olabileceğini düşündürmektedir.

Pb, Zn, Cr ve Cu için EF'nin ortalama değerleri 2'den yüksekti, bu da kontaminasyonlarının endişe verici olabileceğini düşündürmektedir. EF değerlerinin sonuçları doğrultusunda, bu metallerin hesaplanan litojenik ve antropojenik oranı> %50'den daha yüksek anlamlı antropojenik katkı göstermiştir (özellikle çok daha yüksek oranda Pb ve Zn). Bu metallerin çoğunlukla antropojenik kaynaklar ve atık suyun çevresel metal kirlenmesi yoluyla toprağa sokulması önerilebilir.

PCA, HCA, EF ve antropojenik katkı analizlerinin sonuçları, TWW ile sulanan alanda iki grup ağır metal olduğunu düşündürmektedir. İlk grup (PCA'nın ilk

faktörü) litojenik kökenli Mn, Ni, Co ve Al'den oluşur. İkinci grup (PCA'nın ikinci faktörü), PC2'de en yüksek yükü gösteren Zn, Cu, Pb ve Cr'yi içerir, bunların esas olarak TWW'nin boşalması nedeniyle büyük ölçüde antropojenik kaynaklardan kaynaklandığını gösterir. Toplam toprak örnekleme derinliğindeki ortalama Zn, Cu, Pb ve Cr'nin EF değerleri sırasıyla 4,97 ile 9,52; 2,35 ile 5,39; 6,53 ile 12,11 ve 1,81 ile 5,51 ve antropojenik katkı %50'den fazladır. İncelenen toprak örneklerinde artan Zn, Cu, Pb ve Cr seviyeleri, büyük ölçüde antropojenik kaynaklardan, esas olarak TWW'nin deşarjından kaynaklandığını göstermektedir. Sıralı ekstraksiyon teknikleri sonuçları incelenen ağır metallerin çoğunun (Cr, Cu, Ni, Zn ve Pb) esas olarak artık fraksiyonlarla ilişkili olduğunu ve toprakların değiştirilebilir ve karbonat fraksiyonlarıyla zayıf ilişkili olduğunu ortaya koymuştur. Cr, Co, Cu ve Zn'nin hareketlilik faktörü, kontrol kuru toprak pedonlarının derinliğinin artmasıyla azalırken, TWW ile sulanan pedonlar, artan derinlikte Co, Pb ve Zn için azalmış bir hareketlilik faktörü gösterdi. Arıtılmış su kullanılarak sulama işlemi, toprak pedonundaki metallerin yeniden dağılmasına ve bu unsurların göçünü gösteren alt ufuklardaki belirli metallerin konsantrasyonunda bir artışa neden oldu. TWW-irrigasyonu sonrası krom ve nikel hareketlilik faktörü artmış ve toprak pedonu boyunca simetrik dağılım göstermiştir. Çinko ve bakır örnek derinliğinin ötesine geç etmiş gibi görünmektedir, bu da iki elementin TWW-irrigasyonu sonrası C-horizonunun hareketli kısmına aşamalı olarak bağlandığını göstermektedir.

Genel olarak, sonuçlar nispeten artmış labiliteye sahip ağır metallerin hareketlilik faktörü dizisiyle azaldığını göstermiştir: A, B ve C horizonlarında (Co> Cu> Zn), (Co> Cu> Pb), (Co> Cu> Pb) sırasıyla kontrol-kuru alan ve Ap, B'de (Pb> Co> Ni> Zn> Cu> Cr), (Pb> Co> Ni> Cu> Cr), (Co> Ni> Cu> Pb> Cr), ve sırasıyla TWW ile sulanan alanın C horizonları. bununla birlikte, incelenen metaller için hareketlilik faktörleri hiçbir zaman tüm alanlarda ve derinliklerde %47,1'i aşmamıştır. Ağır metal birikimlerinin olumsuz etkilerini önlemek için sulama suyu (TWW) ve toprağın düzenli olarak izlenmesi ve yeterli yönetim gereklidir.

6. ÖNERİLER

Genel olarak, olası toprak kirlenmesini, tuzlanmayı ve / veya sodifikasyonu önlemek için, Misurata'dan arıtılan atık suyun sulama düzenleri için kullanılması, yönetim, revizyon ve izleme için bir eylem planı gerektirir. Bu tür sular genellikle sulu toprakların kapsamlı bir incelemesini gerektirir. Bu çalışmanın bulguları TWW-irrigasyonunun toprağın bazı özelliklerini değiştirdiğini göstermektedir. En önemli gelişmeler, toprak verimliliğini etkileyebilecek olası bir tuzluluk ve sodyum riskinin yaratılmasıdır. Bununla birlikte, toprak tuzluluğunun ve sodisitenin yem bitkilerinin ekonomik üretimi üzerinde ne kadar etkisi olduğu mevcut verilerden beklenemez. Bu bağlamda, toprak özelliklerindeki bu tür değişikliklerden kaynaklanan çıktı kaybının değerlendirilmesi hakkında bilgi hayati önem taşımaktadır. Bu nedenle, toprak yönetimi konusunda sağlam bir karar vermek için gelecekteki araştırmaları gerektirir. Kaynakları, belirli bir ekosistemde ağır metallerin oluşumunu kontrol ettiğinden, herhangi bir geliştirme faaliyetinin alıcı ortamında doğal kaynakların akla gelebilecek herhangi bir risk değerlendirme stratejisine katkısının belirlenmesi zorunludur. Bununla birlikte, çeşitli arazi kullanımlarında farklı topraklardaki metallerin doğal arka planı tespit edilirse, ağır metallerden etkilenen toprakların kapsamlı çevre yönetimini uygulamak ideal olarak mümkündür. Bu nedenle, belirli bir toprak türündeki ağır metallerin arka plan seviyesine yönelik daha fazla araştırmanın, çeşitli çevresel ortamlar ve / veya belirli bir bölgedeki farklı topraklar yoluyla uzun vadeli çevre ve mineral kaynaklarının uzun vadede yönetilmesini teşvik edeceği açıktır. ve doğru veriler.

KAYNAKLAR

- Abbaspour, A., Kalbasi, M., Hajrasuliha, S., & Golchin, A. (2007). Effects of plant residue and salinity on fractions of cadmium and lead in three soils. *Soil and Sediment Contamination*, 16(6), 539–555. <https://doi.org/10.1080/15320380701623313>.
- Abd Elnaim, E. M., Omran, M. S., Waly, T. M., & El Nashar, B. M. B. (1987). Effects of prolonged sewage irrigation on some physical properties of sandy soil. *Biological Wastes*, 22(4), 269–274. [https://doi.org/10.1016/0269-7483\(87\)90113-3](https://doi.org/10.1016/0269-7483(87)90113-3).
- Abedi, J., Mostafazadeh, B., Afyuni, M., & M.R., B. (2006). Effect of treated wastewater on soil chemical and physical properties in an arid region. *PLANT SOIL ENVIRON*, 52(8), 335–344.
- Ackermann, F. (1980). A procedure for correcting the grain size effect in heavy metal analyses of estuarine and coastal sediments. *Environmental Technology Letters*, 1(11), 518–527. <https://doi.org/10.1080/09593338009384008>.
- Adriano, D. C. (2001). Trace Elements in the Terrestrial Environment: Biogeochemistry, Bioavailability and risk of metals. In *Journal of Environment Quality* (2nd edn., Vol. 32). <https://doi.org/10.2134/jeq2002.3740>.
- Adugna, A., & Abegaz, A. (2016). Effects of land-use changes on the dynamics of selected soil properties in northeast Wellega, Ethiopia. *Soil-Journal*, 2(1), 63–70. <https://doi.org/10.5194/soil-2-63-2016>.
- Ahumada, I., Mendoza, J., Navarrete, E., & Ascar, L. (1999). Sequential extraction of heavy metals in soils irrigated with wastewater. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 30(9–10), 1507–1519. <https://doi.org/10.1080/00103629909370303>.
- Aidoo, C. and G. A. C., & Lawrence, P. (2001). *Informal Irrigation in peri-urban areas: A summary of findings and recommendations*. Wallingford, UK.
- Akenga, T., Sudoi, V., Machuka, W., & Kerich, E. (2016). Heavy Metal Concentrations in Agricultural Farms in Homa Hills Homa Bay County, Kenya. *International Journal of Science and Research (IJSR)*, 5(10), 1664–1669. <https://doi.org/10.21275/art20161170>.

- Al-Abbas, A. H., Swain, P. H., & Baumgardner, M. F. (1972). Relating organic matter and clay content to the multispectral radiance of soils. *Soil Sci.*, 114, 477–485.
- Al-Shammiri, M., Al-Saffar, A., Bohamad, S., & Ahmed, M. (2005). Waste water quality and reuse in irrigation in Kuwait using microfiltration technology in treatment. *Desalination*, 185(1–3), 213–225. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.02.078>.
- Al-Zu'bi, Y. (2007). Effect of irrigation water on agricultural soil in Jordan valley: An example from arid area conditions. *Journal of Arid Environments*, 70(1), 63–79. <https://doi.org/10.1016/j.jaridenv.2007.01.001>.
- Al Omron, A. M., El-Maghraby, S. E., Nadeem, M. E. A., El-Eter, A. M., & Al-Mohani, H. (2012). Long term effect of irrigation with the treated sewage effluent on some soil properties of Al-Hassa Governorate, Saudi Arabia. *Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences*, 11(1), 15–18. <https://doi.org/10.1016/j.jssas.2011.04.004>.
- Alloway, B. J. (1995a). Heavy Metals in Soils Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability. In Brian J. Alloway (Editor) (Ed.), *Zn* (3ed.). https://doi.org/10.1007/978-94-007-4470-7_10.
- Alloway, B. J. (1995b). Introduction. In B. J. Alloway (Ed.), *Heavy metals in soils* (pp. 3–10). Blackie Academic and Professional, London.
- Alloway, Brian J. (1995c). The Origins of Heavy Metals. In Brian J. Alloway (Ed.), *Heavy metals in soils* (pp. 38–57). Blackie Academic and Professional, London.
- Alobaidy, A. H. M. J., Al-Sameraiy, M. A., Kadhemi, A. J., & Majeed, A. A. (2010). Evaluation of Treated Municipal Wastewater Quality for Irrigation. *Journal of Environmental Protection*, 01(03), 216–225. <https://doi.org/10.4236/jep.2010.13026>.
- Alonso, P., Santos, F., Garcia, A., & Alvarez, E. (2004). Baseline concentrations of heavy metals in native soils of the Salamanca and Valladolid provinces, Spain. *Arid Land Research and Management*, 18(3), 241–250. <https://doi.org/10.1080/15324980490451320>.
- Álvarez, E., Fernández-Sanjurjo, M. J., Núñez, A., Seco, N., & Corti, G. (2012). Aluminium fractionation and speciation in bulk and rhizosphere of a grass soil amended with mussel shells or lime. *Geoderma*, 173–174, 322–329. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2011.12.015>.

