



Tracing the Sources of Groundwater Nitrate Contamination Using the Nitrogen and Oxygen Isotopes of Nitrate in Varamin Aquifer

Z. Nejatjahromi¹, H.R. Nassery^{2*}, M. Nakhaei³
and F. Alijani⁴

Abstract

In the last few decades nitrate contamination of groundwater has been concerned as one of the major environmental problems. Recent studies have established that the nitrogen (N) and oxygen (O) isotopes of nitrate (NO₃) can be used to trace nitrogen dynamics including identifying nitrate sources and nitrogen transformation processes. Stable isotope ratios ($\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3$, $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$ and $\delta\text{D}-\text{H}_2\text{O}$) of groundwater samples were determined and used to identify contamination sources and transformation processes occurring in Varamin aquifer, Southeast Tehran, Iran with intense human activities. The approach is based on the fact that NO₃ originating from different sources would exhibit different isotopic compositions. In addition, $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$ is more useful to identify nitrate from atmospheric sources and nitrogen transformation processes. In the case study aquifer, the nitrate concentration of groundwater was in the range of 0.4 to 79.59 mg/l with mean value of 25.14 mg/l. The nitrogen and oxygen isotopic compositions of nitrate in pore water extracts from the groundwater samples indicated at least two potential sources of nitrate in Varamin Aquifer. These sources included human wastewater and animal wastes as well as soil N. The most common source of nitrate contamination in groundwater is identified as wastewater. The significant process in the aquifer is the denitrification process occurred specially in the West and South West of Varamin aquifer.

Keywords: Nitrate Contamination, Source, Nitrate Isotopes, Wastewater, Varamin.

Received: March 4, 2018

Accepted: September 13, 2018

ردیابی منشأ نیترات آب زیرزمینی آبخوان ورامین با استفاده از ایزوتوپ‌های نیتروژن و اکسیژن نیترات

زهرة نجاتی جهرمی^۱، حمیدرضا ناصری^{۲*}، محمد نخعی^۳
و فرشاد علیجانی^۴

چکیده

در چند دهه اخیر آلودگی نیترات آب زیرزمینی به یک مسأله زیست‌محیطی جهانی تبدیل شده است. مطالعات اخیر نشان داده است که ایزوتوپ‌های نیتروژن و اکسیژن مولکول نیترات را می‌توان برای ردیابی دینامیک نیتروژن شامل شناسایی منشأ نیترات و فرآیندهای تحول نیتروژن به کار برد. در این مطالعه، جهت شناسایی منشأ آلودگی نیترات و فرآیندهای تحول نیتروژن ناشی از فعالیت‌های انسانی در آبخوان ورامین، نسبت ایزوتوپ‌های پایدار ($\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$, $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3$ و $\delta\text{D}-\text{H}_2\text{O}$) نمونه‌های آبهای زیرزمینی آبخوان ورامین در جنوب شرق تهران، تعیین شده است. این روش بر اساس این واقعیت است که نیترات منشأ گرفته از منابع مختلف، ترکیبات ایزوتوپی متفاوتی را نشان می‌دهد. علاوه بر این، $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$ جهت شناسایی نیترات منشأ اتمسفری و همچنین فرآیندهای تحول نیتروژن مفید است. تغییرات غلظت نیترات آب زیرزمینی در منطقه مورد مطالعه از ۰/۴ mg/l تا ۷۹/۵۹ mg/l با مقدار میانگین ۲۵/۱۴ mg/l بود. ترکیبات ایزوتوپی نیتروژن و اکسیژن نیترات در ترکیب با تجزیه و تحلیل پارامترهای هیدروشیمیایی، حداقل دو منبع عمده آلودگی نیترات در منابع آب زیرزمینی دشت ورامین را نشان می‌دهد. این منابع شامل فاضلاب‌های انسانی و کودهای حیوانی و نیتروژن آلی خاک است که شایع‌ترین منبع آلودگی نیترات در دشت ورامین، فاضلاب می‌باشد. عمده‌ترین فرآیندهای تحول نیتروژن در این دشت نیتريت‌زدایی (Denitrification) به طور خاص در غرب و جنوب غرب و نیتريت‌زایی (Nitrification) بیشتر در بخش مرکزی آبخوان می‌باشند.

کلمات کلیدی: آلودگی نیترات، منشأ، ایزوتوپ‌های نیترات، فاضلاب، ورامین.

تاریخ دریافت مقاله: ۹۶/۱۲/۱۳

تاریخ پذیرش مقاله: ۹۷/۶/۲۲

1- Ph.D. Student in Hydrogeology, Department of Mining Geology and Water, Faculty of Geology Science, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran.

2- Professor of Department of Mining Geology and Water, Faculty of Geology Science, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran. Email: H-nassery@sbu.ac.ir

3- Professor of Department of Applied Geology, Faculty of Geology Science, Kharazmi University, Karaj, Iran.

4- Assistant Professor of Department of Mining Geology and Water, Faculty of Geology Science, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran.

*- Corresponding Author

۱- دانشجوی دکتری هیدروژئولوژی گروه زمین‌شناسی معدنی و آب، دانشکده علوم زمین، دانشگاه شهید بهشتی تهران.

۲- استاد گروه زمین‌شناسی معدنی و آب، دانشکده علوم زمین، دانشگاه شهید بهشتی تهران.

۳- استاد گروه زمین‌شناسی کاربردی، دانشکده علوم زمین، دانشگاه خوارزمی کرج.

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

*- نویسنده مسئول

بحث و مناظره (Discussion) در مورد این مقاله تا پایان بهار ۱۳۹۸ امکانپذیر است.

۱- مقدمه

آلودگی نیترات آب یک مشکل زیست‌محیطی در سراسر جهان است که در بیشتر موارد به فعالیت‌های انسانی مربوط می‌شود. از لحاظ زیست‌محیطی، نیترات مزاد در آبهای سطحی می‌تواند منجر به رشد بیش از اندازه جلبک‌ها، گیاهان و تخریب شدید اکوسیستم آبی شود. همچنین، مصرف آب آلوده شده به نیترات باعث ایجاد بیماری متهموگلوبینمیا (Methemoglobinemia) در انسان، به ویژه در نوزادان و افزایش خطر سرطان و بیماری‌های عفونی می‌شود (Galloway et al., 2008). سازمان بهداشت جهانی حداکثر حد مجاز نیترات برای آب آشامیدنی را 50 mg/l تعیین کرده است (WHO, 2010). در ایران مطالعات زیادی در خصوص آلودگی آب زیرزمینی به نیترات در مناطق مختلف انجام شده است. به طور مثال Solgi and Oroji (2018) تغییرات غلظت نیترات را در آب زیرزمینی مناطق شهری و کشاورزی دشت اسدآباد و Hosseinimrandi et al. (2012) منشأ آلودگی آب زیرزمینی در منطقه میان جنگل فسا را بررسی کردند.

با توجه به موارد فوق، حفاظت آب‌های سطحی و زیرزمینی از آلودگی نیترات یک مؤلفه اساسی در مدیریت منابع آب است. به منظور حفاظت از آبهای سطحی و زیرزمینی در مقابل آلودگی نیترات نیاز به شناسایی اولیه منابع نیترات در حوضه آبریز است. به عبارت ساده، در صورتی که منابع ناشناخته باشند، کنترل نفوذ نیترات به آب امکان‌پذیر نیست. با این حال، با توجه به طیف گسترده‌ای از منابع بالقوه نیترات که ممکن است در حوضه آبریز وجود داشته باشد و رفتار ناپایدار نیتروژن، تعیین منابع غالب نیترات با استفاده از تکنیک‌های معمول پایش کیفی آب مشکل است.

