

بررسی آلودگی نترات آب زیرزمینی دشت دزفول - اندیمشک و تعیین منشا آلودگی به کمک ایزوتوپ‌های ^{15}N و ^{18}O

کمال خدایی^{(۱)*}، حسین محمدزاده^۲، حمیدرضا ناصری^۳ و علی‌اکبر شهسواری^۱

۱. عضو هیئت علمی پژوهشکده علوم پایه کاربردی جهاد دانشگاهی

۲. دانشیار مرکز تحقیقات آب زیرزمینی، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد

۳. دانشیار گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم زمین، دانشگاه شهید بهشتی

تاریخ دریافت: ۹۰/۹/۷

تاریخ پذیرش: ۹۱/۱۱/۲۹

چکیده

آب زیرزمینی اصلی‌ترین منبع آب شرب در اکثر شهرها و روستاهای ایران می‌باشد و آلودگی نترات به عنوان یکی از شایع‌ترین آلودگی‌های آب زیرزمینی در ایران سلامت مردم را تهدید می‌کند. منشاء نترات در آب زیرزمینی به طور عمده از مواد غیر آلی مانند کودهای شیمیایی و آلی مانند فضولات انسانی و حیوانی و مواد آلی موجود در خاک می‌باشد. اولین قدم در برنامه‌ریزی و اجرای طرح‌های جلوگیری، کاهش و کنترل آلودگی، شناسایی منشاء آلودگی است. این تحقیق با هدف بررسی آلودگی نترات آب زیرزمینی در دشت دزفول - اندیمشک و شناسایی منشاء نترات انجام شده است. برای تعیین غلظت نترات و اندازه‌گیری کاتیون‌ها و آنیون‌های دیگر نمونه‌های آب زیرزمینی از چاه‌ها، رودخانه و زهکش برداشت شده است. پارامترهای دما، هدایت الکتریکی و PH همزمان با نمونه‌برداری در محل اندازه‌گیری شده است. نتایج نشان می‌دهد که غلظت نترات در بخش‌های شمالی و شمال شرقی آبخوان بیش از حد مجاز شرب (مطابق با استاندارد سازمان بهداشت جهانی) بوده و از شمال به سمت جنوب از غلظت نترات کاسته می‌شود. تحلیل نتایج آنالیز ایزوتوپی نشان می‌دهد که منشاء غالب نترات آب زیرزمینی در دشت دزفول - اندیمشک مصرف کودهای شیمیایی است. در برخی از نمونه‌ها بویژه چاه‌هایی که در شهرها و روستاها واقع شده‌اند اختلاط نترات ناشی از چاه‌های جذبی (فضولات انسانی) با نترات ناشی از کودهای شیمیایی مشاهده می‌شود. $\delta^{15}\text{N}$ با عمق آب زیرزمینی رابطه مستقیم نشان می‌دهد بدین معنی که با افزایش عمق بر میزان $\delta^{15}\text{N}$ افزوده می‌شود. در جهت جریان آب زیرزمینی از شمال به جنوب در چاه‌های عمیق غنی‌شدگی ^{15}N و ^{18}O در اثر نترات‌زدایی توسط باکتری‌ها مشاهده می‌شود.

واژه‌های کلیدی: منشاء نترات، آب زیرزمینی، ایزوتوپ ^{15}N ، ایزوتوپ ^{18}O ، دزفول اندیمشک.

مقدمه

نیترژن به صورت‌های گوناگونی در طبیعت وجود دارد و توسط فرایندهای مختلفی از شکلی به شکل دیگر تبدیل می‌شود. حتی ساده‌ترین شکل زندگی هم نیترژن را در ساختار سلولی استفاده می‌کند. به عنوان مثال جلبک‌ها تقریباً دارای ترکیب شیمیایی

نیترژن به صورت‌های گوناگونی در طبیعت وجود دارد و توسط فرایندهای مختلفی از شکلی به شکل دیگر تبدیل می‌شود. حتی ساده‌ترین شکل زندگی هم نیترژن را در ساختار سلولی استفاده می‌کند. به عنوان مثال جلبک‌ها تقریباً دارای ترکیب شیمیایی