- Anjum, A., Gill, H., & Tuteja, N. (2017). Arsenic Behaviour in Soil-Plant System: Biogeochemical Reactions and Chemical Speciation Influence. In *Enhancing Cleanup of Environmental Pollutants* (Vol. 2, pp. 97–140). <https://doi.org/10.1007/978-3-319-55423-5>.
- APHA. (1999). Standard methods for the examination of water and wastewater / prepared and published jointly by the American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation ; joint editorial board, Michael J. Taras, Arnold. 2671.
- Arruti, A., Fernández-Olmo, I., & Irabien, Á. (2010). Evaluation of the contribution of local sources to trace metals levels in urban PM_{2.5} and PM₁₀ in the Cantabria region (Northern Spain). *Journal of Environmental Monitoring*, 12(7), 1451–1458. <https://doi.org/10.1039/b926740a>.
- Arveti, N., Sarma, M. R. S., Aitkenhead-Peterson, J. A., & Sunil, K. (2011). Fluoride incidence in groundwater: a case study from Talupula, Andhra Pradesh, India. *Environmental Monitoring and Assessment*, 172(1–4), 427–443. <https://doi.org/10.1007/s10661-010-1345-3>.
- Assefa, S. A. (2016). Status of salt affected soils, irrigation water quality and land suitability of Dubti/Tendaho area, North East Ethiopia. Retrieved from http://213.55.85.90/bitstream/handle/123456789/3079/SILESHI_ABBI_ASS_EFA.pdf?sequence=1&isAllowed=y.
- Ayars, J. E., & Tanji, K. K. (1999). Effects of Drainage on Water Quality in Arid and Semiarid Irrigated Lands. In M. Agricultural Drainage, ASA-CSSA-SSSA (Ed.), R. W. Skaggs and J. van Schilfgaarde (pp. 831–867). <https://doi.org/10.2134/agronmonogr38.c26>.
- Ayers, R. S., & Westcot, D. W. (1985). Water quality for agriculture. Irrigation and drainage paper No. 29. Retrieved from https://www.waterboards.ca.gov/water_issues/programs/tmdl/records/state_board/1985/ref2648.pdf.
- Bacon, J. R., & Davidson, C. M. (2008). Is there a future for sequential chemical extraction? *Analyst*, 133(1), 25–46. <https://doi.org/10.1039/b711896a>.
- Balkhair, S., & Ashraf, A. (2016). Field accumulation risks of heavy metals in soil and vegetable crop irrigated with sewage water in western region of Saudi Arabia. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 23(1), S32–S44. <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2015.09.023>.
- Balls, P. W., Hull, S., Miller, B. S., Pirie, J. M., & Proctor, W. (1997). Trace metal in Scottish estuarine and coastal sediments. *Marine Pollution Bulletin*, 34(1), 42–50. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(96\)00056-2](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(96)00056-2).

- Banat, K. M., Howari, F. M., & Al-Hamad, A. A. (2005). Heavy metals in urban soils of central Jordan: Should we worry about their environmental risks? *Environmental Research*, 97(3), 258–273. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2004.07.002>.
- Barbieri, M. (2016). The Importance of Enrichment Factor (EF) and Geoaccumulation Index (Igeo) to Evaluate the Soil Contamination. *Journal of Geology & Geophysics*, 5(1), 1–4. <https://doi.org/10.4172/2381-8719.1000237>.
- Barré, P., Velde, B., Fontaine, C., Catel, N., & Abbadie, L. (2008). Which 2:1 clay minerals are involved in the soil potassium reservoir? Insights from potassium addition or removal experiments on three temperate grassland soil clay assemblages. *Geoderma*, 146(1–2), 216–223. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2008.05.022>.
- Bashir, F., Kashmiri, M. A., Shafiq, T., & Tariq, M. (2009). Heavy metals uptake by vegetables growing in sewage irrigated soil: Relationship with heavy metal fractionation in soil. *Chemical Speciation and Bioavailability*, 21(4), 199–209. <https://doi.org/10.3184/095422909X12471558119088>.
- Behbahanineia, A., Mirbagheri, S. A., Khorasani, N., Nouri, J., & Javid, A. H. (2009). Heavy metal contamination of municipal effluent in soil and plants. *Journal of Food, Agriculture and Environment*, 7(3–4), 851–856.
- Belaid, N., Neel, C., Kallel, M., Ayoub, T., Ayadi, A., & Baudu, M. (2012). Effects of treated wastewater irrigation on soil salinity and sodicity in Sfax (Tunisia): A case study. *Effets de l'irrigation par les eaux usées traitées sur la salinité et la sodicité des sols de Sfax (Tunisie) : Un cas d'étude. Revue Des Sciences de l'eau*, 23(2), 133. <https://doi.org/10.7202/039905ar>.
- Birkeland, P. W. (1985). Soils and Geomorphology. In *Geological Magazine* (2nd Editio, Vol. 122). <https://doi.org/10.1017/S0016756800031617>.
- Biswas, K., Mojid, A., & Wyseure, L. (2017). Physicochemical Properties of Soil under Wheat Cultivation by Irrigation with Municipal Wastewater in Bangladesh. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 48(1), 1–10. <https://doi.org/10.1080/00103624.2016.1253713>.
- Biswas, S. K., & Mojid, M. A. (2018). Changes in Soil Properties in Response to Irrigation of Potato by Urban Wastewater. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 49(7), 828–839. <https://doi.org/10.1080/00103624.2018.1435684>.

- Blaser, P., Zimmermann, S., Luster, J., & Shotyk, W. (2000). Critical examination of trace element enrichments and depletions in soils: As, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn in Swiss forest soils. *Science of the Total Environment*, 249(1–3), 257–280. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(99\)00522-7](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(99)00522-7).
- Caeiro, S., Costa, M. H., Ramos, T. B., Fernandes, F., Silveira, N., Coimbra, A., ... Painho, M. (2005). Assessing heavy metal contamination in Sado Estuary sediment: An index analysis approach. *Ecological Indicators*, 5(2), 151–169. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2005.02.001>.
- Camobreco, J., Richards, K., Steenhuis, S., Peverly, H., & McBride, B. (1996). MOVEMENT OF HEAVY METALS THROUGH UNDISTURBED AND HOMOGENIZED SOIL COLUMNS. *Soil Science*, 161, 740–750.
- Cappuyns, V., Swennen, R., & Niclaes, M. (2007). Application of the BCR sequential extraction scheme to dredged pond sediments contaminated by Pb-Zn mining: A combined geochemical and mineralogical approach. *Journal of Geochemical Exploration*, 93(2), 78–90. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2006.10.001>.
- Cecchi, M., Dumat, C., Alric, A., Felix-Faure, B., Pradere, P., & Guiresse, M. (2008). Multi-metal contamination of a calcic cambisol by fallout from a lead-recycling plant. *Geoderma*, 144(1–2), 287–298. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2007.11.023>.
- CEDARE. (2014). “Libya Water Sector M&E Rapid Assessment Report”, Monitoring & Evaluation for Water In North Africa (MEWINA) Project, Water Resources Management Program, CEDARE.
- Cercioglu, M., Okur, B., Delibacak, S., & Ongun, A. R. (2014). Changes in physical conditions of a coarse textured soil by addition of organic wastes. *Eurasian Journal of Soil Science (Ejss)*, 3(1), 7. <https://doi.org/10.18393/ejss.47968>.
- Challa, A. (1987). Impact of Irrigation on Morphological, Physicochemical, And Mineralogical Properties of Soils in Trans-Pecos, Texas. Graduate Faculty of Texas Tech University.
- Chang A., Page, A., & Asano, T. (1995). Developing Human Health-Related Chemical Guidelines for Reclaimed Wastewater and Sewage Sludge Applications in Agriculture. World Health Organization, Geneva.
- Chaudhari, P. R., Ahire, D. V., Ahire, V. D., Chkravarty, M., & Maity, S. (2013). Soil Bulk Density as related to Soil Texture, Organic Matter Content and available total Nutrients of Coimbatore Soil. *International Journal of Scientific and Research Publications*, 3(1), 2250–3153. <https://doi.org/10.2136/sssaj2015.11.0407>.

- Chaudhary, M., Mishra, S., & Kumar, A. (2017). Estimation of water pollution and probability of health risk due to imbalanced nutrients in River Ganga, India. *International Journal of River Basin Management*, 15(1), 53–60. <https://doi.org/10.1080/15715124.2016.1205078>.
- Chen, F., Ying, G., Kong, L., Wang, L., Zhao, J., Zhou, L., & Zhang, L. (2011). Distribution and accumulation of endocrine-disrupting chemicals and pharmaceuticals in wastewater irrigated soils in Hebei, China. *Environmental Pollution*, 159(6), 1490–1498. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.03.016>.
- Chen, W., Lu, S., Jiao, W., Wang, M., & Chang, C. (2013). Reclaimed water: A safe irrigation water source? *Environmental Development*, 8(1), 74–83. <https://doi.org/10.1016/j.envdev.2013.04.003>.
- Chen, Weiping, Lu, S., Pan, N., & Jiao, W. (2013). Impacts of long-term reclaimed water irrigation on soil salinity accumulation in urban green land in Beijing. *Water Resources Research*, 49(11), 7401–7410. <https://doi.org/10.1002/wrcr.20550>.
- Chen, Z., Jianping, C., Tian, S., & Xu, B. (2016). Application of fractal content-gradient method for delineating geochemical anomalies associated with copper occurrences in the Yangla ore field, China. *Geoscience Frontiers*, 8(1), 189–197. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2015.11.010>.
- Christou, A., Agüera, A., Bayona, J. M., Cytryn, E., Fotopoulos, V., Lambropoulou, D., ... Fatta-Kassinos, D. (2017). The potential implications of reclaimed wastewater reuse for irrigation on the agricultural environment: The knowns and unknowns of the fate of antibiotics and antibiotic resistant bacteria and resistance genes – A review. *Water Research*, 123, 448–467. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.07.004>.
- Churchman, G. J., & Lowe, D. J. (2012). Alteration, Formation, and Occurrence of Minerals in Soils Introduction: The Role of Mineralogy in Soil Science @BULLET Contributions of Classical. 12072, 1–20.
- Coppola, A., Santini, A., Botti, P., Vacca, S., Comegna, V., & Severino, G. (2004). Methodological approach for evaluating the response of soil hydrological behavior to irrigation with treated municipal wastewater. *Journal of Hydrology*, 292(1–4), 114–134. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2003.12.028>.
- Curtis, R. O., & Post, B. W. (1964). Estimating Bulk Density from Organic-Matter Content in Some Vermont Forest Soils¹. *Soil Science Society of America Journal*, 28(2), 285. <https://doi.org/10.2136/sssaj1964.03615995002800020044x>.