روشی که در سالیان اخیر برای تعیین منشأ آلودگی نیترات به کار برده می‌شود، استفاده از ایزوتوپ‌های نیتروژن و اکسیژن مولکول نیترات ($\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$ و $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3$) است. این روش همچنین می‌تواند به عنوان یک ابزار ارزشمند برای درک فرایندهای تحول نیتروژن (Sun et al., 2011) استفاده شود. استفاده از داده‌های ایزوتوپ نیتروژن برای تعیین منابع نیترات در آب به دهه ۱۹۷۰ باز می‌گردد (Kohl et al., 1971). با پیشرفت تکنولوژی ایزوتوپ، و ظهور روش microbial denitrified در اوایل دهه ۲۰۰۰ (Sigman et al., 2001; Casciottiet al., 2002) ایزوتوپ‌های نیتروژن و اکسیژن به عنوان یک ابزار قدرتمند برای شناسایی منابع نیترات در آب بکار گرفته شد. روش microbial denitrified روشی است که همزمان می‌تواند ایزوتوپ‌های نیتروژن و اکسیژن

نیترات را آنالیز نماید و در شناسایی منابع نیترات مورد استفاده قرار گیرد. این روش در دهه‌های گذشته برای شناسایی آلودگی رودخانه‌ها و نه‌رها (Mayer et al., 2002; Kaushal et al., 2011; Ma et al., 2015; Li et al., 2007; Nassery et al., 2012; Barnes and Raymond, 2010; Jin et al., 2015; Amiri et al., 2015) و سیستم‌های ساحلی و استوایی (Wankel et al., 2009; Korth et al., 2013, 2014; Wong et al., 2015) موفقیت‌آمیز بوده است. فعالیت‌های انسانی تأثیر مستقیمی بر مقادیر $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3$ و $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$ آب دارند. Mayer et al. (2002) دریافتند که میانگین مقدار $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3$ در آب به طور مستقیم با افزایش سطح زمین‌های کشاورزی و شهری در حوضه آبخیز افزایش می‌یابد. در آبهای زیرزمینی بروکسل (بلژیک)، مقادیر $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3$ و $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$ یک الگوی زمانی مشخص را به دلیل تغذیه آب زیرزمینی و فرایندهای تحول نیتروژن در خاک نشان دادند (Mattern et al., 2011). فرضیه اصلی تحقیق حاضر آن است که با استفاده از تحلیل ترکیبی داده‌های ایزوتوپ‌های پایدار نیتروژن و اکسیژن نیترات می‌توان منشأ آلودگی نیترات در منابع آب زیرزمینی را شناسایی کرد.

این روش بر اساس این واقعیت است که نیترات با منشأ مختلف، ترکیبات ایزوتوپی متفاوتی را نشان می‌دهد. به عنوان مثال، کودها و فاضلاب‌ها دارای طیف منحصر به فردی از مقادیر $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3$ می‌باشند (Kendall et al., 2007; Xue et al., 2009). درحالی که نیتروژن آلی خاک و بارش معمولاً طیف منحصر به فردی از مقادیر $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$ را نشان می‌دهند (Kendall, 1998). فرایندهای تحول نیتروژن مثل نیتريت‌زدایی و نیتريت‌زدایی همچنین ممکن است به ترکیبات ایزوتوپ متمایز منجر شوند. در بعضی موارد، تفریق ایزوتوپی ممکن است خصوصیات ایزوتوپی وابسته به منابع بالقوه نیترات را تحت تأثیر قرار دهد (Jin et al., 2012; Vavilin and Rytov, 2015). برای فائق آمدن بر این مسأله می‌توان از داده‌های $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3$ و $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$ در ترکیب با داده‌های هیدروشیمیایی استفاده نمود.

در این مطالعه برای اولین بار از روش ایزوتوپی دوگانه نیترات همزمان با داده‌های هیدروشیمی و هیدروژئولوژی جهت تعیین منشأ و فرایندهای مؤثر بر نیترات آب زیرزمینی آبخوان آبرفتی ورامین استفاده شده است. هدف اصلی، شناسایی علت افزایش آلودگی نیترات در آبخوان مورد مطالعه می‌باشد. این مطالعه اطلاعات مفیدی برای ارزیابی کیفیت آب جهت کمک به مدیریت کاربری اراضی و منابع آب در آبخوان ارائه می‌دهد.

۲- مواد و روش‌ها

گزارش داده شده از نیتروفیکاسیون کودهای آمونیوم دار بین ۵- تا +۱۵ می‌باشد، در حالی که مقدار $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$ کودهای شیمیایی بین +۱۷ تا +۲۵ است (Amberger and Schmidt, 1987).

۲-۱- منطقه مورد مطالعه

از جمله دشت‌هایی که در ایران با خطر آلودگی نترات مواجه است، دشت ورامین می‌باشد (شکل ۱-ا). این دشت با وسعت ۹۷۱ کیلومتر مربع، بخشی از حوضه دریاچه نمک می‌باشد که در شرق تهران واقع شده است.

دشت ورامین جزء مناطق خشک با میانگین بارندگی سالانه ۱۵۰ میلی متر محسوب می‌شود. رخنمون‌های زمین‌شناسی در منطقه از قدیم به جدید شامل سازندهای کرج، قرمز فوقانی، هزاردره، کهریزک و آبرفت‌های کنونی می‌باشند (Alavi, 1994). آبخوان ورامین در نیمه جنوبی دو لایه است (شکل ۱-ب). وجود میان لایه‌های ریزدانه که از جنوب تا قسمت میانی از ضخامت آنها کم می‌شود آبخوان تحت فشار جنوبی به صورت تدریجی و میان انگشتی به لایه آبخوان آزاد تبدیل می‌شود. در بخش جنوبی لایه آزاد کم ضخامت بالایی به علت بهره‌برداری بیش از حد و افت سطح آب عملاً از بین رفته به طوری که برداشت اصلی از آبخوان زیرین انجام می‌شود. با افت سطح پیژومتریک به زیر لایه محبوس کننده عملاً در حال حاضر رفتار آبخوان تحت فشار در بخش جنوبی به تدریج مشابه آبخوان آزاد شده است. به طور کلی در دشت ورامین عملاً یک آبخوان آزاد وجود دارد که میان لایه‌های رسی در بخش‌های جنوبی آن وجود دارند. چاه‌ها نیز در این لایه اصلی قرار دارند.

بررسی توزیع کاربری اراضی منطقه نشان می‌دهد غالب اراضی دشت، زراعی و مسکونی است. کاهش آبهای سطحی با کیفیت مناسب نظیر رودخانه جاجرود در محدوده ورامین، استفاده از آبهای با کیفیت پایین نظیر پساب تصفیه‌خانه فاضلاب جنوب تهران جهت آبیاری زمین‌های کشاورزی، رشد جمعیت در نتیجه افزایش شهرنشینی، و توسعه صنعت و کشاورزی منجر به افزایش تهدیدات کیفی بالاخص آلودگی نترات در منابع آب سطحی و نیز آبخوان ورامین شده است. منابع اصلی تغذیه دشت ورامین بارندگی، آبراهه‌های اصلی، پساب تصفیه‌خانه جنوب تهران، و تغذیه زیرسطحی است. جهت عمومی جریان آب زیرزمینی در منطقه از شمال غرب به سمت جنوب شرق است (شکل ۱-ا).

۲-۲- نمونه‌برداری و سنجش هیدروشیمی

برای تعیین منشأ آلودگی نترات در آبخوان ورامین تعداد ۴۰ نمونه آب

نیتروژن طبیعی دارای دو ایزوتوپ پایدار ^{14}N و ^{15}N است. اکسیژن طبیعی دارای سه ایزوتوپ پایدار ^{16}O ، ^{17}O و ^{18}O است. فراوانی این ایزوتوپ‌ها در اتمسفر عبارت است از: ^{14}N (۹۹/۶۳۳۷)، ^{15}N (۰/۳۶۶۳) (Junk and Svec, 1958)، ^{16}O (۹۹/۷۵۹)، ^{17}O (۰/۰۳۷) و ^{18}O (۰/۲۰۴) (Cook and Lauer, 1968). نسبت ایزوتوپی N و O برحسب per mille (%) بیان می‌شود که نسبت ایزوتوپی در یک نمونه نسبت به نسبت ایزوتوپی استاندارد نشان داده می‌شود بطوری که:

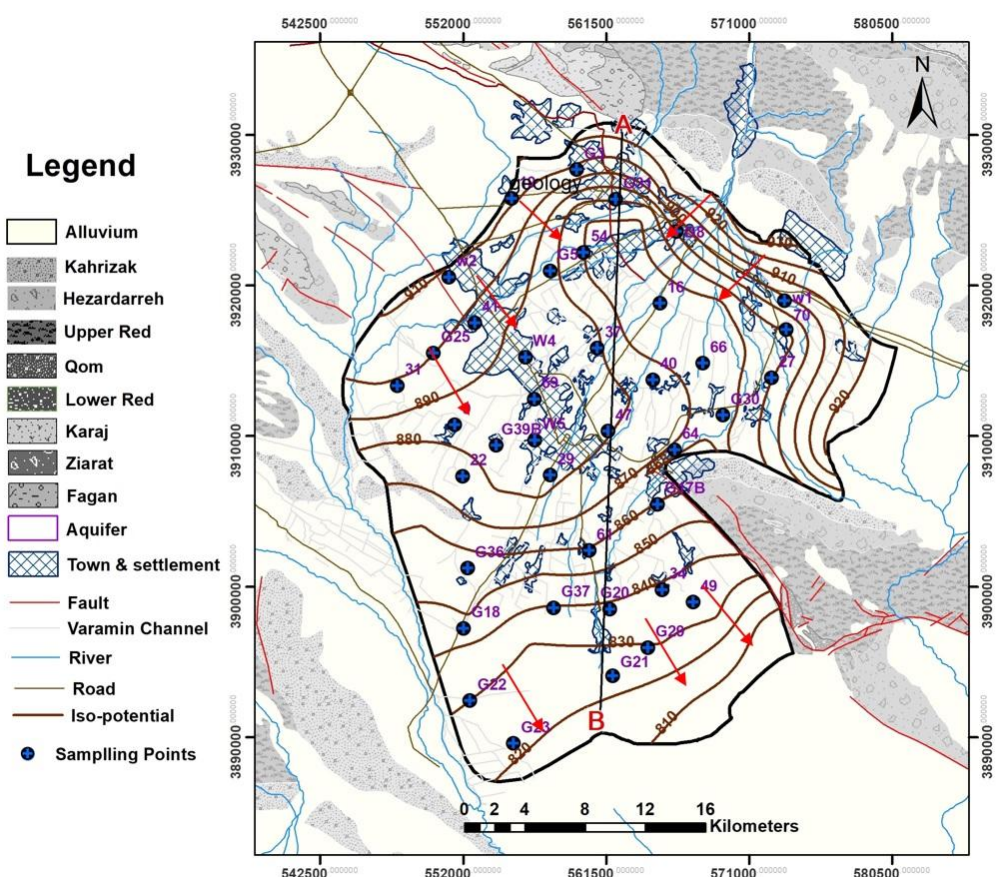
$$\delta (\%) = \frac{(R)_{\text{sample}} + (R)_{\text{standard}}}{(R)_{\text{standard}}} \times 1000 \quad (1)$$

جایی که R نسبت $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ یا $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ نمونه و استاندارد مقادیر $\delta^{15}\text{N}$ نسبت به اتمسفر و مقادیر $\delta^{18}\text{O}$ نسبت VSMOW است (Gonfiantini, 1978). نترات موجود در آب از منابع مختلف نهشته‌های اتمسفری، کودها، نیتروژن خاک، فاضلاب‌های صنعتی، فاضلاب‌های انسانی و کودهای حیوانی منشأ می‌گیرد. همه این منابع مقادیر $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3$ یا $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$ منحصر به فردی دارند.

نیتروژن اتمسفری از طریق باران، برف، مه و گونه‌های گازدار و ذرات به محلول‌های آبی سطح زمین منتقل می‌شود. مقدار $\delta^{15}\text{N}$ اندازه‌گیری شده در نترات اتمسفری معمولاً بین -۱۵‰ تا +۱۵‰ می‌باشد (Kendall et al., 2007). مقدار $\delta^{18}\text{O}$ نترات اتمسفری بالاتر از $\delta^{15}\text{N}$ و بین +۱۴‰ تا +۷۵‰ تغییر می‌کند (Kendall, 1998).

کودها که برای کشاورزی و فضا‌های سبز شهری به کار برده می‌شوند از منابع مهم نترات در آب می‌باشند. مقدار $\delta^{15}\text{N}$ کودهای غیرآلی کم‌تر از کودهای آلی (Kendall et al., 2007) و بطور عموم بین -۵/۹‰ تا +۶/۶‰ تغییر می‌کند (Bateman and Kelly, 2007) در حالی که کودهای آلی بین +۲‰ تا +۳۰‰ تغییر می‌کند (Kendall et al., 2007). مقدار $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3$ اکثر خاک‌ها، پایین است و از ۰‰ تا +۸‰ تغییر می‌کند، در حالی که در خاک‌های آلوده شده با کود و زباله‌های حیوانی، مقدار متوسط $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3$ برابر +۴/۷±۵/۴‰ و +۱۴±۸/۸‰ می‌باشد (Kendall, 1998). مقدار $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3$ فاضلاب‌های صنعتی کمتر از +۱۰‰ گزارش شده است (Li et al., 2005). در مقایسه با کودها و خاک‌ها، فاضلاب‌های انسانی و حیوانی، مقدار $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3$ بالاتری را نشان می‌دهند.

مقدار $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$ خاک و فاضلاب خیلی پایین است. مقدار $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$ کودهای نیترا‌ته متفاوت است. مقدار $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$ نترات



CROSS SECTION A-A'

V. Scale = 25* H. Scale
 UTM A: (561634, 3929691)
 UTM A': (561634, 3890094)

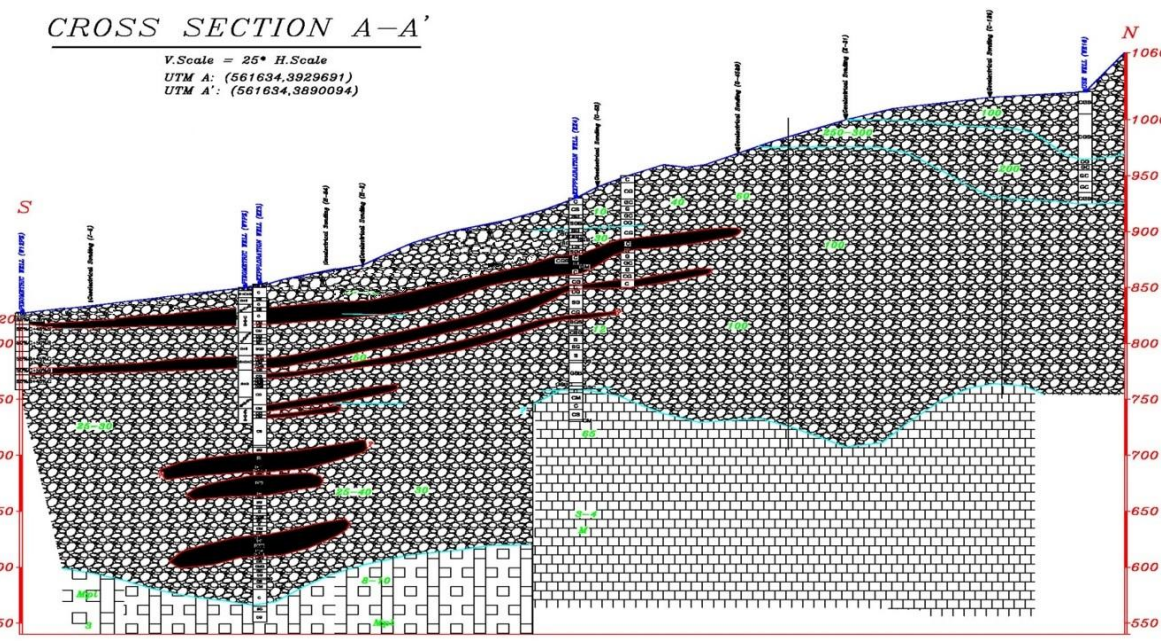


Fig. 1- Location of sampling points on the geological map (Haddadan and Mohammadian, 2006) (a) and Cross Section (Atarzadeh et al., 2014) of the study area (b) - موقعیت نقاط نمونه برداری بر روی نقشه زمین شناسی (a) (Haddadan and Mohammadian, 2006) و مقطع عرضی (b) (Atarzadeh et al., 2014) منطقه مورد مطالعه

۲-۳- استفاده از ایزوتوپ‌های پایدار نیترات برای تعیین منشأ آلودگی نیترات

همانگونه که در بالا بحث شد، نیترات موجود در آب از منابع مختلف منشأ می‌گیرد. در جریان رواناب و نفوذ، نیترات از این منابع به آبهای سطحی و زیرزمینی منتقل می‌شود. زمانی که در آب، نیترات نشان دهنده مخلوطی از منابع مختلف است، تعیین سهم هر منبع خیلی مشکل می‌باشد. روش ایزوتوپ پایدار برای حل این مشکل مورد استفاده قرار گرفته است. با توجه به روش‌های مختلفی (عوامل مختلفی) که نیتروژن در این منابع بالقوه تشکیل شده، آن منابع احتمالاً دارای مقادیر $\delta^{15}\text{N-NO}_3$ متمایزی می‌باشند. برای مثال مقادیر $\delta^{15}\text{N-NO}_3$ در کودها پایین است زیرا آن‌ها از تثبیت نیتروژن اتمسفر تولید می‌شوند (Kendall et al., 2007)، اگر نیترات از کود و فاضلاب وارد آب شود، مقادیر ^{15}N افزایش می‌یابد؛ زیرا در صورتی که هیچ فرآیند تحول نیتروژن اتفاق نیافتد، ترکیب ایزوتوپی آب به سمت آن منشأ نیترات تغییر می‌کند. در مورد $\delta^{18}\text{O-NO}_3$ ، نیترات اتمسفری مقادیر بالاتری از $\delta^{18}\text{O-NO}_3$ را در مقایسه با منابع دیگر نیترات (مثل کودها، نیتروژن خاک) دارد. بنابراین اگر نیترات اتمسفری بدون تغییر وارد آب شود، مقادیر $\delta^{18}\text{O-NO}_3$ افزایش خواهد یافت. در نتیجه، با تجزیه و تحلیل ترکیب ایزوتوپی نیترات آب می‌توان منشأ نیترات را شناسایی کرد. بطور مشابه، اگر نیترات از چندین منبع وارد آب شود، ترکیب ایزوتوپی آب حاصل از اختلاط فیزیکی نیترات از این منابع است.