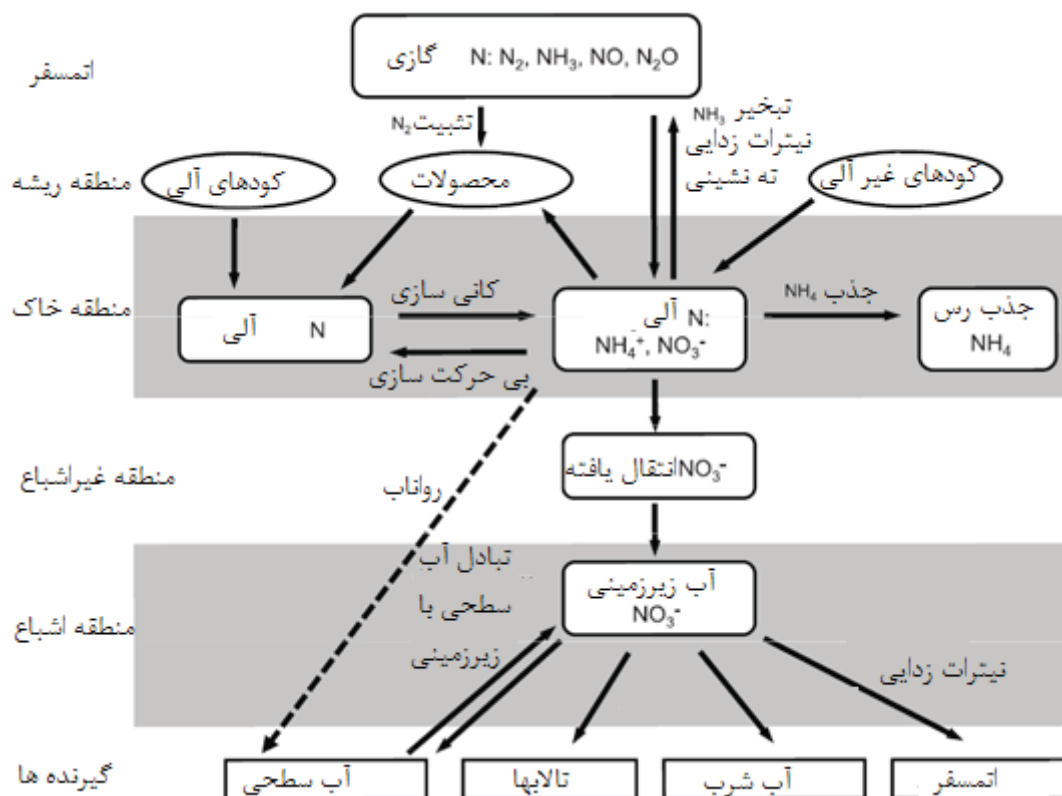
* نویسنده مرتبط khodaei@acecr.ac.ir

حالات ذکر شده برای نیترات موجود در آب زیرزمینی یک منطقه اتفاق بیفتند. نیترات در آب محلول بوده، توسط خاک‌های غنی از رس جذب نمی‌گردد (Keeny, 1986) و به عنوان آلاینده‌ای گسترده و متداول در آب زیرزمینی از فعالیت‌های انسانی و شهری منشاء می‌گیرد (Goulding, 2000). نیترات پس از ورود به آب زیرزمینی به صورت یک هاله به سمت اعماق بیشتر و در جهت جریان حرکت می‌کند اما نفوذپذیری و دانه‌ریز بودن مواد متشکله آن می‌تواند در روند پخش آلودگی نقش داشته باشد. بطور معمول غلظت نیترات در بالای سطح ایستابی بیشتر بوده و با افزایش عمق و حرکت به سمت نواحی پایین دست جریان به دلیل فرایند انتشار، اختلاط و رقیق شدن با آب‌های کم نیترات مقدار آن کاهش می‌یابد (Pawer and Sheikh, 1995).

مقدار مجاز یون نیترات آب آشامیدنی بر اساس استاندارد سازمان جهانی بهداشت برابر ۵۰ میلی گرم بر لیتر می‌باشد. بالا بودن غلظت یون نیترات در منابع آب شرب باعث بروز بیماری متهموگلوبینما^۱ در نوزادان می‌گردد (Majumdar and Gupta, 2000). نیترات ابتدا به نیتريت احیا می‌شود و سپس نیتريت با هموگلوبین گلبول‌های قرمز خون پیوند ایجاد می‌کند و باعث تشکیل متهموگلوبینما می‌شود که توانایی حمل اکسیژن را ندارد. بنابراین بدن با کمبود اکسیژن مواجه می‌شود. هنگامی که غلظت تا ۱۰ درصد افزایش یابد باعث ایجاد رنگ آبی پوست می‌شود و از این رو این بیماری به سندروم بچه آبی یا متهموگلوبینما

سنتز نیتروژن ارگانیک دریافت می‌کنند. همزمان با تجزیه بیومس، نیتروژن آلی دوباره به آمونیوم تبدیل می‌شود که کامپوست و کود آلی بسیار خوبی تشکیل می‌دهد. کودهای تجاری اوره در آب به NH_4^+ تبدیل می‌شوند. در شرایط هوازی NH_4^+ اکسید شده و به نیترات (NO_3^-) تبدیل می‌شوند. نیترات پایدارترین شکل نیتروژن پس از نیتروژن N_2 گازی در اغلب آب‌های زیرزمینی است. حذف آلودگی نیترات از آب‌های زیرزمینی توسط واکنش‌های بیولوژیکی (عمدتا توسط باکتری *Thiobacillus denitrificans*) صورت می‌گیرد (Clark and Fritz, 1997).

چرخه ساده شده‌ای از نیتروژن در شکل ۱ نشان داده شده است که چارچوب مفهومی ساده‌ای از منبع - مسیر - گیرنده^۱ را ارائه می‌دهد. نیتروژن از سه منبع جوی، کودها (مواد آلی و غیر آلی وارد منطقه خاک می‌شود. در منطقه خاک نیتروژن به نیترات و آمونیوم تبدیل شده و بخشی از آن توسط گیاهان مصرف می‌شود، بخشی توسط باکتری‌ها به نیتريت و در نهایت به نیتروژن گازی تبدیل شده و مجدداً به جو برمی‌گردد و بخشی دیگر (NH_4^+) توسط کانی‌های رسی جذب می‌شود. باقیمانده نیترات از منطقه غیر اشباع عبور کرده و به سفره‌های آب زیرزمینی وارد می‌شود. نیترات موجود در آب زیرزمینی یا توسط باکتری‌ها تجزیه شده و از طریق منطقه غیراشباع و لایه خاک به جو برمی‌گردد، یا وارد مجموعه‌های آب سطحی می‌شود و یا از طریق چاه‌های بهره‌برداری به مصارف مختلف از جمله شرب می‌رسد. ممکن است تمامی



شکل ۱. چرخه ساده شده نیتروژن که چارچوب مفهومی ساده‌ای از منبع - مسیر - گیرنده را نشان می‌دهد (Stuart et al., 2011)

1- Source-Pathway-Receptor
2- Methaemoglobinaemia

δ را به صورت قسمت در هزار (‰) بیان می‌کنند.

$$\delta^{18}\text{O} = \left(\frac{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{sample}}}{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{reference}}} - 1 \right) * 1000 \quad \text{‰VSMOW}$$

VSMOW¹ نام مرجع مورد استفاده است که در این مورد منظور، میانگین استاندارد آب اقیانوس است. به عنوان مثال در مورد اکسیژن، علامت منفی δ نشان‌دهنده تهی شدن نمونه از ایزوتوپ اکسیژن ۱۸ است و بر عکس، علامت مثبت نشان‌دهنده غنی‌شدگی نمونه از اکسیژن ۱۸ می‌باشد. استاندارد مرجع برای اکسیژن VSMOW و VPDB^۲ است. استاندارد مرجع برای نیتروژن، نیتروژن اتمسفر است.