- Dixon, J. B., & White, G. N. (2002). Soil Mineralogy with Environmental Applications. In America, Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Dragović, S., Mihailović, N., & Gajić, B. (2008). Heavy metals in soils: Distribution, relationship with soil characteristics and radionuclides and multivariate assessment of contamination sources. *Chemosphere*, 72(3), 491–495. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.02.063>.
- Drew L.J., Grunsky E.C., Sutphin D.M., & Woodruff L.G. (2010). Multivariate analysis of the geochemistry and mineralogy of soils along two continental-scale transects in North America. *Science of the Total Environment*, 409(1), 218–227. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.08.004>.
- Duffus, J. H. (2002). Heavy Metals-a Meaningless Term? *Pure and Applied Chemistry*, 74(5), 793–807. <https://doi.org/10.1351/pac200274050793>.
- Eaton, F. M. (1950). Significance of carbonate in irrigation water, soil sciences. *Soil Science*, 69(2), 123–134.
- Elgallal, M. M. (2017). Development of an approach for the evaluation of wastewater reuse options for arid and semi-arid area (Doctoral dissertation) (University of Leeds). Retrieved from <http://etheses.whiterose.ac.uk/17581/1/completeThesis FIN .pdf>.
- ELIAS, P., & Gbadegesin, A. (2011). Spatial Relationships of Urban Land Use, Soils and Heavy Metal Concentrations in Lagos Mainland Area. *J. Appl. Sci. Environ. Manage*, 15(2), 391–399.
- Eljadid, A. G. M. (2008). Water resources and management in Libya. *International Journal of Water*, 6(1/2), 92. <https://doi.org/10.1504/ijw.2011.043319>.
- Emmerson, R. H. C., O'Reilly-Wlese, S. B., Macleod, C. L., & Lester, J. N. (1997). A multivariate assessment of metal distribution in inter-tidal sediments of the Blackwater Estuary, UK. *Marine Pollution Bulletin*, 34(11), 960–968. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(97\)00067-2](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(97)00067-2).
- Emongor, V. E., & Ramolemana, G. M. (2004). Treated sewage effluent (water) potential to be used for horticultural production in Botswana. *Physics and Chemistry of the Earth*, 29(15-18 SPEC.ISS.), 1101–1108. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2004.08.003>.
- EPA. (2012). Guidelines for Water Reuse (Office of Wastewater Management, Ed.). Washington, D.C: U.S. Environmental Protection Agency.

- Erdal Sakin. (2012). Organic carbon organic matter and bulk density relationships in arid-semi arid soils in Southeast Anatolia region. *African Journal of Biotechnology*, 11(6), 1373–1377. <https://doi.org/10.5897/ajb11.2297>.
- Esmaeili, A., Moore, F., Keshavarzi, B., Jaafarzadeh, N., & Kermani, M. (2014). A geochemical survey of heavy metals in agricultural and background soils of the Isfahan industrial zone, Iran. *Catena*, 121, 88–98. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2014.05.003>.
- Facchinelli, A., Sacchi, E., & Mallen, L. (2001). Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soils. *Environmental Pollution*, 114(3), 313–324.
- Fagbote, E. O., & Olanipekun, E. O. (2010). Evaluation of the Status of Heavy Metal Pollution of Sediment of Agbabu Bitumen Deposit Area, Nigeria. *European Journal of Scientific Research*, 41(3), 241–216. Retrieved from <http://www.eurojournals.com/ejsr.htm>.
- FAO. (2011). The state of the world's land and water resources for food and agriculture (SOLAW) – Managing systems at risk. In *Lecture Notes in Computer Science (including subseries Lecture Notes in Artificial Intelligence and Lecture Notes in Bioinformatics)*. https://doi.org/10.1007/978-3-319-92049-8_31.
- Farcasanu, I. C., & Ruta, L. L. (2017). Metallothioneins, *Saccharomyces cerevisiae*, and Heavy Metals: A Biotechnology Triad? In C. L. and C. Pais (Ed.), *Old Yeasts - New Questions: Vol. i* (p. 13). <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.5772/57353>.
- Feng, H., Jiang, H., Gao, W., Weinstein, M. P., Zhang, Q., Zhang, W., ... Tao, J. (2011). Metal contamination in sediments of the western Bohai Bay and adjacent estuaries, China. *Journal of Environmental Management*, 92(4), 1185–1197. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.020>.
- Ferretti, G., Keiblinger, K. M., Di Giuseppe, D., Faccini, B., Colombani, N., Zechmeister-Boltenstern, S., ... Mastrocicco, M. (2018). Short-Term Response of Soil Microbial Biomass to Different Chabazite Zeolite Amendments. *Pedosphere*, 28(2), 277–287. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(18\)60016-5](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(18)60016-5).
- Friedel, J. K., Langer, T., Siebe, C., & Stahr, K. (2000). Effects of long-term waste water irrigation soil organic matter, soil microbial biomass its activities in central Mexico. *Biology and Fertility of Soils*, 31(5), 414–421. <https://doi.org/10.1007/s003749900188>.

- G. Estefan, R. Sommer, and J. R. (2013). *Methods of Soil, Plant, and Water Analysis: A Manual for the West Asia and North Africa Region*, ICARDA, Beirut, Lebanon (3rd ed.). International Center for Agricultural Research in the Dry Areas (ICARDA) ICARDA@cgiar.org.
- G. Magesan. (2001). Changes in Soil Physical Properties After Irrigation of Two Forested Soils with Municipal Wastewater. *New Zealand Journal of Forestry Science*, 31(2), 188—195.
- Gallego, J. L. R., Ordóñez, A., & Loredó, J. (2002). Investigation of trace element sources from an industrialized area (Avilés, northern Spain) using multivariate statistical methods. *Environment International*, 27(7), 589–596. [https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(01\)00115-5](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(01)00115-5).
- Gil, C., Boluda, R., & Ramos, J. (2004). Determination and evaluation of cadmium, lead and nickel in greenhouse soils of Almería (Spain). *Chemosphere*, 55(7), 1027–1034. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.01.013>.
- Gu, P. Q., & Wu, Y. P. (2000). Analysis on climatic variation in Fengxian county during 40 years (from 1959 to 1999) and its rational development and utilization in agriculture. 16, 13–18.
- Gülser, C., & Candemir, F. (2014a). Changes in penetration resistance of a clay field with organic waste applications. *Eurasian Journal of Soil Science*, 1(1), 16–21. <https://doi.org/10.18393/ejss.03364>.
- Gülser, C., & Candemir, F. (2014b). Using soil moisture constants and physical properties to predict saturated hydraulic conductivity. *Eurasian Journal of Soil Science (Ejss)*, 3(1), 77. <https://doi.org/10.18393/ejss.69966>.
- Halim, M., Conte, P., & Piccolo, A. (2003). Potential availability of heavy metals to phytoextraction from contaminated soils induced by exogenous humic substances. *Chemosphere*, 52(1), 265–275. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00185-1](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00185-1).
- Hamilton, A. J., Boland, A. M., Stevens, D., Kelly, J., Radcliffe, J., Ziehl, A., ... Paulin, B. (2005). Position of the Australian horticultural industry with respect to the use of reclaimed water. *Agricultural Water Management*, 71(3), 181–209. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2004.11.001>.
- Hamilton, A. J., Stagnitti, F., Xiong, X., Kreidl, S. L., Benke, K. K., & Maher, P. (2007). Wastewater Irrigation: The State of Play. (i). <https://doi.org/10.2136/vzj2007.0026>.

- Hanson, B. R., Grattan, S. R., & Fulton, R. (1993). *Agricultural Salinity and Drainage*. Water Management Series, 1–164. [https://doi.org/10.1016/S0016-0032\(73\)90636-4](https://doi.org/10.1016/S0016-0032(73)90636-4).
- Haroon, B., Ping, A., Pervez, A., Faridullah, & Irshad, M. (2019). Characterization of heavy metal in soils as affected by long-term irrigation with industrial wastewater. *Journal of Water Reuse and Desalination*, 9(1), 47–56. <https://doi.org/10.2166/wrd.2018.008>.
- He, Z. L., Yang, X. E., & Stoffella, P. J. (2005). Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 19(2–3), 125–140. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2005.02.010>.
- Heakal, M. S., & Al-Awajy, M. H. (1989). Long-Term Effects of Irrigation and Date-Palm Production on Torripsamments, Saudi Arabia .1. *Geoderma*, 44, 261–273.
- Heidarpour, M., Mostafazadeh-Fard, B., Koupai, J. A., & Malekian, R. (2007). The effects of treated wastewater on soil chemical properties using subsurface and surface irrigation methods. *Agricultural Water Management*, 90(1–2), 87–94. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2007.02.009>.
- Heluf G. (1995). Evaluation of the potential use of langbeinite (potassium sulfate / magnesium sulfate) as a reclaiming material for sodic and saline sodic soils (Doctor of Philosophy). The University of Arizona.
- Hernandez, L., Probst, A., Probst, J. L., & Ulrich, E. (2003). Heavy metal distribution in some French forest soils: Evidence for atmospheric contamination. *Science of the Total Environment*, 312(1–3), 195–219. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(03\)00223-7](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(03)00223-7).
- Hickey, M. G., & Kittrick, J. A. (1984). Chemical partitioning of cadmium, copper, nickel and zinc in soils and sediments containing high levels of heavy metals. *Journal of Environmental Quality*, 13(3), 372–376. <https://doi.org/10.2134/jeq1984.00472425001300030010x>.
- Hopkins, B., & Ellsworth, J. (2005). Phosphorus availability with alkaline/calcareous soil. *Western Nutrient Management Conference*, 6, 88–93. Retrieved from [http://www.ipni.net/far/farguide.nsf/926048f0196c9d4285256983005c64de/78d152f0f862a7d78625736e006c6a7a/\\$FILE/ID-6F.HopkinsWNMC2005.pdf](http://www.ipni.net/far/farguide.nsf/926048f0196c9d4285256983005c64de/78d152f0f862a7d78625736e006c6a7a/$FILE/ID-6F.HopkinsWNMC2005.pdf).
- Hu, Yaqi, Wu, W., Xu, D., & Liu, H. (2018). Impact of long-term reclaimedwater irrigation on trace elements contents in agricultural soils in Beijing, China. *Water (Switzerland)*, 10(12). <https://doi.org/10.3390/w10121716>.