۳- نتایج و بحث

جدول ۱ غلظت‌های نیترات و آمونیوم آب زیرزمینی آبخوان ورامین را نشان می‌دهد. غلظت نیترات از 0.4 mg/l تا $79/59 \text{ mg/l}$ با مقدار میانگین $25/14 \text{ mg/l}$ و غلظت آمونیوم از 0.05 mg/l تا 0.73 mg/l با مقدار میانگین 0.34 mg/l تغییر می‌کند.

با توجه به تغییرات قابل توجه در مقدار غلظت نیترات در آب‌های زیرزمینی دشت ورامین (شکل ۲) که در برخی موارد خیلی بیشتر از استاندارد آب آشامیدنی است، می‌توان منشأهای مختلفی را برای آن در نظر گرفت. مقدار غلظت نیترات در بخش‌های مرکزی و تا حدودی شرق منطقه بالاتر از حد مجاز تعیین شده توسط سازمان بهداشت جهانی (WHO, 2015) برای آب شرب است. در این بخش‌ها مراکز جمعیتی مثل شهرهای ورامین و پیشوا و همچنین شهرک صنعتی پیشوا قرار گرفته‌اند. در بخش‌های جنوبی آبخوان ورامین که استخراج آب بیشتر از آبخوان عمیق صورت می‌گیرد، میزان غلظت نیترات کم‌تر از حد مجاز تعیین شده است. در بخش‌های شمال غرب، غرب و جنوب منطقه که نفوذ آب از رودخانه شور اتفاق می‌افتد، مقدار نیترات

زیرزمینی برای آنالیز شیمیایی و ایزوتوپی در آبان ۹۵، از آبخوان ورامین (شکل ۱) جمع‌آوری شد. کیفیت آبهای زیرزمینی آبخوان محبوس زیرین در طی فصل خشک مورد بررسی قرار گرفت تا اثرات بلند مدت کاهش کیفیت آب (Water quality degradation) تعیین شود و از تغییرات کوتاه‌مدت تغذیه و نوسانات کیفیت آب که برای فصل مرطوب به ویژه پس از بارش سنگین معمول است جلوگیری به عمل آید. در این مطالعه با استفاده از دستگاه پرتابل WTW (Oxi 3205 SET 3, WTW, Germany) متغیرهای درجه حرارت، pH، هدایت الکتریکی (EC) و اکسیژن محلول آب (DO) در صحرا اندازه‌گیری شد. نمونه‌های آب برای سنجش آنیون‌ها و کاتیون‌های اصلی در بطری‌های پلی‌اتیلن تمیز با حجم 500 ml و برای نیترات در بطری‌های شیشه‌ای تیره رنگ 50 ml جمع‌آوری شدند. قبل از نمونه‌برداری، ظروف نمونه‌برداری با آب مقطر و سپس با آب نمونه شسته شدند. در بعضی از چاه‌هایی که خاموش بودند برای رفع خطای ناشی از آب راکد^۲ به مدت چند دقیقه پمپاژ چاه انجام، و سپس نمونه‌برداری انجام شد. نمونه‌های آب برای آنالیز ایزوتوپ‌های نیترات قبل از ذخیره در بطری‌های پلی‌اتیلن استریل 50 ml با استفاده از فیلترهای سر سرنگی^۳ $0.22 \text{ } \mu\text{m}$ میکرومتری فیلتر و بلافاصله بعد از نمونه‌برداری در یخچال نگهداری و در طی یک روز به آزمایشگاه منتقل و در دمای $17- \text{ } ^\circ\text{C}$ درجه سانتیگراد نگهداری شدند.

در آزمایشگاه شرکت آب منطقه‌ای تهران غلظت نیترات، آمونیوم و یون‌های اصلی با استفاده از دستگاه ion chromatography (Basic IC. PLUS, IC. Metrohm, Swiss 883) آنالیز شد. ترکیبات $\delta^{15}\text{N-NO}_3$ و $\delta^{18}\text{O-NO}_3$ در آزمایشگاه Hydrology دانشگاه کوماموتو ژاپن با استفاده از روش bacterial denitrifier (Xue et al., 2010) تعیین شدند. به طور خلاصه در این روش نیترات موجود در نمونه با استفاده از باکتری *Pseudomonas aureofaciens* تبدیل به گاز اکسید نیتروژن (N_2O) شد و با استفاده از دستگاه Mass Spectrometer مقادیر $\delta^{15}\text{N-NO}_3$ و $\delta^{18}\text{O-NO}_3$ گاز N_2O موجود در ظرف‌های نمونه به صورت نسبت‌های ایزوتوپی $^{15}\text{N}:^{14}\text{N}$ نسبت به نیتروژن اتمسفری و $^{18}\text{O}:^{16}\text{O}$ نسبت به استاندارد Vienna Standard Mean Ocean Water (V-SMOW) اندازه‌گیری شد. جهت کالیبره کردن این مقادیر ایزوتوپی از استانداردهای بین‌المللی USGS-34، USGS-35، IAEA-N3 و Working Standard استفاده شد. در این روش دقت اندازه‌گیری مقادیر $\delta^{15}\text{N-NO}_3$ ، برابر با $\pm 0.2\%$ و برای $\delta^{18}\text{O-NO}_3$ ، برابر با $\pm 0.3\%$ است.

Table1- Physico-chemical and stable isotope parameters in varamin Aquifer

جدول ۱- پارامترهای فیزیکی-شیمیایی و ایزوتوپ‌های پایدار در آبخوان ابرفتی ورامین

Parameter	Mean	Median	Mode	Std. Deviation	Range	Minimum	Maximum
EC($\mu\text{s}/\text{cm}$)	2118.97	938.50	453	2451.7	9907	453	10360
pH	7.08	7.05	7.4	0.174	0.6	6.8	7.4
DO(mg/l)	4.45	5.05	5	2.205	8.3	0.3	8.6
T °C	19.58	19.5	19.4	1.839	9.5	13.2	22.7
NO ₃ (mg/l)	25.147	19.929	18.6	18.826	79.171	0.415	79.59
NH ₄ (mg/l)	0.348	0.183	0.145	0.463	1.733	0.005	1.738
$\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3$ (‰)	9.661	9.257	4.193	3.748	14.335	4.193	18.528
$\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$ (‰)	2.453	1.874	-0.580	2.158	7.854	-0.580	7.274
$\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ (‰)	-8.229	-8.256	-9.626	0.756	3.458	-9.626	-6.167