اساس استفاده از ایزوتوپ‌ها برای تعیین منشأ بر این اصل استوار است که نیترات از منشأهای مختلف ترکیب ایزوتوپی متفاوتی دارد. ^{۱۵}N کودهای شیمیایی نیترا ته نزدیک به ترکیب ایزوتوپی اتمسفر است در حالی که نیتروژن آلی خاک ^{۱۵}N بیشتری دارد (۴+ تا ۹+ ‰) و فضولات حیوانی حاوی مقادیر قابل توجهی ^{۱۵}N می‌باشند (بیشتر از ۹+ ‰) (Heaton, 1986). حدود δ^{۱۵}N برای کودهای شیمیایی بین ۳- تا ۲+ ‰، برای نیترات خاک طبیعی بین ۲+ تا ۸+ ‰ و برای نیترات ناشی از فضولات انسانی و حیوانی از ۱۰+ تا ۲۰+ ‰ تغییر می‌کند (Iqbal et al., 1997). رفتار ناپایدار ^{۱۵}N در نیترات اغلب به دلیل تفکیک ایزوتوپی جنبشی شیمیایی^۳ است. مولکول‌های سبک‌تر تمایل بیشتری نسبت به مولکول‌های دارای ایزوتوپ سنگین‌تر برای واکنش دارند (Mariotti et al., 1981). به این معنی که در حالت تعادل شیمیایی، ایزوتوپ سنگین تمایل دارد در شکلی که مولکول محکم‌ترین پیوند را دارد، تمرکز پیدا کند (Bigeleisen, 1965). به عنوان مثال در فرایند تولید نیترات ایزوتوپ‌های سبک‌تر به طور ترجیحی در مولکول نیترات بیشتر مشارکت می‌کنند (Mariotti et al., 1981) در عوض در فرایند نیترات‌زدایی، نیترات باقیمانده از ایزوتوپ ^{۱۵}N غنی‌تر می‌شود (Bryan et al., 1983). با این وجود تعیین اثر منابع بالقوه آلودگی تنها بر پایه ^{۱۵}N بدلیل نوسانات فصلی نیترات در آبخوان‌های کم عمق آب زیرزمینی ناشی از تغییر فصلی فعالیت‌های کشاورزی (به عنوان مثال استفاده از انواع کود) و تغییرات میزان بارندگی پیچیده بوده و در مواقعی عملی نیست. به همین دلیل داده‌های دراز مدت آنالیز ایزوتوپی مورد نیاز خواهد بود. لذا برای رفع این مشکل محققین از ایزوتوپ ^{۱۸}O مولکول نیترات برای کمک به تعیین منشأ نیترات و فرایند نیترات‌زدایی استفاده کرده‌اند (Amberger and Schmidt, 1987; Bottcher et al., 1990; Kendall, 1998; Campbell et al., 2002; Chang et al., 2003).

آلودگی نیترات یکی از شایع‌ترین آلودگی‌های آب زیرزمینی در اکثر آبخوان‌های ایران است. از طرفی بخش عمده‌ای از آب شرب

معروف است. در شرایطی که غلظت ۴۵ تا ۶۵ درصد بیشتر شود منجر به مرگ می‌شود (Gray, 2008). در بزرگسالان، نیترات در بدن به ترکیبی سرطان‌زا به نام نیتروزآمین تبدیل شده و احتمال بروز سرطان‌های دستگاه گوارش و مثانه را افزایش می‌دهد. علاوه بر این، مقادیر بیش از حد مجاز نیترات در آب‌های آشامیدنی سبب ایجاد بیماری‌های گواتر، نقص مادرزادی، سرطان معده و متاگلوبین در انسان می‌گردد (Majmudar and Gupta, 2000). آلودگی نیترات از شایع‌ترین مشکلات در مناطقی است که آب‌های سطحی و زیرزمینی ارتباط هیدرولیکی با زمین‌های کشاورزی دارند. مناطقی که زهکش‌ها با غلظت زیاد نیترات آب زیرزمینی را زهکشی کرده و به طور مستقیم وارد رودخانه‌ها و دریاچه‌ها می‌کنند نگرانی‌های زیست محیطی جدی را به دنبال دارد.