- Hu, Yuanan, Liu, X., Bai, J., Shih, K., Zeng, E. Y., & Cheng, H. (2013). Assessing heavy metal pollution in the surface soils of a region that had undergone three decades of intense industrialization and urbanization. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(9), 6150–6159. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-1668-z>.
- Huong, N., Ohtsubo, M., Li, L., Higashi, T., & Kanayama, M. (2010). Heavy-metal contamination of soil and vegetables in wastewater-irrigated agricultural soil in a suburban area of Hanoi, Vietnam. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 41(4), 390–407. <https://doi.org/10.1080/00103620903494350>
- Hussain, I., Raschid, L., Hanjra, M. A., Marikar, F., & Van Der Hoek, W. (2002). Wastewater use in agriculture: Review of impacts and methodological issues in valuing impacts. (With an extended list of bibliographical references). Working Paper 37. Colombo, Sri Lanka: International Water Management Institute, IWMI Working paper 37: 1-27.
- I.T. Jolliffe. (2002). Principal component analysis. In *International Journal of Clinical Monitoring and Computing* (2nd ed). <https://doi.org/10.1007/BF01884351>.
- Iqbal, H., Inam, A., Bakhtiyar, Y., & Inam, A. (2012). Effluent Quality Parameters for Safe use in Agriculture. *Water Quality, Soil and Managing Irrigation of Crops*. <https://doi.org/10.5772/31557>.
- Jalali, M., & Merrikhpour, H. (2008). Effects of poor quality irrigation waters on the nutrient leaching and groundwater quality from sandy soil. *Environmental Geology*, 53(6), 1289–1298. <https://doi.org/10.1007/s00254-007-0735-5>.
- Jamali, M. K., Kazi, T. G., Arain, M. B., Afridi, H. I., Jalbani, N., & Memon, A. R. (2007). Heavy metal contents of vegetables grown in soil, irrigated with mixtures of wastewater and sewage sludge in Pakistan, using ultrasonic-assisted pseudo-digestion. *Journal of Agronomy and Crop Science*, 193(3), 218–228. <https://doi.org/10.1111/j.1439-037X.2007.00261.x>.
- James Winpenny, Heinz, I., & Koo-Oshima, S. (2010). The wealth of waste: The economics of wastewater use in agriculture, Food and Agriculture Organization of the United Nations.
- Jaroslav Cerni. (1975). Tummina Irrigation Project, Misurata Libya: Pedological Study. Institute for Development of Water Resources Beograd, Yugoslavia.
- Jenkins, D. A., & Wyn Jones, R. G. (1980). Introduction. In: *Applied Soil Trace Elements*. In B. E. Davies (Ed.), *Trace Elements in Rocks, Soils, Plants, and Animals* (pp. 1–20). John Wiley and Sons.

- Jenny, H., & Leonard, C. D. (1933). Functional Relationships Between Soil Properties and Rainfall. *Soil Science*, 38(5), 363–382. <https://doi.org/10.1097/00010694-193411000-00004>.
- Jiménez, B., Drechsel, P., Koné, D., Bahri, A., Raschid-Sally, L., & Qadir, M. (2009). Wastewater, sludge and excreta use in developing countries: An overview. *Wastewater Irrigation and Health: Assessing and Mitigating Risk in Low-Income Countries*, 3–27. <https://doi.org/10.4324/9781849774666>.
- Jolliffe, I., & Cadima, J. (2016). Principal component analysis : a review and recent developments Subject Areas. *Phil.Trans.R.Soc.A*, 374(20150202), 1–16.
- Jordana Ninkov, Milić, S., Banjac, B., Vasin, J., Jakšić, S., Marinković, J., & Tivanov, M. (1383). Influence of Soil Particle Size on Content and Availability of Trace Elements in Soils Under Vineyards. 67(1), 88–100.
- Joshi, D. M., Kumar, A., & Agrawal, N. (2009). Assessment of the irrigation water quality of river Ganga in Haridwar district. *Rasayan Journal of Chemistry*, 2(2), 285–292.
- Kabala, C., & Singh, B. R. (2001). Fractionation and mobility of copper, lead, and zinc in soil profiles in the vicinity of a copper smelter. *Journal of Environmental Quality*, 30(2), 485–492. <https://doi.org/10.2134/jeq2001.302485x>.
- Kabata-Pendias, A., & Pendias, H. (2001). *Trace Elements in Soils and Plants* (3rd ed.). <https://doi.org/10.1201/b10158-25>.
- Kallo, D. (2001). Applications of Natural Zeolites in Water and Wastewater Treatment. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 45(1), 519–550. <https://doi.org/10.2138/rmg.2001.45.15>.
- Kamal-Eldin, A., & Andersson, R. (1997). A multivariate study of the correlation between tocopherol content and fatty acid composition in vegetable oils. *JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 74(4), 375–380. <https://doi.org/10.1007/s11746-997-0093-1>.
- Karathanasis, A. D., & Pils, J. R. V. (2005). Solid-phase chemical fractionation of selected trace metals in some Northern Kentucky soils. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 14(4), 133–213. <https://doi.org/10.1080/15320380590954033>.
- Kasier, H. F. (1960). The application of electronic computers to factor analysis. *Educational and Psychological Measurement*, XX(1), 141–151.

- Kazuhito, M., Ono, K., & Kanomata, H. (2004). Organic carbon stock in forest soils in Japan. *Geoderma*, 119(1–2), 21–32. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(03\)00220-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(03)00220-9).
- Khalifa, E. M., Reda, M., & Al-Awajy, M. H. (1989). Changes in soil fabric of Torripsamments under irrigated date palms, Saudi Arabia. *Geoderma*, 44(4), 307–317. [https://doi.org/10.1016/0016-7061\(89\)90038-4](https://doi.org/10.1016/0016-7061(89)90038-4).
- Khan, M. U., Malik, R. N., & Muhammad, S. (2013). Human health risk from Heavy metal via food crops consumption with wastewater irrigation practices in Pakistan. *Chemosphere*, 93(10), 2230–2238. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.07.067>.
- Khanmirzaei, A., Bazargan, K., Amir Moezzi, A., Richards, B. K., & Shahbazi, K. (2013). Single and sequential extraction of cadmium in some highly calcareous soils of Southwestern Iran. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 13(1), 153–164.
- Khormali, F., & Abtahi, A. (2003). Origin and distribution of clay minerals in calcareous arid and semi-arid soils of Fars Province, southern Iran. *Clay Minerals*, 38(4), 511–527. <https://doi.org/10.1180/0009855023740112>.
- Khresat, S. A. (2001). Calcic horizon distribution and soil classification in selected soils of north-western Jordan. *Journal of Arid Environments*, 47(2), 145–152. <https://doi.org/10.1006/jare.2000.0712>.
- Kierczak, J., Pedziwiatr, A., Waroszewski, J., & Modelska, M. (2016). Mobility of Ni, Cr and Co in serpentine soils derived on various ultrabasic bedrocks under temperate climate. *Geoderma*, 268, 78–91. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2016.01.025>.
- Kowalska, J., Mazurek, R., Gąsiorek, M., Setlak, M., Zaleski, T., & Waroszewski, J. (2016). Soil pollution indices conditioned by medieval metallurgical activity – A case study from Krakow (Poland). *Environmental Pollution*, 218, 1023–1036. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.08.053>.
- Leuther, F., Schlüter, S., Wallach, R., & Vogel, H. J. (2019). Structure and hydraulic properties in soils under long-term irrigation with treated wastewater. *Geoderma*, 333(July 2018), 90–98. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.07.015>.
- Li, Jinling, He, M., Sun, S., Han, W., Zhang, Y., Mao, X., & Gu, Y. (2009). Effect of the behavior and availability of heavy metals on the characteristics of the coastal soils developed from alluvial deposits. *Environmental Monitoring and Assessment*, 156(1–4), 91–98. <https://doi.org/10.1007/s10661-008-0465-5>.

- Li, Junhui, Lu, Y., Yin, W., Gan, H., Zhang, C., Deng, X., & Lian, J. (2009). Distribution of heavy metals in agricultural soils near a petrochemical complex in Guangzhou, China. *Environmental Monitoring and Assessment*, 153(1–4), 365–375. <https://doi.org/10.1007/s10661-008-0363-x>.
- Lin, C., Negev, I., Eshel, G., & Banin, A. (2008). In situ accumulation of copper, chromium, nickel, and zinc in soils used for long-term waste water reclamation. *Journal of Environmental Quality*, 37(4), 1477–1487. <https://doi.org/10.2134/jeq2007.0388>.
- Liu, J., Yin, P., Chen, B., Gao, F., Song, H., & Li, M. (2016). Distribution and contamination assessment of heavy metals in surface sediments of the Luanhe River Estuary, northwest of the Bohai Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 109(1), 633–639. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.05.020>.
- Liu, L., Chen, H., Cai, P., Liang, W., & Huang, Q. (2009). Immobilization and phytotoxicity of Cd in contaminated soil amended with chicken manure compost. *Journal of Hazardous Materials*, 163(2–3), 563–567. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.004>.
- Liu, S., Lou, S., Kuang, C., Huang, W., Chen, W., Zhang, J., & Zhong, G. (2011). Water quality assessment by pollution-index method in the coastal waters of Hebei Province in western Bohai Sea, China. *Marine Pollution Bulletin*, 62(10), 2220–2229. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.06.021>.
- Lodhaya, J., Tambe, E., & Gotmare, S. (2017). Assessment of Metal Contamination Using Single and Integrated Pollution Indices in Soil Samples of Nashik District, India. 07, 15016–15024. Retrieved from <http://www.journalijdr.com>.
- López-Piñeiro, A., Albarrán, A., Nunes, J. M., & Barreto, C. (2008). Short and medium-term effects of two-phase olive mill waste application on olive grove production and soil properties under semiarid mediterranean conditions. *Bioresource Technology*, 99(17), 7982–7987. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.03.051>.
- Loska, K., Cebula, J., Pelczar, J., Wiechuła, D., & Kwapuliński, J. (1997). Use of Enrichment, and Contamination Factors Together with Geoaccumulation Indexes to Evaluate the Content of Cd, Cu, and Ni in the Rybnik Water Reservoir in Poland. *Water, Air and Soil Pollution*, 93, 347–365.
- Lu, X. Q., Werner, I., & Young, T. M. (2005). Geochemistry and bioavailability of metals in sediments from northern San Francisco Bay. *Environment International*, 31(4), 593–602. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.10.018>.