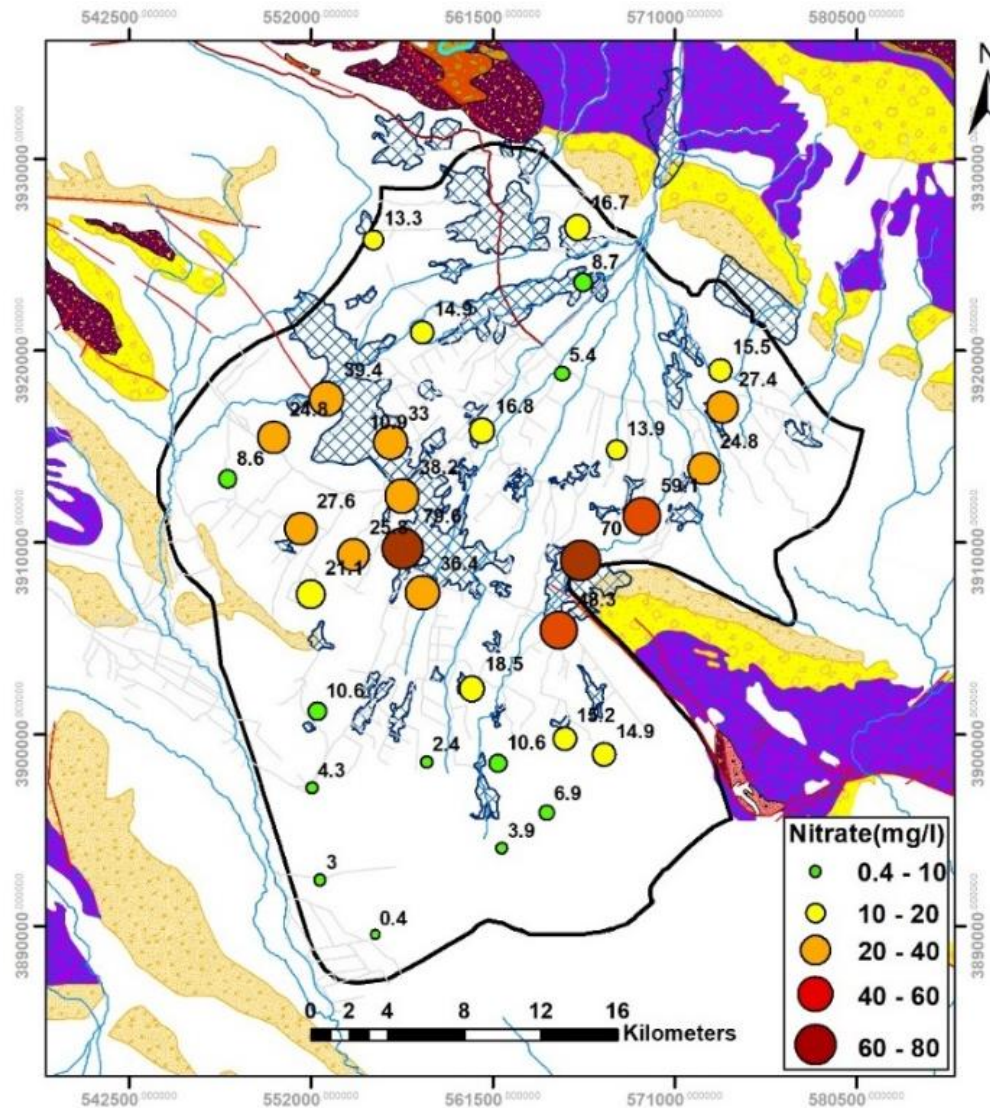


Fig. 2- Spatial variation of groundwater nitrate concentration in Varamin aquifer

شکل ۲- تغییرات مکانی غلظت نیترات آب زیرزمینی در دشت ورامین

Vitoria et al., 2004; Kendall et al., 2007;) اساس منابع علمی (Mattern et al., 2011) به ترتیب برابر $2/79\%$ و $20/89\%$ در نظر گرفته شد.

بسیار پایین است. در این بخش‌ها میزان آمونیوم نمونه‌های آب بالاتر از سایر بخش‌های آبخوان ورامین است.

۳-۱- منابع بالقوه نیترات در دشت ورامین

ترکیب ایزوتوپی نیترات آبهای زیرزمینی می‌تواند منشأ آلاینده‌های غالب را نشان دهد. نیترات منابع مختلف دارای مقادیر ایزوتوپی $\delta^{15}\text{N}$ - NO_3 و $\delta^{18}\text{O}$ - NO_3 مشخصی می‌باشد. شکل ۳ دامنه معمول مقادیر $\delta^{15}\text{N}$ - NO_3 و $\delta^{18}\text{O}$ - NO_3 منابع اصلی که ممکن است بر آبخوان‌ها تأثیر بگذارد را نشان می‌دهد (Kendall, 1998).

۳-۲- تعیین منشأ نیترات با استفاده از ایزوتوپ‌های دو گانه نیترات

دامنه‌های معمول $\delta^{15}\text{N}$ - NO_3 و $\delta^{18}\text{O}$ - NO_3 برای منشأهای طبیعی و انسانی مشابه با شکل‌های ۳-b و ۳-a تعریف می‌شوند. شناسایی منشأ نیترات تنها با استفاده از مقادیر $\delta^{15}\text{N}$ - NO_3 به دلیل همپوشانی میان منابع اصلی نیترات و فرایندهای تفریق ایزوتوپی مبهم است (Mayer et al., 2001; Xue et al., 2009; Chen et al., 2014;) (Bu et al., 2017). مقادیر $\delta^{18}\text{O}$ - NO_3 می‌توانند اطلاعات بیشتری را برای تعیین دقیق و ارزیابی منابع نیترات و فرآیند تحول ارائه دهند (Wassenaar et al., 2011; Gammons et al., 2006). با توجه به مقادیر $\delta^{18}\text{O}$ - NO_3 دشت ورامین (شکل ۳-b) که بین $-0/57$ تا $7/27$ تغییر می‌کند، در مقایسه با مقادیر $\delta^{18}\text{O}$ - NO_3 نهشته‌های اتمسفری (Xue et al., 2009; Xue et al., 2012; Fang et al., 2012; Jin et al., 2015; Xu et al., 2016) موید آن است که بارش‌ها و کودهای شیمیایی منشأ اصلی نیترات در دشت ورامین نیستند. تقریباً تمام نمونه‌های پیاده شده در نمودار دوگانه $\delta^{15}\text{N}$ - NO_3 - $\delta^{18}\text{O}$ - NO_3 در محدوده کودهای حیوانی/فاضلاب و نیتروژن آلی خاک قرار گرفتند که نشان می‌دهد کودهای حیوانی/فاضلاب و نیتروژن آلی خاک احتمالاً منشأ غالب نیترات در دشت ورامین می‌باشند.

منابع بالقوه نیترات در دشت ورامین شامل پساب تصفیه‌خانه جنوب ورامین، کودهای شیمیایی برای کشاورزی، پساب خانگی شهرهای ورامین، پاکدشت، پیشوا و روستاها و رودخانه شور است. پساب‌های خانگی به طور عموم از طریق چاه‌ها وارد زمین می‌شود. رودخانه شور در غرب و جنوب غرب منطقه که به صورت فصلی است، در تمام سال فاضلاب‌های شهر تهران که در طول مسیر به آن ریخته می‌شود را منتقل می‌کند. منابع بالقوه نیترات اندازه‌گیری شده در دشت ورامین در شکل ۳-a ارائه شده است. طبق داده‌های اندازه‌گیری، مقادیر $\delta^{15}\text{N}$ - NO_3 و $\delta^{18}\text{O}$ - NO_3 برای نمونه پساب تصفیه شده جنوب تهران به ترتیب $23/17\%$ و $12/42\%$ ، برای فاضلاب شهر ورامین $6/58\%$ و $0/48\%$ ، برای رودخانه شور $11/07\%$ و $5/84\%$ و برای نمونه باران جمع‌آوری شده در فصل پاییز $4/24\%$ و $57/3\%$ می‌باشد. با توجه به ترکیب شیمیایی کودهای غالب استفاده شده در زمین‌های کشاورزی منطقه، مقادیر $\delta^{15}\text{N}$ - NO_3 و $\delta^{18}\text{O}$ - NO_3 در این کودها بر