تعیین منشأ نیترات در آب‌های زیرزمینی اولین قدم در فرایند بهبود کیفیت و کاهش میزان نیترات در آب زیرزمینی است. فراوانی ایزوتوپ‌های پایدار نیتروژن در سیستم‌های آبی برای تعیین منشأ نیترات مورد استفاده قرار می‌گیرد (Kreitler, 1979; Flips and Bonner, 1985; Kaplan and Magaritz, 1986; Wells and Krothe, 1989; Komor and Anderson, 1993; Feast et al., 1998; Chang et al., 2003; Kellman and Hillaire-Marcel, 2003; Jin et al., 2004; Choi et al., 2007). نیتروژن دو ایزوتوپ پایدار دارد که ^{۱۴}N دارای فراوانی بیشتری (۹۹/۶۴ درصد) نسبت به ^{۱۵}N (۰/۳۶ درصد) می‌باشد. ایزوتوپ‌ها اتم‌هایی هستند که تعداد پرتون مساوی اما تعداد نوترون متفاوتی دارند. واژه "ایزوتوپ" ریشه یونانی (به مفهوم جاهای همانند) دارد و نشان می‌دهد که ایزوتوپ‌های یک عنصر در جدول تناوبی موقعیت یکسانی را اشغال می‌کنند. تغییر در تعداد نوترون‌های یک عنصر باعث تغییر در وزن اتمی آن می‌شود و بدین ترتیب جرم اتمی مولکول‌هایی که ایزوتوپ‌های مختلف یک عنصر در آن شرکت دارد می‌تواند متغیر باشد. وجود اختلاف در جرم مولکول‌ها، سرعت واکنش‌ها را تغییر می‌دهد که منجر به تفکیک ایزوتوپی می‌شود. ایزوتوپ‌های پایدار محیطی به صورت نسبت دو ایزوتوپ که فراوانی بیشتری دارند، بیان می‌شود. اندازه‌گیری نسبت ایزوتوپی مطلق بسیار مشکل بوده و در آزمایشگاه‌های مختلف به دلایل تکنیکی و دستگاهی ممکن است نتایج متفاوتی داشته باشد. به همین دلیل در آزمایشگاه‌های آنالیز ایزوتوپی، ایزوتوپ‌های پایدار را بر اساس نسبت ظاهری بیان می‌کنند که مقایسه نتایج آزمایشگاه‌های مختلف و در زمانهای مختلف مقدور باشد. در این روش، نسبت ایزوتوپی بر اساس یک مرجع استاندارد معلوم در همان دستگاه آنالیز بیان می‌شود. بنابراین غلظت‌های ایزوتوپی به صورت اختلاف بین نسبت‌های اندازه‌گیری شده نمونه و مرجع به نسبت اندازه‌گیری شده مرجع بیان می‌شود که با نماد δ نشان داده می‌شود. بدلیل اینکه فرآیندهای تفکیک ایزوتوپی تغییرات بزرگی در غلظت‌های ایزوتوپی بوجود نمی‌آورند، مقادیر

1- Vienna Standard Mean Ocean Water
2- Vienna Pee dee Belemnite Standard
3- Chemical kinetic isotope fractionation

این دشت کشاورزی است و بیش از ۹۰ درصد آب کشاورزی دشت از شبکه آبیاری پایین دست سد دز تامین می‌شود. با توجه به اقلیم گرم و خشک منطقه محصولات کشاورزی در تمام فصول سال کشت می‌شوند. لذا برای افزایش بازدهی محصولات کشاورزی انواع کودها مورد استفاده قرار می‌گیرد که کودهای نیتروژنه از مهمترین آنها محسوب می‌شود. برداشت بسیار کم از آب‌های زیرزمینی برای مصارف کشاورزی و آبیاری به روش غرقابی از آب سطحی در طول سالیان گذشته باعث بالا آمدن سطح آب زیرزمینی شده است. برای جلوگیری از تخریب خاک زهکش‌های متعددی در سطح دشت احداث شده است که آب زیرزمینی را زهکشی نموده و به رودخانه دز منتقل می‌کنند. دبی متوسط مجموع این زهکش‌ها از ۴۰ تا ۴۵ متر مکعب در ثانیه تغییر می‌کند. زهکش عجیب یکی از اصلی‌ترین زهکش‌های دشت محسوب می‌شوند که دبی متوسط آن حدود ۹ متر مکعب بر ثانیه می‌باشد.

عمق آب زیرزمینی در قسمت‌های شمالی دشت بیش از بقیه نقاط دشت بوده و از حدود ۸۸ متر در شمال غربی منطقه حوالی دو کوه تا ۳ متر در قسمت‌های جنوبی حوالی هفت تپه متغیر است. در بیش از ۶۰ درصد گستره دشت عمق آب زیرزمینی کمتر از ۱۰ متر می‌باشد.

به طور کلی می‌توان گفت که رودخانه دز و ارتفاعات کنگلومرای شمال دشت از منابع تغذیه کننده آب‌های زیرزمینی منطقه هستند و جهت جریان آب زیرزمینی را تحت تأثیر قرار می‌دهند (شکل ۳). جهت کلی جریان از شمال به سمت جنوب دشت می‌باشد و بدلیل بالا آمدگی سنگ کف در محدوده تاقدیس سردارآباد خروجی زیرزمینی برای آب‌های زیرزمینی وجود ندارد و آب زیرزمینی به رودخانه‌ها و زهکش‌ها تخلیه می‌شود.