- Luo, X. S., Xue, Y., Wang, Y. L., Cang, L., Xu, B., & Ding, J. (2015). Source identification and apportionment of heavy metals in urban soil profiles. *Chemosphere*, 127, 152–157. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.01.048>.
- Ma, L. Q., & Rao, G. N. (1997). Chemical fractionation of cadmium, copper, nickel, and zinc in contaminated soils. *Journal of Environmental Quality*, 26(1), 259–264. <https://doi.org/10.2134/jeq1997.00472425002600010036x>.
- Maas, E.V. and Grattan, S. R. (1999). Crop Yields as Affected by Salinity. In: Skaggs, R.W. and van Schilfgaarde, J., Eds., *Agricultural Drainage Agronomy Monograph No. 38*, ASA, Madison, 55-108. <https://doi.org/10.2134/agronmonogr38.c3>.
- Madhulatha, T. S. (2007). An overview of clustering methods. *Intelligent Data Analysis*, 11(6), 583–605.
- Magaritz, M., & Amiel, A. J. (1981). Influence of Intensive Cultivation and Irrigation on Soil Properties in the Jordan Valley, Israel: Recrystallization of Carbonate Minerals. *1202 SOIL SCI. SOC. AM. J*, 45, 1–5.
- Mancino, C. F., & I. L. Pepper. (1992). Irrigation of Turfgrass with Secondary Sewage Effluent: Soil Quality. *Agronomy Journal*, 84(4), 650. <https://doi.org/10.2134/agronj1992.00021962008400040023x>.
- Manta, D. S., Angelone, M., Bellanca, A., Neri, R., & Sprovieri, M. (2002). Heavy metals in urban soils: A case study from the city of Palermo (Sicily), Italy. *Science of the Total Environment*, 300(1–3), 229–243. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(02\)00273-5](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(02)00273-5).
- Marchuk, S., Churchman, J., & Rengasamy, P. (2016). Possible effects of irrigation with wastewater on the clay mineralogy of some Australian clayey soils: laboratory study. *Soil Research*, 54(7), 857. <https://doi.org/10.1071/sr14373>.
- Margeta, K., Zabukovec, N., Siljeg, M., & Farkas, A. (2013). Natural Zeolites in Water Treatment – How Effective is Their Use. *Water Treatment*. <https://doi.org/10.5772/50738>.
- Mazurek, R., Kowalska, J., Gąsiorek, M., Zadrożny, P., Józefowska, A., Zaleski, T., ... Orłowska, K. (2017). Assessment of heavy metals contamination in surface layers of Roztocze National Park forest soils (SE Poland) by indices of pollution. *Chemosphere*, 168(February 2018), 839–850. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.10.126>.
- McBride, M. B. (1979). Environmental Chemistry of Soils. In *Clays and Clay Minerals*. <https://doi.org/10.1346/ccmn.1979.0270417>.

- McGrath, S. P., & Cegarra, J. (1992). Chemical extractability of heavy metals during and after long-term applications of sewage sludge to soil. *Journal of Soil Science*, 43(2), 313–321. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1992.tb00139.x>.
- McKenzie, R. M. (1972). The sorption of some heavy metals by the lower oxides of manganese. *Geoderma*, 8(1), 29–35. [https://doi.org/10.1016/0016-7061\(72\)90030-4](https://doi.org/10.1016/0016-7061(72)90030-4).
- McLean, J. E., & Bledsoe, B. E. (1992). Behavior of Metals in Soils. EPA Ground Water Issue. In EPA/540/S-92/018. <https://doi.org/10.1056/NEJMoa030660>.
- Mekki, A., & Sayadi, S. (2017). Study of Heavy Metal Accumulation and Residual Toxicity in Soil Saturated with Phosphate Processing Wastewater. *Water, Air, and Soil Pollution*, 228(6). <https://doi.org/10.1007/s11270-017-3399-0>.
- Melgar, J. C., Mohamed, Y., Serrano, N., García-Galavís, P. A., Navarro, C., Parra, M. A., ... Fernández-Escobar, R. (2009). Long term responses of olive trees to salinity. *Agricultural Water Management*, 96(7), 1105–1113. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2009.02.009>.
- Micó, C., Recatalá, L., Peris, M., & Sánchez, J. (2006). Assessing heavy metal sources in agricultural soils of an European Mediterranean area by multivariate analysis. *Chemosphere*, 65(5), 863–872. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.03.016>.
- Mireles, A., Solís, C., Andrade, E., Lagunas, M., Piña, C., & Flocchini, G. (2004). Heavy metal accumulation in plants and soil irrigated with wastewater from Mexico city. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 219–220(1–4), 187–190. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2004.01.051>.
- Mirzaei-Takhtgahi, H., Ghamarnia, H., & Pirsahab, M. (2018). Impact of irrigation with contaminated water on soil properties (Case Study: Border Land of Gharesoo River). *Journal of Applied Research in Water and Wastewater*, 10(2), 447–453.
- Modak, D. P., Singh, K. P., Chandra, H., & Ray, P. K. (1992). Mobile and bound forms of trace metals in sediments of the lower ganges. *Water Research*, 26(11), 1541–1548. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(92\)90075-F](https://doi.org/10.1016/0043-1354(92)90075-F).
- Mohammad, M. J., & Mazahreh, N. (2003). Changes in soil fertility parameters in response to irrigation of forage crops with secondary treated wastewater. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 34(9–10), 1281–1294. <https://doi.org/10.1081/CSS-120020444>.

- Mohammad Rusan, M. J., Hinnawi, S., & Rousan, L. (2007). Long term effect of wastewater irrigation of forage crops on soil and plant quality parameters. *Desalination*, 215(1–3), 143–152. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.10.032>.
- Mojid, M. A., & Wyseure, G. C. L. (2013). Implications of municipal wastewater irrigation on soil health from a study in Bangladesh. *Soil Use and Management*, 29(3), 384–396. <https://doi.org/10.1111/sum.12056>.
- Mojiri, A. (2011). Effects of Municipal Wastewater on Physical and Chemical Properties of Saline Soil. *Journal of Biological and Environmental Sciences*, 5(14), 71–76.
- Mojiri, A., Aziz, H. A., Aziz, S. Q., Gholami, A., & Aboutorab, M. (2013). Impact of Urban Wastewater on Soil Properties and *Lepidium sativum* in an Arid Region. *International Journal of Scientific Research in Environmental Sciences*, (May 2014), 7–15. <https://doi.org/10.12983/ijres-2013-p007-015>.
- Molins, S., Trebotich, D., Yang, L., Ajo-Franklin, J. B., Ligocki, T. J., Shen, C., & Steefel, C. I. (2014). Pore-scale controls on calcite dissolution rates from flow-through laboratory and numerical experiments. *Environmental Science and Technology*, 48(13), 7453–7460. <https://doi.org/10.1021/es5013438>.
- Mosaddeghi, M. R., Hajabbasi, M. A., Hemmat, A., & Afyuni, M. (2000). Soil compactibility as affected by soil moisture content and farmyard manure in central Iran. *Soil and Tillage Research*, 55(1–2), 87–97. [https://doi.org/10.1016/S0167-1987\(00\)00102-1](https://doi.org/10.1016/S0167-1987(00)00102-1).
- Murphy, J., & Riley, J. P. (1962). A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analytica Chimica Acta*, 27(C), 31–36. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)88444-5](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)88444-5).
- Muyen, Z., Moore, G. A., & Wrigley, R. J. (2011). Soil salinity and sodicity effects of wastewater irrigation in South East Australia. *Agricultural Water Management*, 99(1), 33–41. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2011.07.021>.
- Naidu, R., & Rengasamy, P. (1993). Ion interactions and constraints to plant nutrition in australian sodic soils. *Australian Journal of Soil Research*, 31(6), 801–819. <https://doi.org/10.1071/SR9930801>.
- Nakayama F.S. and D.A. Bucks. (1986). *Trickle irrigation for crop production: Design, operation and management*. Elsevier, New York, NY.
- Nannoni, F., & Protano, G. (2016). Chemical and biological methods to evaluate the availability of heavy metals in soils of the Siena urban area (Italy). *Science of the Total Environment*, 568, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.208>.