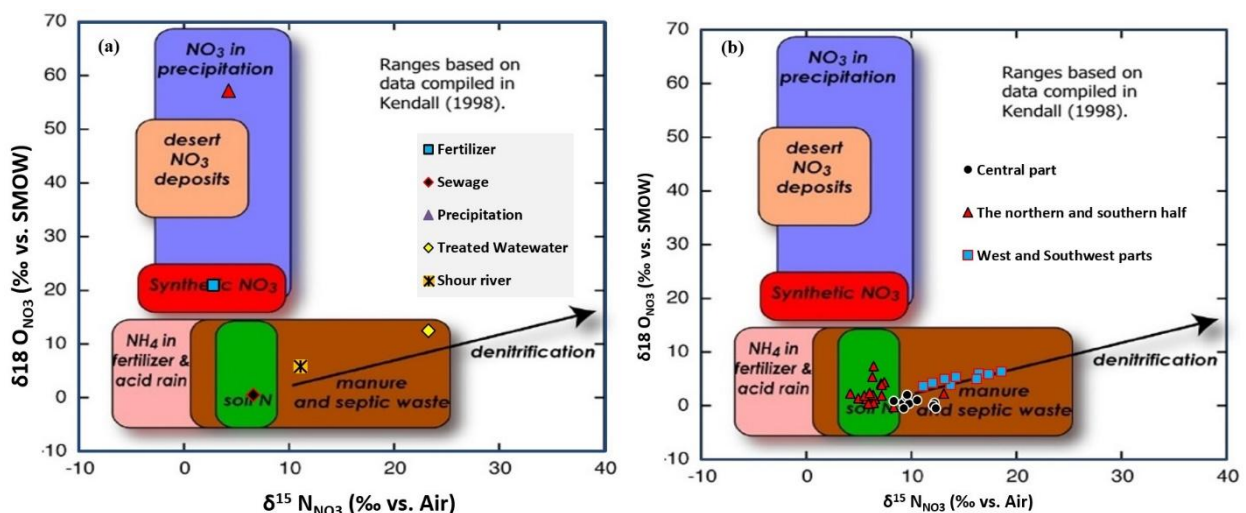


Fig. 3- Dual Isotope plot of potential nitrate sources and groundwater samples in Varamin Aquifer
 شکل ۳- نمودار ایزوتوپ‌های دوگانه منابع بالقوه نیترات (a) و نمونه‌های آب زیرزمینی (b) در آبخوان ورامین

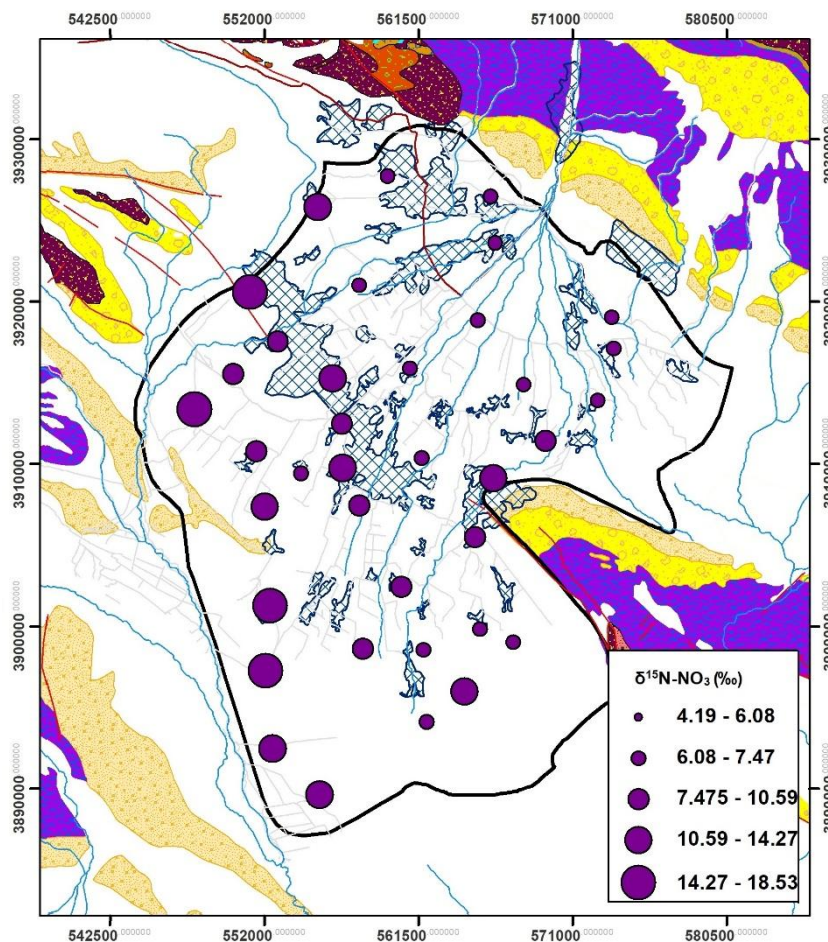


Fig. 4- $\delta^{15}\text{N-NO}_3$ spatial variations of groundwater samples in Varamin aquifer
 شکل ۴- تغییرات مکانی $\delta^{15}\text{N-NO}_3$ نمونه‌های آب زیرزمینی آبخوان ورامین

ورامین، روش ایزوتوپ‌های دوگانه نیترات ($\delta^{15}\text{N-NO}_3$ و $\delta^{18}\text{O-NO}_3$) در ترکیب با NO_3/Cl در مقابل Cl مورد استفاده قرار گرفت (شکل ۵).

مقدار $\delta^{15}\text{N-NO}_3$ در اکثر نمونه‌های آب نیمه شمالی و نیمه جنوبی آبخوان به طور عمده در محدوده‌هایی قرار دارند که نشان‌دهنده نیتروژن آلی خاک و کودهای حیوانی/فاضلاب می‌باشد (شکل‌های ۳-ب و ۴). این نمونه‌ها دارای غلظت متوسط Cl -molar و نسبت پایین NO_3/Cl است، که نشانگر مشتق شدن نیترات از نیتروژن آلی خاک، فاضلاب و تا حدودی از کودهای شیمیایی است. این موضوع با نقشه کاربری اراضی مطابقت دارد و آنجایی که بخش عمده‌ای از این اراضی با فاضلاب تصفیه‌خانه جنوب تهران آبیاری می‌شود بنابراین منشأ نیترات ناشی از فاضلاب این اراضی کشاورزی قابل درک است. نمونه‌های بخش مرکزی آبخوان ورامین دارای غلظت بالای Cl و نسبت پایین NO_3/Cl است، مقدار $\delta^{15}\text{N-NO}_3$ با

طبق داده‌های اندازه‌گیری شده (شکل‌های ۳-ب و ۴) مقادیر $\delta^{15}\text{N-NO}_3$ برای نمونه‌های نیمه شمالی و جنوبی بین $+4.19$ تا $+13.09$ ، نمونه‌های بخش مرکزی بین $+8.32$ تا $+12.32$ و نمونه‌های غرب و جنوب غرب بین $+11.11$ تا $+18.53$ تغییر می‌کند. مقادیر $\delta^{18}\text{O-NO}_3$ برای نمونه‌های نیمه شمالی و جنوبی بین -0.36 تا $+7.27$ ، نمونه‌های بخش مرکزی بین -0.57 تا $+1.19$ و نمونه‌های غرب و جنوب غرب بین $+3.6$ تا $+6.33$ تغییر می‌کند.

نمودار نسبت مولار NO_3/Cl نسبت به غلظت مولار کلراید به طور معمول در تفکیک کودهای حیوانی و فاضلاب از ورودی‌های کشاورزی (کودهای شیمیایی) استفاده می‌شود (Liu et al., 2006). نسبت بالای NO_3/Cl مولار نشان می‌دهد که نیترات به طور عمده از ورودی‌های کشاورزی حاصل می‌شود، در حالی که نسبت پایین NO_3/Cl با مقدار غلظت بالای Cl نشان می‌دهد نیترات به طور عمده از کودهای حیوانی و فاضلاب حاصل می‌شود. برای شناسایی منابع غالب نیترات در دشت

مطالعات قبلی نشان داده است که اتم‌های اکسیژن نیترات از آب خاک و اکسیژن اتمسفری منشأ گرفته است (Andersson and Hooper, 1983; Hollocher, 1984). یک اتم از مولکول اکسیژن اتمسفر و دو اتم از مولکول آب و خاک. بنابراین اگر تفریق ایزوتوپی اتفاق نیافتد، نیترات تشکیل شده یک اثر ایزوتوپی معادل دو سوم اکسیژن آب خاک و یک سوم از اکسیژن اتمسفری (۲۳/۵%) است (Zhang et al., 2008) و طبق فرمول زیر نشان می‌دهد:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3} = \frac{2}{3}\delta^{18}\text{O}_{\text{water}} + \frac{1}{3}\delta^{18}\text{O}_{\text{O}_2} \quad (2)$$

مقادیر $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$ طی نیتریفیکیشن در محدوده -10 تا $+10$ می‌باشند (Kendall et al., 2007). مقدار $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$ نیترات در آب زیرزمینی منطقه مورد مطالعه دامنه‌ای بین -0.57 تا $+7.27$ را نشان می‌دهد. با در نظر گرفتن مقادیر $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ آب زیرزمینی در منطقه مورد مطالعه، در بخش مرکزی آبخوان و تا حدودی در نیمه شمالی مقادیر $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$ به دست آمده از فرمول فوق‌الذکر نزدیک و یا بزرگ‌تر از مقادیر $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$ آنالیز شده می‌باشد که مؤید این موضوع است که تا حدودی بخشی از نیترات تولید شده در این مناطق می‌تواند ناشی از نیتریفیکیشن خاک آلی نیتروژن‌دار، کودهای حیوانی و کودهای شیمیایی و فاضلاب‌های انسانی باشد. در بخش‌های شمال غرب، غرب و جنوب غرب اکثر نمونه‌ها دارای مقادیر $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$ پایین‌تر از رابطه فوق هستند که نشان‌دهنده نیتريت‌زدایی و شرایط بی‌هوازی در آبخوان است.