مواد و روش تحقیق

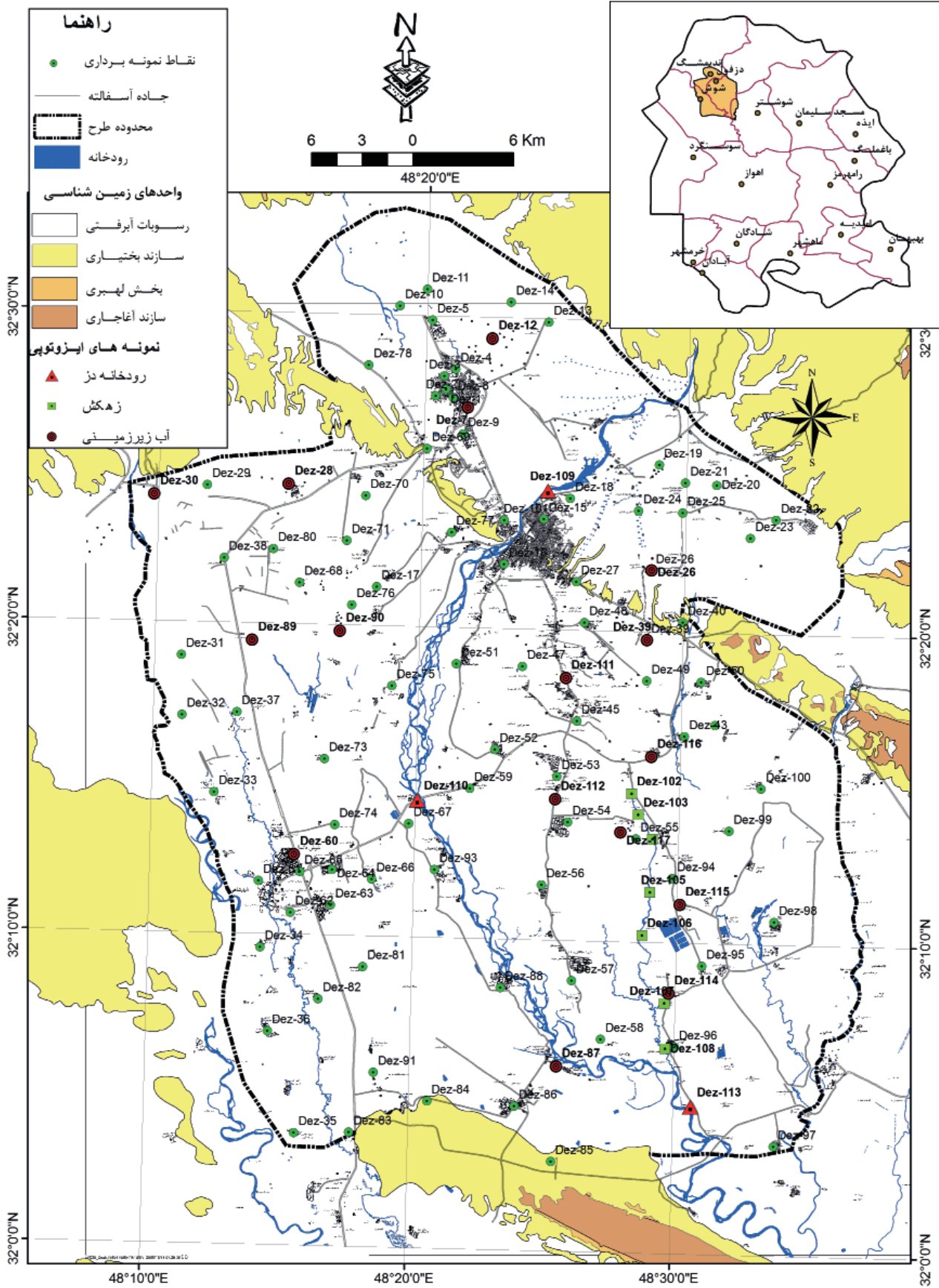
برای آنالیز شیمیایی آب در مجموع ۱۰۲ نمونه آب زیرزمینی، ۳ نمونه از آب رودخانه دز (ابتدا، میانه و انتهای رودخانه)، ۷ نمونه از زهکش عجیب برای آنالیز آنیون‌ها و کاتیون‌ها در اردیبهشت ماه سال ۱۳۸۸ برداشت شد. موقعیت نقاط نمونه‌برداری در شکل ۲ نشان داده شده است. تمام نمونه‌های رودخانه و زهکش و ۱۶ نمونه از آب زیرزمینی (شکل ۲) برای آنالیز ایزوتوپ‌های پایدار نیتروژن و اکسیژن مولکول نترات به آزمایشگاه ایزوتویی دانشگاه Cornell ایالات متحده آمریکا ارسال شد. پارامترهای هدایت الکتریکی، PH، دما و اکسیژن محلول (DO) به صورت درجا همزمان با نمونه‌برداری با استفاده از دستگاه Multi 350i (WTW(Germany)) اندازه‌گیری شده است. نمونه‌ها بلافاصله و در دمای کمتر از چهار درجه سانتی‌گراد و در مدت زمان کمتر از ۱۵ ساعت برای آماده‌سازی و برای آنالیز به آزمایشگاه منتقل گردید. نمونه‌های ایزوتویی در دمای کمتر از چهار درجه سانتی‌گراد و در مدت سه روز به آزمایشگاه ارسال شد.

شهرها و روستاها از آب زیرزمینی تامین می‌شود. بنابراین کنترل و کاهش آلودگی نترات در آبخوان‌ها برای ارتقا سلامت و بهداشت مردم از اهمیت زیادی برخوردار است. با توجه به اینکه اولین قدم در جهت ارائه راهکارهای کاهش آلودگی و بهبود کیفیت آب، شناسایی منشأ آلودگی است لذا این تحقیق ضمن بررسی کیفیت آب زیرزمینی دشت دزفول - اندیمشک به بررسی منشأ نترات موجود در آب زیرزمینی آبخوان و زهکش‌های دشت می‌پردازد.