- Navarro-Pedreño, J., Almendro-Candel, M. B., Lucas, I. G., Vidal, M. M. J., Borrás, J. B., & Zorpas, A. A. (2018). Trace metal content and availability of essential metals in agricultural soils of Alicante (Spain). *Sustainability* (Switzerland), 10(12), 1–11. <https://doi.org/10.3390/su10124534>.
- Nguyen, K. P. (2008). Geochemical study of arsenic behavior in aquifer of the Mekong delta, Vietnam. Kyushu University.
- Nriagu, J. O. (1989). A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature*, 338(6210), 47–49. <https://doi.org/10.1038/338047a0>.
- Nunes, J. R., Ramos-Miras, J., Lopez-Piñeiro, A., Loures, L., Gil, C., Coelho, J., & Loures, A. (2014). Concentrations of available heavy metals in Mediterranean agricultural soils and their relation with some soil selected properties: A case study in typical Mediterranean soils. *Sustainability* (Switzerland), 6(12), 9124–9138. <https://doi.org/10.3390/su6129124>.
- Obiora, S. C., Chukwu, A., & Davies, T. C. (2016). Heavy metals and health risk assessment of arable soils and food crops around Pb-Zn mining localities in Enyigba, southeastern Nigeria. *Journal of African Earth Sciences*, 116, 182–189. <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2015.12.025>.
- Ogunkunle, C. O., & Fatoba, P. O. (2013). Pollution loads and the ecological risk assessment of soil heavy metals around a mega cement factory in southwest Nigeria. *Polish Journal of Environmental Studies*, 22(2), 487–493.
- Olajire, A. A., Ayodele, E. T., Oyediran, G. O., & Oluyemi, A. (2003). Levels and speciation of heavy metals in soils of industrial Southern Nigeria. *Environmental Monitoring and Assessment*, 85(2), 135–155. <https://doi.org/10.1023/A:1023613418727>.
- Olorunfemi, E., Fasinmirin, T., & Akinola, F. (2018). Soil physico-chemical properties and fertility status of long-term land use and cover changes: A case study in Forest vegetative zone of Nigeria. *Eurasian Journal of Soil Science* (Ejss), 7(2), 133–150. <https://doi.org/10.18393/ejss.366168>.
- Osman, K. T. (2013). Soils Principles, Properties and Management. In *The British Journal of Psychiatry* (Vol. 111). <https://doi.org/10.1192/bjp.111.479.1009-a>.
- Osman, K. T. (2014). Chapter 1: soil resources and soil degradation. In: Osman, K.T. (Ed.), *Soil Degradation, Conservation and Remediation*. In *Soil Degradation, Conservation and Remediation* (Vol. 9789400775). <https://doi.org/10.1007/978-94-007-7590-9>.

- Owusu, V., Bakang, J. E. A., Abaidoo, R. C., & Kinane, M. L. (2012). Perception on untreated wastewater irrigation for vegetable production in Ghana. *Environment, Development and Sustainability*, 14(1), 135–150. <https://doi.org/10.1007/s10668-011-9312-x>.
- Pająk, M., Gąsior, M., Cygan, A., & Wanic, T. (2015). Concentrations of Cd, Pb and Zn in the top layer of soil and needles of scots pine (*Pinus sylvestris* L.): A case study of two extremely different conditions of the forest environment in Poland. *Fresenius Environmental Bulletin*, 24(1), 71–76.
- Parmar, S. (2015). Geochemical Fractionation and Phytoremediation of Heavy Metals Around Yamuna River in Delhi. G. B. Pant University of Agriculture & Technology Pantnagar – 263 145, Uttarakhand, India.
- Pelfrène, A., Gassama, N., & Grimaud, D. (2009). Mobility of major-, minor- and trace elements in solutions of a planosolic soil: Distribution and controlling factors. *Applied Geochemistry*, 24(1), 96–105. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2008.11.006>.
- Pierart, A., Shahid, M., Séjalon-Delmas, N., & Dumat, C. (2015). Antimony bioavailability: Knowledge and research perspectives for sustainable agricultures. *Journal of Hazardous Materials*, 289, 219–234. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.02.011>.
- Qadir, M., & Schubert, S. (2002). Degradation Processes and Nutrient Constraints in Sodic Soils. 294(June), 275–294.
- Qadir, M., & Scott, A. (2009). Non-pathogenic trade-offs of wastewater irrigation. In: Drechsel, P., Scott, C. A., Raschid-Sally, L., Redwood, M. & Bahri, A. (eds.) wastewater irrigation and health: Assessing and Mitigating Risk in Low Income Countries. London: earthscan. In *Wastewater Irrigation and Health: Assessing and Mitigating Risk in Low-income Countries* (pp. 101–126). <https://doi.org/10.4324/9781849774666>.
- Qadir, M., Sharma, B. R., Bruggeman, A., Choukr-Allah, R., & Karajeh, F. (2007). Non-conventional water resources and opportunities for water augmentation to achieve food security in water scarce countries. *Agricultural Water Management*, 87(1), 2–22. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2006.03.018>.
- Qadir, M., Wichelns, D., Raschid-Sally, L., McCornick, P. G., Drechsel, P., Bahri, A., & Minhas, P. S. (2010). The challenges of wastewater irrigation in developing countries. *Agricultural Water Management*, 97(4), 561–568. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2008.11.004>.

- Qian, Y. L., & Mecham, B. (2005). Long-term effects of recycled wastewater irrigation on soil chemical properties on golf course fairways. *Agronomy Journal*, 97(3), 717–721. <https://doi.org/10.2134/agronj2004.0140>.
- Qingjie, G., Jun, D., Qingfei, W., & Liqiang, Y. (2008). Calculating Pollution Indices by Heavy Metals in Ecological Geochemistry Assessment and a Case Study in Parks of Beijing. *Journal of China University of Geosciences*, 19(3), 230–241. [https://doi.org/10.1016/S1002-0705\(08\)60042-4](https://doi.org/10.1016/S1002-0705(08)60042-4).
- Qingjie, Gong, Jun, D., Yunchuan, X., Qingfei, W., & Liqiang, Y. (2008). Calculating Pollution Indices by Heavy Metals in Ecological Geochemistry Assessment and a Case Study in Parks of Beijing. *Journal of China University of Geosciences*, 19(3), 230–241. [https://doi.org/10.1016/S1002-0705\(08\)60042-4](https://doi.org/10.1016/S1002-0705(08)60042-4).
- Rafique, R., Zahra, Z., Virk, N., Shahid, M., Pinelli, E., Park, T. J., ... Arshad, M. (2018). Dose-dependent physiological responses of *Triticum aestivum* L. to soil applied TiO₂ nanoparticles: Alterations in chlorophyll content, H₂O₂ production, and genotoxicity. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 255(December 2017), 95–101. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2017.12.010>.
- Rahaman, A., Afroze, J. S., Bashar, K., Ali, M. F., & Hosen, M. R. (2016). A Comparative Study of Heavy Metal Concentration in Different Layers of Tannery Vicinity Soil and Near Agricultural Soil. *American Journal of Analytical Chemistry*, 07(12), 880–889. <https://doi.org/10.4236/ajac.2016.712075>.
- Rahimi, H., Pazira, E., & Tajik, F. (2000). Effect of soil organic matter, electrical conductivity and sodium adsorption ratio on tensile strength of aggregates. *Soil and Tillage Research*, 54(3–4), 145–153. [https://doi.org/10.1016/S0167-1987\(00\)00086-6](https://doi.org/10.1016/S0167-1987(00)00086-6).
- Rattan, R. K., Datta, S. P., Chhonkar, P. K., Suribabu, K., & Singh, A. K. (2005). Long-term impact of irrigation with sewage effluents on heavy metal content in soils, crops and groundwater - A case study. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 109(3–4), 310–322. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2005.02.025>.
- Reimann, C., & De Caritat, P. (2005). Distinguishing between natural and anthropogenic sources for elements in the environment: Regional geochemical surveys versus enrichment factors. *Science of the Total Environment*, 337(1–3), 91–107. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.06.011>.
- Reimann, C., & Garrett, R. G. (2005). Geochemical background - Concept and reality. *Science of the Total Environment*, 350(1–3), 12–27. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.01.047>.

- Rezapour, S., & Samadi, A. (2011). Soil quality response to long-term wastewater irrigation in Inceptisols from a semi-arid environment. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 91(3), 269–280. <https://doi.org/10.1007/s10705-011-9460-2>
- Rhoades, J. ., Kandiah, A., & Mashali, A. M. (1992). The use of saline waters for crop production. In *FAO Irrigation and Drainage Paper* (Vol. 48).
- Ripin, S. N. M., Hasan, S., Kamal, M. L., & Hashim, N. M. (2014). Analysis and pollution assessment of heavy metal in soil, Perlis. *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 18(1), 155–161.
- Roca, N., Pazos, M. S., & Bech, J. (2012). Background levels of potentially toxic elements in soils: A case study in Catamarca (a semiarid region in Argentina). *Catena*, 92, 55–66. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2011.11.009>.
- Rodgers, K. J., Hursthouse, A., & Cuthbert, S. (2015). The potential of sequential extraction in the characterisation and management of wastes from steel processing: A prospective review. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 12(9), 11724–11755. <https://doi.org/10.3390/ijerph120911724>.
- Romic, M., & Romic, D. (2003). Heavy metals distribution in agricultural topsoils in urban area. *Environmental Geology*, 43(7), 795–805. <https://doi.org/10.1007/s00254-002-0694-9>.
- Rosabal, A., Morillo, E., Undabeytia, T., Maqueda, C., Justo, A., & Herencia, J. F. (2007). Long-Term Impacts of Wastewater Irrigation on Cuban Soils. *Soil Science Society of America Journal*, 71(4), 1292. <https://doi.org/10.2136/sssaj2006.0248>.
- Ross, S. M. (1994). Sources and Forms of Potentially Toxic Metals in Soil-Plant Systems. In S. M. Ross (Ed.), *Toxic Metals in Soil-Plant Systems* (pp. 3–25). John Wiley and Sons.
- Rule, J. H. (1998). Trace Metal Cation Adsorption in Soils: Selective Chemical Extractions and Biological Availability. In: *Adsorption and its Applications in Industry and Environmental Protection*, Vol. II: Applications in Environmental Protection (A. Dabrowski, Ed.). [https://doi.org/10.1016/s0167-2991\(99\)80364-4](https://doi.org/10.1016/s0167-2991(99)80364-4).
- Saejiew, A., Grunberger, O., Arunin, S., Favre, F., Tessier, D., & Boivin, P. (2004). Critical Coagulation Concentration of Paddy Soil Clays in Sodium–Ferrous Iron Electrolyte. *Soil Science Society of America Journal*, 68(3), 789. <https://doi.org/10.2136/sssaj2004.7890>.