۴- خلاصه و جمع‌بندی

داده‌های ایزوتوپ‌های محیطی و هیدروشیمی جهت درک کلی هیدروژئولوژی و منشأ و سرنوشت آلودگی نیترات در آب زیرزمینی دشت ورامین و همچنین بررسی فرآیندهای تحول نیتروژن مورد بررسی قرار گرفت. در این مطالعه از روش ایزوتوپی دوگانه در ترکیب با داده‌های هیدروشیمیایی و داده‌های هیدروژئولوژی جهت تعیین منشأ و فرآیندهای مؤثر بر تحول نیترات آب زیرزمینی استفاده شد. چون مولکول نیترات یک ترکیب non conservative است، داده‌های ایزوتوپ‌های نیترات در ترکیب با یون‌های conservative مثل کلراید جهت تفکیک ورودی‌های کشاورزی از فاضلاب انسانی و کودهای حیوانی مورد استفاده قرار می‌گیرند. نتایج تجزیه و تحلیل ایزوتوپ‌های دوگانه نیترات در ترکیب با یون کلراید مؤید این واقعیت است که، منابع اصلی آلودگی نیترات در دشت ورامین، فاضلاب‌های انسانی و حیوانی و نیتروژن آلی خاک است. با توجه به مقادیر $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$ در آب زیرزمینی دشت ورامین به نظر می‌رسد بارش‌های اتمسفری و کودهای آمونیوم و نیتراته منشأ اصلی نیترات در دشت ورامین نیستند، اگر چه

میانگین $10/3$ در بخش مرکزی آبخوان ورامین یک مقدار معمول برای فاضلاب‌های انسانی و حیوانی است (Kendall, 1998). از این رو فرض می‌شود غلظت بالای نیترات در بخش مرکزی دشت ورامین با فاضلاب‌های حیوانی و انسانی ایجاد شده باشد. غلظت بالای $\text{Cl}-\text{molar}$ و نسبت پایین NO_3/Cl نیز مؤید این موضوع است. این نتایج با الگوی کاربری اراضی در بخش مرکزی دشت نیز مطابقت دارد که شامل فضاهای سبز، مناطق مسکونی، دامداری‌ها که فاضلاب و کودهای حیوانی دریافت می‌کنند (شکل‌های ۳-b و ۴).

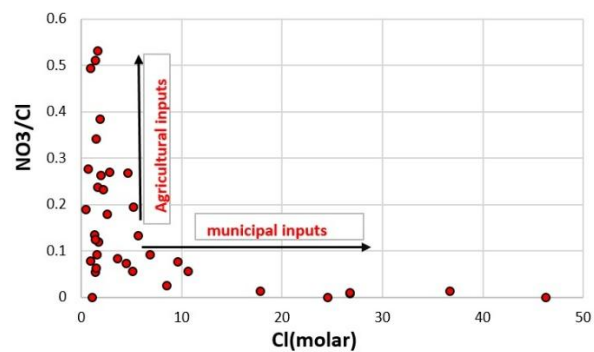


Fig. 5- NO_3/Cl molar ratio versus Cl concentration of the groundwater in Varamin aquifer
شکل ۵- نمودار نسبت NO_3/Cl در مقابل غلظت Cl نمونه‌های آب زیرزمینی آبخوان ورامین

نمونه‌های آب از بخش‌های شمال غرب، غرب و جنوب غرب منطقه، بر روی خط Denitrification قرار گرفته‌اند و دارای غلظت بسیار بالای Cl و نسبت بسیار پایین NO_3/Cl می‌باشند. غلظت بالای کلراید در این آبها ناشی از وجود سازندهای تبخیری ژیبس‌دار در این مناطق است. غلظت نیترات در این بخش‌ها کم و مقادیر $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3$ از $+11/11$ تا $+18/52$ با مقدار متوسط $14/81$ تغییر می‌کند. فرآیند نیتريت‌زدایی احتمالاً در این بخش‌ها اتفاق افتاده چون میزان DO خیلی کم و NH_4 زیاد است. بنابراین فرض می‌شود که مقدار بالای $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3$ در نیترات آب زیرزمینی در نتیجه نیتريت‌زدایی است، این فرض توسط مقدار $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$ مشاهده شده نیز پشتیبانی می‌شود. نیتريت‌زدایی فرآیندی است که در آن باکتری‌ها نیترات را به گاز نیتروژن تبدیل می‌کنند و در اثر آن یک تفریق ایزوتوپی در نیتروژن و اکسیژن نیترات محلول باقیمانده ایجاد می‌شود. رابطه خطی بین مقادیر $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3$ و $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$ همراه با کاهش در غلظت نیترات، تأییدکننده وقوع کمبود نیترات ناشی از نیتريت‌زدایی در این بخش‌ها است. در این مناطق تغذیه فاضلاب از رودخانه شور جریان دارد که به دلیل شرایط احیایی ایجاد شده فرآیند نیتريت‌زدایی در این مناطق اتفاق افتاده است.

- basin in Northeast China using stable isotopes of nitrate. *Ecological Engineering* 98(C):105-113
- Casciotti KL, Sigman DM, Hastings MG, Böhlke JK and Hilkert A (2002) Measurement of the oxygen isotopic composition of nitrate in seawater and freshwater using the denitrifier method. *Analytical Chemistry* 74(19):4905-4912
- Chen ZX, Yu L, Liu WG, Lam MH, Liu GJ and Yin XB (2014) Nitrogen and oxygen isotopic compositions of water-soluble nitrate in Taihu Lake water system, China: implication for nitrate sources and biogeochemical process. *Environmental Earth Sciences* 71(1):217-223
- Clark I (2015) *Groundwater geochemistry and isotopes*. CRC Press, Boca Raton, Florida, 230p
- Cook GA and Lauer CM (1968) Oxygen. In: Hampel CA (ed) *The Encyclopedia of the chemical elements*. Reinhold Book Corporation, New York, 499p
- Fang YT, Koba K, Makabe A and Zhu FF (2012) Low ^{18}O values of nitrate produced from nitrification in temperate forest soils. *Environmental Science and Technology* 46:8723-8730
- Galloway JN, Townsend AR, Erisman JW, Bekunda M, Cai Z, Freney JR and Sutton MA (2008) Transformation of the nitrogen cycle: recent trends, questions, and potential solutions. *Science* 320(5878):889-892
- Gammons CH, Poulson SR, Pellicori DA and Reed PJ (2006) The hydrogen and oxygen isotopic composition of precipitation, evaporated mine water, and river water in Montana. *USA Journal Hydrology* 328:319-330
- Gonfiantini R (1978) Standards for stable isotope measurements in natural compounds. *Nature* 271:534-536
- Haddadan M and Mohammadian H (2006) Geological map of Varamin sheet (1: 100,000). Geological Survey of Iran, Tehran (In Persian)
- Hollocher TC (1984) Source of the oxygen atoms of nitrate in the oxidation of nitrite by *Nitrocacter agilis* and evidence against a P-O-N anhydride mechanism in oxidative phosphorylation. *Arch Biochem Biophys* 233(2):721-727
- Hosseinimrandi H, Mohammadnia M, Rousta MJ and Hataf B (2012) Study the groundwater nitrate pollution in the Mian-Jungle region, Fasa, Iran. *Iran Water Resources Research* 8(3):88-92 (In Persian)
- Jin Z, Qin X, Chen L, Jin M and Li F (2015) Using dual isotopes to evaluate sources and transformations of $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3$ and $\delta^{35}\text{S}$, $\delta^{11}\text{B}$ in NO_3^- and SO_4^{2-} from a river basin in Northeast China using stable isotopes of nitrate. *Ecological Engineering* 98(C):105-113
- مقادیر $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3$ بین +۲ و +۸ حاوی ترکیبی از کودهای شیمیایی و کودهای حیوانی است. با بررسی‌های صورت گرفته، مهم‌ترین فرآیند تحول نیتروژن در منطقه فرآیند نیتريت‌زایی در بخش‌های شمالی، جنوبی و مرکزی و نیتريت‌زایی در شمال غرب، غرب و جنوب غرب منطقه است. این روش یک ابزار قوی برای شناسایی آلودگی نیترات در منابع آب زیرزمینی است. در صورتی که نتایج ایزوتوپ‌های دوگانه نیترات با ایزوتوپ‌های $\delta^{35}\text{S}$ ، $\delta^{11}\text{B}$ ترکیب شود می‌تواند نتایج دقیق‌تری جهت تعیین منشأ آلودگی نیترات به دست آید.