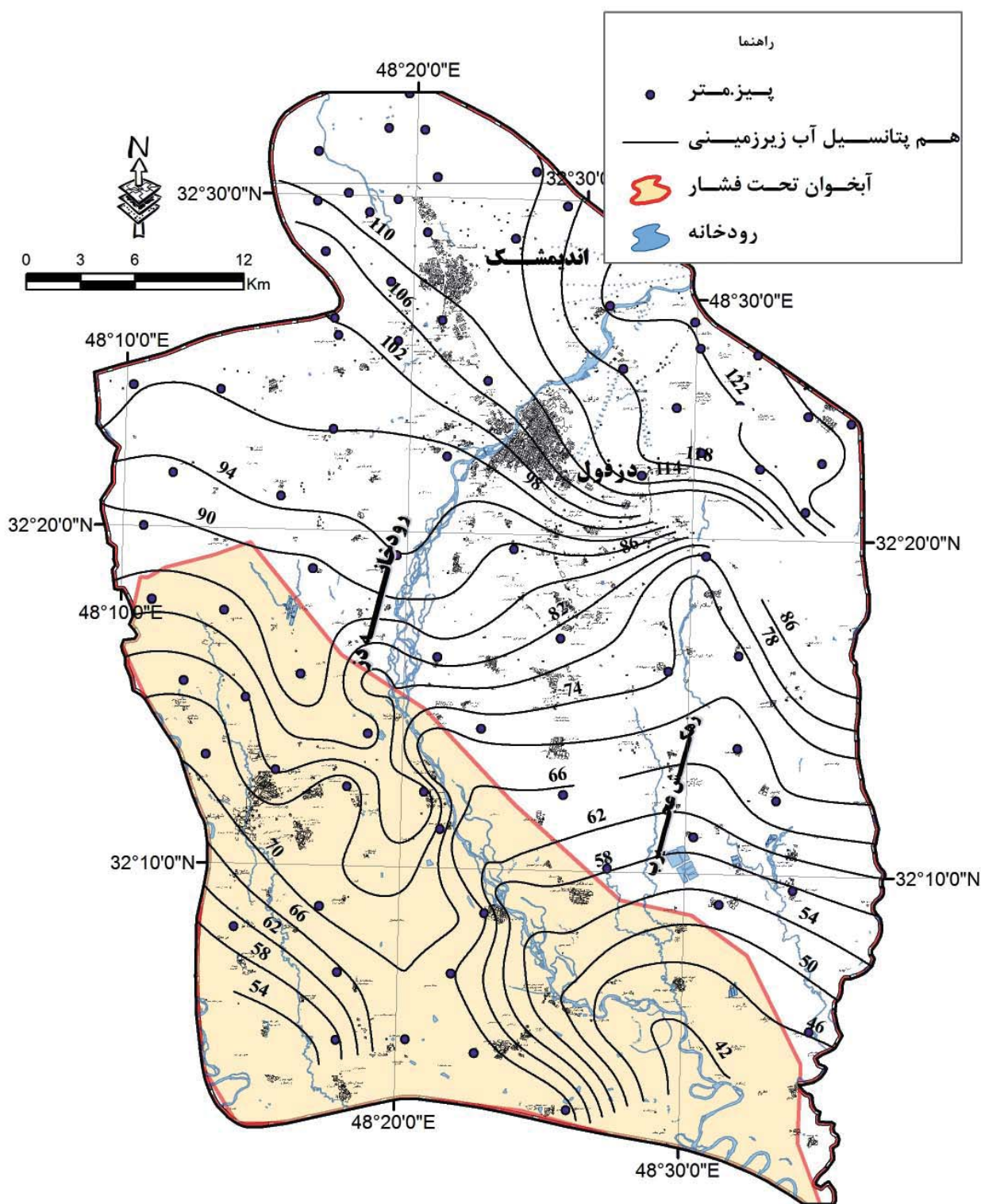
موقعیت جغرافیایی، زمین شناسی و هیدروژئولوژی منطقه مورد مطالعه

محدوده مطالعاتی دزفول - اندیمشک با مساحتی حدود ۱۷۷۸ کیلومترمربع و مختصات جغرافیایی ۰۳' و ۳۲° تا ۳۳' و ۳۲° عرض شمالی و ۱۰' و ۴۸° تا ۳۷' و ۴۸° طول شرقی در شمال - شمال غرب استان خوزستان واقع شده و مهمترین شهرهای آن دزفول، اندیمشک و شوش می‌باشد. شکل ۲ محدوده مورد مطالعه و موقعیت نقاط نمونه‌برداری را نشان می‌دهد. زمین‌شناسی محدوده دشت دزفول و ارتفاعات پیرامون دشت نهشته‌های ترسیر تا عهدحاضر را شامل می‌شود که عمدتاً از سازندهای آجاجاری و کنگلومرای بختیاری تشکیل شده‌اند. سازند آجاجاری از نظر لیتولوژی شامل ماسه‌سنگ‌های آهک‌دار قهوه‌ای - خاکستری، رگه‌های گچ، مارن‌های قرمز و سیلتستون می‌باشد. سازند آجاجاری تقریباً در تمامی بخش‌های محدوده، سازند بختیاری را احاطه کرده است. بخش لهری از نظر لیتولوژی شامل سیلتستون‌های هوازده نرم و گچ‌دار است که در آن لایه‌های مارن و ماسه‌سنگ و گچ نیز دیده می‌شود. سیمان بین دانه‌های رسوبات بخش لهری نسبتاً سست بوده و بویژه در برخی موارد میان‌لایه‌های ماسه‌ای دارای تخلخل خوبی است. سازند بختیاری از قلوله سنگ‌های آهکی و چرت‌های محلی تشکیل شده است که دارای سیمانی از آهک و گاه‌سلیس می‌باشد.