- Saffari, M., & Saffari, V. R. (2013). Effect of periodic application of wastewater on chemical forms of zinc and copper in soil depths. *International Journal of Forest, Soil and Erosion (IJFSE)*, 3(1), 7–14. Retrieved from http://www.ijfse.com/index.php/IJFSE/article/view/IJFSE-Vol_3%281%29-2013-2.
- Sakin, E., Deliboran, A., & Tutar, E. (2011). Bulk density of harran plain soils in relation to other soil properties. *African Journal of Agricultural Research*, 6(7), 1750–1757. <https://doi.org/10.5897/AJAR10.502>.
- Sari, A., Tuzen, M., Citak, D., & Soylak, M. (2007). Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb(II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay. *Journal of Hazardous Materials*, 149(2), 283–291. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.03.078>.
- Scheierling, M., Bartone, C., Mara, D., & Drechsel, P. (2010). Improving Wastewater Use in Agriculture An Emerging Priority. In: The World Bank Water Anchor Energy, T., And Water Department (ed.). (September), 190. Retrieved from <http://documents.worldbank.org/curated/en/2010/09/12736304/improving-wastewater-use-agriculture-emerging-priority>.
- Schoeneberger, J., Wysocki, A., Benham, C., & Soil Survey Staff. (2012). *Field Book for Describing and Sampling Soils* (3rd ed.). Retrieved from <https://books.google.com/books?hl=it&lr=&id=nmfK6wJuIs8C&pgis=1>.
- Schoenholtz, S. H., Miegroet, H. Van, & Burger, J. A. (2000). A review of chemical and physical properties as indicators of forest soil quality: challenges and opportunities. *Forest Ecology and Management*, 138(138), 335–356. Retrieved from file:///D:/Leonor/Ordenamento Potencial da Paisagem de Base Ecológica. Aplicação a Portugal/Aptidao/.
- Scott, C. A., Faruqui, N. I., & Raschid-Sally, L. (2004). Wastewater Use in Irrigated Agriculture: Management Challenges in Developing Countries Rapid Expansion of Wastewater Irrigation in the Coming Decades. In C. A SCOTT, FARUQUI, N. I., NASER, I. & RASCHID-SALLY, L. (eds.) *Wastewater use in irrigated agriculture: confronting the livelihood and environmental realities*. UK: CABI. (pp. 1–10).
- Senesi, G. S., Baldassarre, G., Senesi, N., & Radina, B. (1999). Trace element inputs into soils by anthropogenic activities and implications for human health. *Chemosphere*, 39(2), 343–377. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00115-0](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00115-0).
- Shakery, A., Moor, F., & Razikordmahalleh, L. (2010). Distribution of soil heavy metal contamination around industrial complex zone , Shiraz, Iran. *Soil and Water*, (August), 51–54.

- Shakir, E., Zahraw, Z., & Al-Obaidy, A. H. (2017). Environmental and health risks associated with reuse of wastewater for irrigation. *Egyptian Journal of Petroleum*, 26(1), 95–102. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2016.01.003>.
- Shalhevet, J. (1994). Using water of marginal quality for crop production: major issues. *Agricultural Water Management*, 25(3), 233–269. [https://doi.org/10.1016/0378-3774\(94\)90063-9](https://doi.org/10.1016/0378-3774(94)90063-9).
- Sharma, K. L., Mandal, U. K., Srinivas, K., Vittal, K. P. R., Mandal, B., Grace, J. K., & Ramesh, V. (2005). Long-term soil management effects on crop yields and soil quality in a dryland Alfisol. *Soil and Tillage Research*, 83(2), 246–259. <https://doi.org/10.1016/j.still.2004.08.002>.
- Simmons, R., Qadir, M., & Drechsel, P. (2009). Farm-based measures for reducing human and environmental health risks from chemical constituents in wastewater. *Wastewater Irrigation and Health: Assessing and Mitigating Risk in Low-Income Countries*, 210–238. <https://doi.org/10.4324/9781849774666>.
- Simmons, R., Qadir, M., & Drechsel, P. (2010). Farm-based measures for reducing human and environmental health risks from chemical constituents in wastewater. In: Rechsel, P., Scott, C.A., Raschid-sally, L., Redwood, M., Bahri, A. (Eds.), *Wastewater Irrigation and Health. Assessing and Mitigating Ri.*
- Sinex, S. A., & Wright, D. A. (1988). Distribution of trace metals in the sediments and biota of Chesapeake Bay. *Marine Pollution Bulletin*, 19(9), 425–431. [https://doi.org/10.1016/0025-326X\(88\)90397-9](https://doi.org/10.1016/0025-326X(88)90397-9).
- Singh, A., Sharma, R. K., Agrawal, M., & Marshall, F. (2009). Effects of wastewater irrigation on physicochemical properties of soil and availability of heavy metals in soil and vegetables. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 40(21–22), 3469–3490. <https://doi.org/10.1080/00103620903327543>.
- Singh, B. R., Narwal, R. P., Jeng, A. S., & Alms, A. (1995). Crop uptake and extractability of cadmium in soils naturally high in metals at different pH levels. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 26(13–14), 2123–2142. <https://doi.org/10.1080/00103629509369434>.
- Singh, K., Mahato, K., Neogi, B., Tewary, K., & Sinha, A. (2012). Environmental geochemistry and quality assessment of mine water of Jharia coalfield, India. *Environmental Earth Sciences*, 65(1), 49–65. <https://doi.org/10.1007/s12665-011-1064-2>.

- Soil Survey Staff. (2014). Keys to Soil Taxonomy. 12th Edition. United States Department of Agriculture, Natural Resources Conservation Service. <https://doi.org/10.1063/1.1698257>.
- Sołek-Podwika, K., Ciarkowska, K., & Kaleta, D. (2016). Assessment of the risk of pollution by sulfur compounds and heavy metals in soils located in the proximity of a disused for 20 years sulfur mine (SE Poland). *Journal of Environmental Management*, 180, 450–458. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.05.074>.
- Spurgeon, D. J., Rowland, P., Ainsworth, G., Rothery, P., Long, S., & Black, H. I. J. (2008). Geographical and pedological drivers of distribution and risks to soil fauna of seven metals (Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, V and Zn) in British soils. *Environmental Pollution*, 153(2), 273–283. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.08.027>.
- Stalikas, C. D., Pilidis, G. A., & Tzouwara-Karayanni, S. M. (1999). Use of a sequential extraction scheme with data normalisation to assess the metal distribution in agricultural soils irrigated by lake water. *Science of the Total Environment*, 236(1–3), 7–18. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(99\)00277-6](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(99)00277-6).
- Stietiya, M., Duqqah, M., Udeigwe, T., Zubi, R., & Ammari, T. (2014). Fate and distribution of heavy metals in wastewater irrigated calcareous soils. *The Scientific World Journal*, 2014. <https://doi.org/10.1155/2014/865934>.
- Sutherland, R. A. (2000). Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environmental Geology*, 39(6), 611–627. <https://doi.org/10.1007/s002540050473>.
- Sutherland, R. A., Tack, F. M. G., Tolosa, C. A., & Verloo, M. G. (2000). Operationally defined metal fractions in road deposited sediment, Honolulu, Hawaii. *Journal of Environmental Quality*, 29(5), 1431–1439. <https://doi.org/10.2134/jeq2000.00472425002900050009x>.
- Tadesse, A., Gereslassie, T., Xu, Q., Tang, X., & Wang, J. (2018). Concentrations, Distribution, Sources and Ecological Risk Assessment of Trace Elements in Soils from Wuhan, Central China. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 15(12), 1–19. <https://doi.org/10.3390/ijerph15122873>.
- Taghipour, M., Shamsollah, A., & Hassan, K. (2011). Contribution of Lithologic and Anthropogenic Factors to Surface Soil Heavy Metals in Western Iran Using Multivariate Geostatistical Analyses. *Soil and Sediment Contamination*, 20(8), 921–937. <https://doi.org/10.1080/15320383.2011.620045>.

- Tahtouh, J., Mohtar, R., Assi, A., Schwab, P., Jantrania, A., Deng, Y., & Munster, C. (2019). Impact of brackish groundwater and treated wastewater on soil chemical and mineralogical properties. *Science of the Total Environment*, 647, 99–109. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.200>.
- Tarchitzky, J., Golobati, Y., Keren, R., & Chen, Y. (1999). Wastewater Effects on Montmorillonite Suspensions and Hydraulic Properties of Sandy Soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 63, 554–560.
- Tarchouna, L., Merdy, P., Raynaud, M., Pfeifer, H., & Lucas, Y. (2010). Effects of long-term irrigation with treated wastewater. Part I: Evolution of soil physico-chemical properties. *Applied Geochemistry*, 25(11), 1703–1710. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2010.08.018>.
- Taylor, S. R. (1965). The application of trace element data to problems in petrology. In E. Aherns, L.H. et al. (Ed.), *Physics and Chemistry of the Earth* (Vol. 6, pp. 133–213). [https://doi.org/10.1016/0079-1946\(65\)90014-5](https://doi.org/10.1016/0079-1946(65)90014-5).
- Taylor, Stuart Ross, & McLennan, S. M. (1995). THE GEOCHEMICAL THE CONTINENTAL EVOLUTION CRUST OF Earth and Space Sciences. *American Geophysical Union*, 33(2), 241–265.
- Tessier, A., Campbell, P. G. C., & Bisson, M. (1979). Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Analytical Chemistry*, 51(7), 844–851. <https://doi.org/10.1021/ac50043a017>.
- Thabet, A. M., Mohamed, A.-K. M., Ragab, R., & Mahmoud, A. G. (2014). Application of pollution indices for evaluation of heavy metals in soil close to phosphate fertilizer plant, Assiut, Egypt. *Assiut University Bulletin for Environmental Researches*, 17(1), 45–55.
- The Libyan Industrial Research Center (LIRC). (1975). The Libyan Industrial Research Center. Misurata plate, No. 15-33, brochure, Libya map with a graph:250,000 :1.
- Topunova, I. V., Prikhod'ko, V. E., & Sokolova, T. A. (2010). The effect of irrigation on the content and mineralogical composition of clays in chernozems of Rostov oblast (Bagaevsko-Sadkovskaya Irrigation System). *Moscow University Soil Science Bulletin*, 65(1), 1–8. <https://doi.org/10.3103/s0147687410010011>.
- Toze, S. (2006). Reuse of effluent water - Benefits and risks. *Agricultural Water Management*, 80(1-3 SPEC. ISS.), 147–159. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2005.07.010>.