۵- تشکر

بدین وسیله از آقای دکتر هوسونو ریاست محترم آزمایشگاه هیدرولوژی و ایزوتوپی دانشگاه کوماموتو و سرکار خانم مهندس آکومورا کارشناس آزمایشگاه، که ما را در انجام آنالیزهای ایزوتوپی یاری نمودند صمیمانه تشکر شود.

پی‌نوشت‌ها

- 1- Non-Conservative
- 2- Stagnant Water
- 3- Cellulose-Acetate Filters

۶- مراجع

- Alavi M (1994) Tectonics of the Zagros orogenic belt of Iran; new data and interpretations. *Tectonophysics* 229:211-238 (In Persian)
- Amberger A and Schmidt HL (1987) The natural isotope content of nitrate as an indicator of its origin. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51(10):2699-2705
- Amiri H, Zare M and Widory D (2015) Nitrate nitrogen and oxygen isotope characterization of the Shiraz Aquifer (Iran). *Procedia Earth and Planetary Science* 13:52-55
- Andersson KK and Hooper AB (1983) O_2 and H_2O are each the source of one O in NO_2 produced from NH_3 by *Nitrosomonas*: ^{15}N -NMR evidence. *FEBS Lett* 164(2):236-240
- Barnes RT and Raymond PA (2010) Land-use controls on sources and processing of nitrate in small watersheds: insights from dual isotopic analysis. *Ecological Applications* 20(7):1961-1978
- Bateman AS and Kelly SD (2007) Fertilizer nitrogen isotope signatures. *Isotopes in Environmental and Health Studies* 43(3):237-247
- Bu HM, Song XF, Zhang Y and Meng W (2017) Sources and fate of nitrate in the Haicheng River

- analysis using the stable isotope tracing method in Ashi River, northeast China. *Environmental Earth Sciences* 73(8):4831-4839
- Mayer B, Boyer EW, Goodale C, Jaworski NA, Van Breemen N, Howarth RW and Van Dam D (2002) Sources of nitrate in rivers draining sixteen watersheds in the northeastern US: Isotopic constraints. *Biogeochemistry* 57(1):171-197
- Nassery HR, Khodaei K, Mohammadzade H and Shahsavari AA (2012) Investigation on groundwater nitrate contamination and contamination source determination of Dezful-Andimeshk using ^{15}N and ^{18}O isotopes. *Iran Geology Journal* 22(6):93-111 (In Persian)
- Atarzadeh AA, Tavana B and Abrazi B (2014) Quantitative and contamination studies of Varamin aquifer (Groundwater studies). *Yekom Consulting Engineer*, 78P (In Persian)
- Sigman DM, Casciotti KL, Andreani M, Barford C, Galanter MJBK and Böhlke JK (2001) A bacterial method for the nitrogen isotopic analysis of nitrate in seawater and freshwater. *Analytical Chemistry* 73(17):4145-4153
- Solgi E and Oroji B (2018) A survey of nitrate and nitrite concentrations in groundwaters of urban and agricultural areas of the Asadabad Plain. *Iran Water Resources Research* 13(4):161-167 (In Persian)
- Sun Z, Mou X, Li X, Wang L, Song H and Jiang H (2011) Application of stable isotope techniques in studies of carbon and nitrogen biogeochemical cycles of ecosystem. *Chinese Geographical Science* 21(2):129-148
- Vavilin VA and Rytov SV (2015) Nitrate denitrification with nitrite or nitrous oxide as intermediate products: stoichiometry, kinetics and dynamics of stable isotope signatures. *Chemosphere* 134:417-426
- Vitória L, Otero N, Soler A and Canals À (2004) Fertilizer characterization: isotopic data (N, S, O, C, and Sr). *Environmental Science and Technology* 38(12):3254-3262
- Wankel SD, Kendall C and Paytan A (2009) Using nitrate dual isotopic composition ($\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$) as a tool for exploring sources and cycling of nitrate in an estuarine system: Elkhorn Slough, California. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 114p
- Wassenaar LI, Athanasopoulos P and Hendry MJ (2011) Isotope hydrology of precipitation, surface and ground waters in the Okanagan Valley, British Columbia. *Canada Journal Hydrology* 411(1-2):37-48
- nitrate in the West Lake watershed, eastern China. *Journal of Contaminant Hydrology* 177:64-75
- Jin Z, Pan Z, Jin M, Li F, Wan Y and Gu B (2012) Determination of nitrate contamination sources using isotopic and chemical indicators in an agricultural region in China. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 155:78-86
- Junk G and Svec HJ (1958) The absolute abundance of the nitrogen isotopes in the atmosphere and compressed gas from various sources. *Geochim Cosmochim Acta* 14(3):234-243
- Kaushal SS, Groffman PM and Band LE (2011) Tracking nonpoint source nitrogen pollution in human-impacted watersheds. *Environment Science Technology* 45(19):8225-8232
- Kendall C (1998) Tracing nitrogen sources and cycling in catchments. *Isotope Tracers in Catchment Hydrology*, 521P
- Kendall C, Elliott EM and Wankel SD (2007) Tracing anthropogenic inputs of nitrogen to ecosystems. *Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science* 2:375-449
- Kohl DH, Shearer GB and Commoner B (1971) Fertilizer nitrogen: contribution to nitrate in surface water in a corn belt watershed. *Science* 174(4016):1331-1334
- Korth F, Deutsch B, Frey C, Moros C and Voss M (2014) Nitrate source identification in the Baltic Sea using its isotopic ratios in combination with a Bayesian isotope mixing model. *Biogeosciences* 11(17):4913-4924
- Korth F, Fry B, Liskow I and Voss M (2013) Nitrogen turnover during the spring outflows of the nitrate-rich Curonian and Szczecin lagoons using dual nitrate isotopes. *Marine Chemistry* 154:1-11
- Liu CQ, Li SL, Lang YC and Xiao HY (2006) Using delta N-15 and delta O-18 values to identify nitrate sources in karst ground water, Guiyang, Southwest China. *Environmental Science and Technology* 40:6928-6933
- Li S L, Liu CQ, Xiao HY, Tao F X, Lang BC and Han GL (2005) Using $\delta^{15}\text{N}$ to assess groundwater nitrogen pollution in Guiyang. *Geochimica* 34(3):257-262
- Mattern S, Sebilo M and Vanclooster M (2011) Identification of the nitrate contamination sources of the Brusselian sands groundwater body (Belgium) using a dual-isotope approach. *Isotopes in Environmental and Health Studies* 47(3):297-315
- Ma G, Wang Y, Bao X, Hu Y, Liu Y, He L and Meng F (2015) Nitrogen pollution characteristics and source

- of nitrate in surface water. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 24(6):833-840
- Xue D, Botte J, De Baets B, Accoe F, Nestler A, Taylor P and Boeckx P (2009) Present limitations and future prospects of stable isotope methods for nitrate source identification in surface-and groundwater. *Water Research* 43(5):1159-1170
- Xue DM, Baets BD, Cleemput OV and Hennessy MB (2012) Use of a Bayesian isotope mixing model to estimate proportional contributions of multiple nitrate sources in surface water. *Environmental Pollution* 161(1):43-49
- Zhang Y, Liu XJ, Fangmeier A, Goulding KTW and Zhang FS (2008) Nitrogen inputs and isotopes in precipitation in the North China Plain. *Atmospheric Environment* 42:1436-1448
- Wong WW, Grace MR and Cartwright I (2015) Unravelling the origin and fate of nitrate in an agricultural-urban coastal aquifer. *Biogeochemistry* 122:343-360
- World Health Organization (2010) Guidelines for drinking-water quality. *Journal of Hydrology* 45:936-47
- Xu S, Kang P and Sun Y (2016) A stable isotope approach and its application for identifying nitrate source and transformation process in water. *Environmental Science and Pollution Research* 23(2):1133-1148
- Xue D, De Baets B, Botte J, Vermeulen J, Van Cleemput O and Boeckx P (2010) Comparison of the silver nitrate and bacterial denitrification methods for the determination of nitrogen and oxygen isotope ratios