آبرفت‌های دشت دزفول - اندیمشک به طور کلی چهار دسته می‌باشند. آبرفت‌هایی که منشأ آنها کنگلومرای بختیاری هست و بخش‌های شمالی را تا اواسط دشت فرا می‌گیرند. این آبرفت‌ها از قلوله، ریگ و شن و ماسه یعنی همان عناصری که در کنگلومراهای بختیاری دیده می‌شود تشکیل شده‌اند. آبرفت‌هایی که منشأ آنها از رسوبات آجاجاری، لهری است شامل رسوبات دانه‌ریز رسی و سیلتی و گاهی شن و ماسه‌ای یا مخلوطی از آنها است. این نوع آبرفت‌ها بیشتر در قسمت جنوب و شرق دشت دز گسترش دارند. آبرفت‌هایی که منشأ رودخانه‌ای و سیلابی دارند، در بستر جدید و قدیم رودخانه‌های دز، کرخه، بالا رود و کهنک دیده می‌شوند. آبخوان دشت دزفول - اندیمشک در قسمت‌های شمالی از نوع آزاد است و در قسمت‌های جنوبی حوالی شوش و هفت تپه از نوع تحت فشار و در بخش انتهایی دشت آرتزین می‌باشد (شکل ۳). در آبخوان دزفول - اندیمشک برخلاف اکثر دشتهای ایران، حداکثر تراز سطح آب زیرزمینی در ماه‌های مهر و آبان و حداقل تراز در ماه‌های بهمن و اسفند مشاهده می‌شود. کاربری غالب در



شکل ۲. محدوده مورد مطالعه و نقاط نمونه برداری



شکل ۳. نقشه هم پتانسیل آب زیرزمینی دشت دزفول-اندیمشک. محدوده آبخوان تحت فشار در جنوب و جنوب غرب دشت مشخص شده است.

نتایج و بحث

بررسی نتایج کیفی آب زیرزمینی

جدول ۱ نتایج آنالیز کیفی نمونه‌های آب زیرزمینی را نشان

می دهد. برای بررسی کلی کیفیت آب زیرزمینی دشت دزفول اندیمشک از پارامتر هدایت الکتریکی و غلظت نترات استفاده شده است.

جدول ۱. نتایج آنالیز کیفی نمونه‌های آب زیرزمینی دشت دزفول- اندیمشک (اردیبهشت ۱۳۸۸). آنیون‌ها و کاتیون‌ها بر حسب میلی گرم بر لیتر، EC بر حسب میکروزیمنس بر سانتی متر و دما بر حسب درجه سانتی گراد می‌باشد

INDEX	Ca	Mg	Na	K	HCO ₃	SO ₄	Cl	NO ₃	TDS	EC	pH	T
Dez-1	55.7	29.5	21.0	1.4	181.2	86.0	30.0	64.0	307.0	833.0	7.4	24.2
Dez-2	75.9	32.7	19.7	1.6	194.6	131.0	35.0	79.0	349.0	768.0	7.4	29.2
Dez-3	66.3	30.8	22.7	1.4	154.3	114.0	31.0	62.0	332.0	721.0	7.4	24.2
Dez-4	51.5	34.3	34.6	2.2	201.3	102.0	50.0	48.0	363.0	820.0	7.2	25.3
Dez-5	45.6	28.9	21.3	1.6	167.8	47.0	28.0	104.0	292.0	691.0	7.4	25.6
Dez-7	57.0	29.5	26.5	3.1	208.0	81.0	36.0	63.0	313.0	770.0	7.7	26.2
Dez-8	42.0	19.7	15.8	1.2	154.3	39.0	20.0	36.0	204.0	465.0	7.8	27.4
Dez-9	57.3	38.2	31.3	2.7	161.0	153.0	41.0	40.0	380.0	850.0	7.8	19.3
Dez-10	77.4	32.0	25.6	1.7	140.9	166.0	44.0	41.0	365.0	739.0	8.3	24.9
Dez-11	40.0	11.0	6.0	0.5	134.2	5.0	5.0	26.0	130.0	273.0	8.4	27.1
Dez-12	47.8	24.5	16.9	1.1	147.6	43.0	23.0	65.0	256.0	527.0	7.9	25.7
Dez-13	48.0	18.0	35.0	0.5	174.5	39.0	30.0	39.0	249.0	499.0	7.8	27.8
Dez-14	34.0	13.0	6.0	0.5	134.2	7.0	6.0	16.0	130.0	265.0	8.0	27.8
Dez-15	56.2	24.3	30.8	1.2	140.9	113.0	36.0	14.0	293.0	622.0	7.6	21.5
Dez-16	51.1	21.0	44.6	2.2	147.6	71.0	79.0	6.0	306.0	712.0	7.7	20.5
Dez-17	55.9	28.4	36.9	1.9	194.6	85.0	51.0	39.0	325.0	724.0	8.0	24.5
Dez-18	50.3	21.6	29.5	1.4	154.3	74.0	45.0	7.0	263.0	591.0	7.9	21.3
Dez-19	39.8	21.9	27.3	1.6	167.8	44.0	36.3	20.0	245.0	565.0	7.2	23.7
Dez-20	68.0	26.0	27.0	0.5	174.5	39.0	38.0	35.0	248.0	586.0	8.4	25.3
Dez-21	70.0	27.0	28.0	0.5	167.8	43.0	41.0	34.0	261.0	598.0	7.6	25.2
Dez-22	43.0	20.0	22.0	0.5	134.2	26.0	28.0	37.0	214.0	430.0	7.7	26.6
Dez-23	31.4	21.3	39.5	1.6	154.3	29.0	43.0	30.0	252.0	515.0	7.8	24.9
Dez-24	78.0	34.0	28.0	0.5	194.6	50.0	42.0	28.0	293.0	660.0	8.2	25.3
Dez-25	68.0	30.0	29.0	0.5	234.9	44.0	42.0	30.0	373.0	604.0	8.3	25.0
Dez-26	52.3	28.2	418.9	2.4	140.9	137.0	583.0	20.0	1152.0	2450.0	7.7	23.8