- Treadwell-Steitz, C., & McFadden, L. D. (2000). Influence of parent material and grain size on carbonate coatings in gravelly soils, Palo Duro Wash, New Mexico. *Geoderma*, 94(1), 1–22. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(99\)00075-0](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(99)00075-0).
- Tume, P., Bech, J., Longan, L., Tume, L., Reverter, F., & Sepulveda, B. (2006). Trace elements in natural surface soils in Sant Climent (Catalonia, Spain). *Ecological Engineering*, 27(2), 145–152. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2006.01.004>.
- Tunc, T., & Sahin, U. (2015). The changes in the physical and hydraulic properties of a loamy soil under irrigation with simpler-reclaimed wastewaters. *Agricultural Water Management*, 158, 213–224. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2015.05.012>.
- Urbano, V. R., Mendonça, T. G., G.Bastos, R., & Souza, C. F. (2015). Physical-chemical effects of irrigation with treated wastewater on Dusky Red Latosol soil. *Rev. Ambient. Água*, 10(4), 445–458. <https://doi.org/10.4136/1980-993X>.
- Usman, Adel R.A., Almutairi, A. A., Elmaghraby, S., & Al-Farraj, A. S. (2017). Levels, solid-phase fractions and sources of heavy metals at site received industrial effluents: A case study. *Chemical Speciation and Bioavailability*, 29(1), 78–88. <https://doi.org/10.1080/09542299.2017.1324740>.
- Usman, Adel Rabie Ahmed, & Ghallab, A. (2006). Heavy-metal fractionation and distribution in soil profiles short-term-irrigated with sewage wastewater. *Chemistry and Ecology*, 22(4), 267–278. <https://doi.org/10.1080/02757540600812859>.
- USSL. (1954). Diagnosis and improvement of saline and alkali soils. In *Agriculture Handbook* No. 60. <https://doi.org/10.2136/sssaj1954.03615995001800030032x>.
- Uwem, U. M., & Sunday, D. M. (2018). Heavy Metals Contamination and their Potential Toxicity in Petroleum Sludge Impacted Soils from Itsekiri Communities, Delta State, Nigeria. *Chemical Science International Journal*, 24(1), 1–15. <https://doi.org/10.9734/csji/2018/42973>.
- Valipour, M., & Singh, V. P. (2016). Global Experiences on Wastewater Irrigation: Challenges and Prospects. *Balanced Urban Development: Options and Strategies for Liveable Cities* (B. T. Basant Maheshwari, Vijay P. Singh, Ed.). https://doi.org/10.1007/978-3-319-28112-4_10.

- van Oort, F., Thiry, M., Foy, E., Fujisaki, K., Delarue, G., Dairon, R., & Jongmans, T. (2017). Impacts of one century of wastewater discharge on soil transformation through ferrolisis and related metal pollutant distributions. *Science of the Total Environment*, 590–591, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.054>.
- Vazquez-Montiel, O., Horan, N. J., & Mara, D. D. (1996). Management of domestic wastewater for reuse in irrigation. *Water Science and Technology*, 33(10–11), 355–362. [https://doi.org/10.1016/0273-1223\(96\)00438-6](https://doi.org/10.1016/0273-1223(96)00438-6).
- Veli, S., & Alyüz, B. (2007). Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay. *Journal of Hazardous Materials*, 149(1), 226–233. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.04.109>.
- Verstraten, J. M., & Sevink, J. (1979). Clay Soils on Limestone in South Limburg, The Netherlands, 2. Weathering. *Geoderma*, 21, 269–280.
- Vogeler, I. (2009). Effect of long-term wastewater application on physical soil properties. *Water, Air, and Soil Pollution*, 196(1–4), 385–392. <https://doi.org/10.1007/s11270-008-9785-x>.
- Wang, Z., Chang, A. C., Wu, L., & Crowley, D. (2003). Assessing the soil quality of long-term reclaimed wastewater-irrigated cropland. *Geoderma*, 114(3–4), 261–278. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(03\)00044-2](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(03)00044-2).
- Wayland, K. G., Long, D. T., Hyndman, D. W., Pijanowski, B. C., Woodhams, S. M., & Haack, S. K. (2003). Identifying relationships between baseflow geochemistry and land use with synoptic sampling and R-mode factor analysis. *Journal of Environmental Quality*, 32(1), 180–190.
- Webster, R. (2007). Interpreting Soil Test Results: What do all the Numbers mean? - by P. Hazelton & B. Murphy. In *European Journal of Soil Science* (Vol. 58). https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2007.00943_8.x.
- Wheida, E., & Verhoeven, K. (2006). Review and assessment of water resources in Libya. *Water International*, 31(3), 295–309. <https://doi.org/10.1080/02508060608691933>.
- Wheida, Edawi, & Verhoeven, R. (2007). An alternative solution of the water shortage problem in Libya. *Water Resources Management*, 21(6), 961–982. <https://doi.org/10.1007/s11269-006-9067-6>.
- WHO/FAO/IAEA. (1996). Trace elements in human nutrition and health. In *World Health Organization*. Switzerland: Geneva. Retrieved from https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/37931/9241561734_eng.pdf.

- Wilberforce, O. (2015). Pollution Indices and Bioaccumulation Factors of Heavy Metals in Selected Fruits and Vegetables from a Derelict Mine and their Associated Health Implications. *International Journal of Environmental Science and Toxicology Research*, 3(1), 2408–7262. Retrieved from <http://www.internationalinventjournals.org/journals/IJESTR>.
- Wilcke, W., Müller, S., Kanchanakool, N., & Zech, W. (1998). Urban soil contamination in Bangkok: Heavy metal and aluminium partitioning in topsoils. *Geoderma*, 86(3–4), 211–228. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(98\)00045-7](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(98)00045-7).
- Woitke, P., Wellmitz, J., Helm, D., Kube, P., Lepom, P., & Litheraty, P. (2003). Analysis and assessment of heavy metal pollution in suspended solids and sediments of the river Danube. *Chemosphere*, 51(8), 633–642. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00217-0](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00217-0).
- Woldetsadik, D., Drechsel, P., Keraita, B., Itanna, F., & Gebrekidan, H. (2017). Heavy metal accumulation and health risk assessment in wastewater-irrigated urban vegetable farming sites of Addis Ababa, Ethiopia. *International Journal of Food Contamination*, 4(1). <https://doi.org/10.1186/s40550-017-0053-y>.
- Woomer, P. L., Martin, A., Albrecht, A., Resck, D. V. S., & Scharpenseel, H. W. (1994). The importance and management of soil organic matter in the tropics. In *The biological management of tropical soil fertility* (pp. 47–80).
- World Health Organization (WHO). (2006). World Health Organization (WHO), 2006. Guidelines for the Safe Use of Wastewater, Excreta and Greywater. Wastewater Use in Agriculture, vol. 2 (Vol. 2). <https://doi.org/10.1007/s13398-014-0173-7.2>.
- Wosten, J. H. M., Pachepsky, Y. A., & Rawls, W. J. (2001). Pedotransfer functions: Bridging the gap between available basic soil data and missing soil hydraulic characteristics. *Journal of Hydrology*, 251(3–4), 123–150. [https://doi.org/10.1016/S0022-1694\(01\)00464-4](https://doi.org/10.1016/S0022-1694(01)00464-4).
- Wu, S., Peng, S., Zhang, X., Wu, D., Luo, W., Zhang, T., ... Wu, L. (2015). Levels and health risk assessments of heavy metals in urban soils in Dongguan, China. *Journal of Geochemical Exploration*, 148, 71–78. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2014.08.009>.
- Xu, J., Wu, L., Chang, A. C., & Zhang, Y. (2010). Impact of long-term reclaimed wastewater irrigation on agricultural soils: A preliminary assessment. *Journal of Hazardous Materials*, 183(1–3), 780–786. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.07.094>.

- Yang, G., Li, Y., Atrens, A., Yu, Y., & Wang, Y. (2017). Numerical Investigation into the Impact of CO₂ -Water-Rock Interactions on CO₂ Injectivity at the Shenhua CCS Demonstration Project, China. *Geofluids*, 2017. <https://doi.org/10.1155/2017/4278621>.
- Yimer, F., & Abdelkadir, A. (2011). Soil property changes following conversion of acacia woodland into grazing and farmlands in the Rift Valley area of Ethiopia. *Land Degradation and Development*, 22(4), 425–431. <https://doi.org/10.1002/ldr.1022>.
- Zayed, A. M., & Terry, N. (2003). Chromium in the environment: factors affecting biological remediation. *Plant and Soil*, 249(1), 139–156. <https://doi.org/10.1023/A:1022504826342>.
- Zhang, J., & Liu, C. L. (2002). Riverine composition and estuarine geochemistry of particulate metals in China - Weathering features, anthropogenic impact and chemical fluxes. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 54(6), 1051–1070. <https://doi.org/10.1006/ecss.2001.0879>.
- Zhao, Y., Xia, X. H., Yang, Z. F., & Wang, F. (2012). Assessment of water quality in Baiyangdian Lake using multivariate statistical techniques. *Procedia Environmental Sciences*, 13(2011), 1213–1226. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2012.01.115>.
- Zhong, L., Liu, L., & Yang, J. (2010). Assessment of heavy metals contamination of paddy soil in Xiangyin County, China. Symposium 4.1.2 Management and protection of receiving environments, 19th World Congress of Soil Science, Soil Solutions for a Changing World 191 e 6 August 2010, Brisbane.
- Zhou, S., Zhou, K., Cui, Y., Wang, J., & Ding, J. (2015). Identifying geochemical anomalies according to the content and coefficient variance of trace elements. *Scientia Geologica Sinica*, 50(3), 1014–1022. <https://doi.org/10.3969/j.issn.0563-5020.2015.03.023>.
- Zia, Z., Bakhat, H. F., Saqib, Z. A., Shah, G. M., Fahad, S., Ashraf, M. R., ... Shahid, M. (2017). Effect of water management and silicon on germination, growth, phosphorus and arsenic uptake in rice. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 144(February), 11–18. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.06.004>.
- Zoller, W. H., Gladney, E. S., & Duce, R. A. (1974). Atmospheric Concentrations and Sources of Trace Metals at the South Pole. *Science*, 183(4121), 198–200. <https://doi.org/10.1126/science.183.4121.198>.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Khalifa Alseddig ALATRESH
Doğum Yeri ve Yılı : Libya - 1963
Medeni Hali : Evli
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : khalifaalatresh@gmail.com



Eğitim Durumu

Lise : Misurata Lisesi
Lisans : Omar Almokhtar Üniversitesi – Toprak Bilimleri
Yüksek Lisans : Sirt Üniversitesi – Toprak Bilimleri

Yayınlar

Alatresh, K.A. & Aydın, M. (2020). Resue of treated wastewater for irrigation in Misurata, Libya: pollution and quality assessment. Journal of Test Engineering and Management, ISSN:0193-4120 sayfa: 15513-15522.

Alatresh, K.A. & Aydın, M. (2020). Salinity, sodicity and exchangeable cations of soils from arid region at misurata Libya: treated wastewater irrigation impacts. Journal of Test Engineering and Management, ISSN:0193-4120 sayfa:1344-1350.