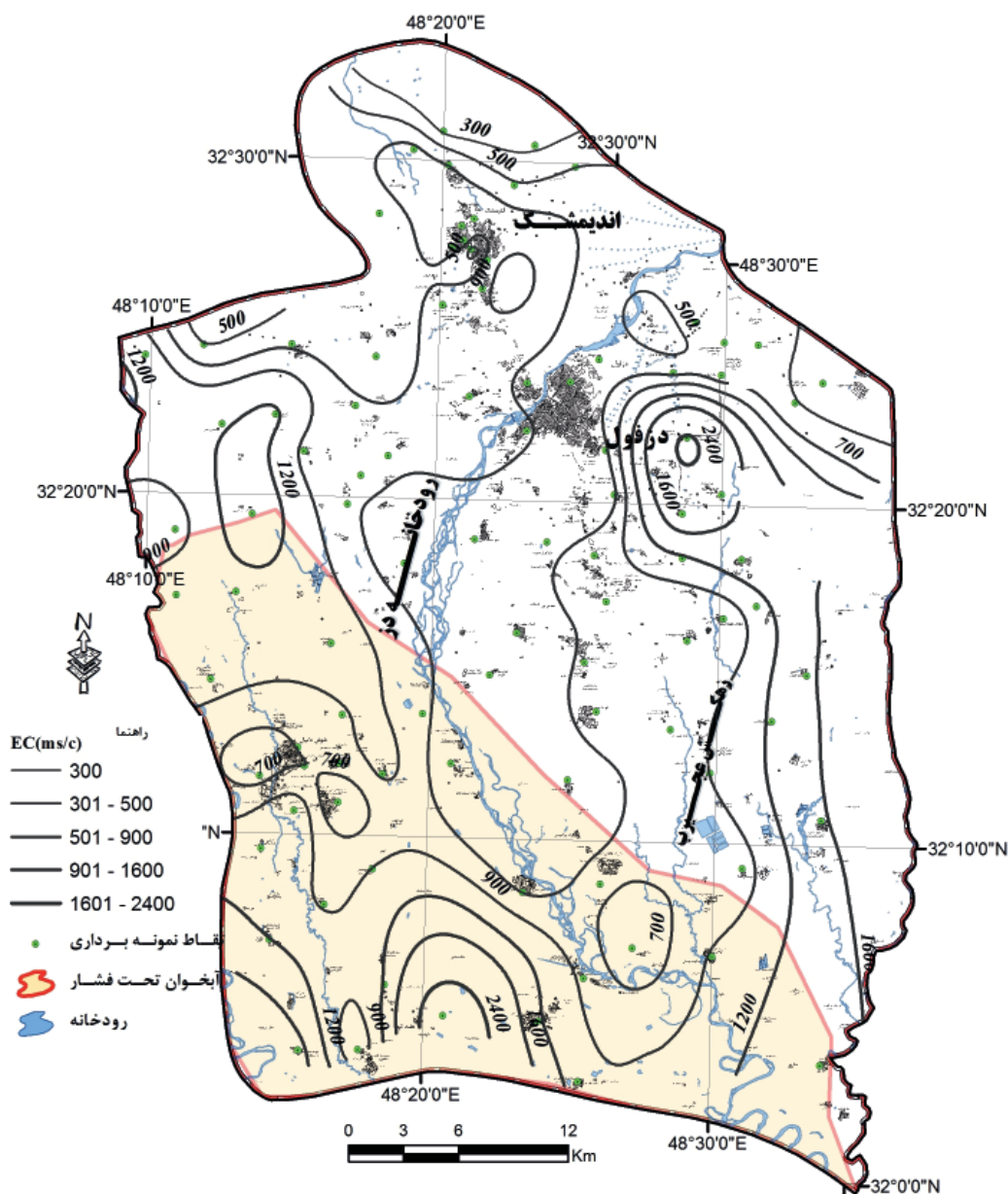
INDEX	Ca	Mg	Na	K	HCO ₃	SO ₄	Cl	NO ₃	TDS	EC	pH	T
Dez-27	52.5	33.2	33.2	1.0	181.2	117.0	38.0	27.0	456.0	679.0	7.6	25.0
Dez-28	47.4	25.7	36.0	1.8	120.8	90.0	37.0	59.0	568.0	663.0	7.5	25.8
Dez-29	63.0	18.0	20.0	0.5	161.0	29.0	59.0	28.0	875.0	1509.0	8.7	28.0
Dez-30	110.0	34.0	79.0	0.5	234.9	181.0	127.0	14.0	580.0	1038.0	8.9	29.3
Dez-31	81.0	28.0	72.0	0.5	234.9	93.0	51.0	25.0	373.0	805.0	8.4	23.3
Dez-32	103.0	34.0	102.0	0.5	140.9	207.0	119.0	7.0	552.0	1080.0	7.8	22.5
Dez-33	107.0	36.0	79.0	0.5	181.2	145.0	88.0	16.0	456.0	980.0	7.4	24.2
Dez-34	80.2	29.7	112.1	1.9	120.8	257.0	99.0	14.0	568.0	1060.0	7.5	26.2
Dez-35	203.0	74.0	142.0	0.5	161.0	551.0	111.0	13.0	875.0	1739.0	8.3	25.0
Dez-36	127.0	52.0	100.0	0.5	234.9	226.0	86.0	29.0	580.0	1208.0	7.8	25.1
Dez-37	94.0	46.0	117.0	0.5	214.7	205.0	89.0	15.0	548.0	1101.0	7.4	25.0
Dez-38	153.0	69.0	112.0	0.5	221.4	188.0	213.0	21.0	732.0	1538.0	7.1	23.9
Dez-39	60.8	31.8	277.8	2.4	187.9	180.0	352.0	31.0	975.0	1875.0	7.4	24.4
Dez-40	240.3	91.3	54.1	3.3	154.3	691.0	74.0	44.0	889.0	1760.0	7.0	27.5
Dez-42	109.0	34.0	93.0	0.5	181.2	98.0	143.0	38.0	524.0	1073.0	7.2	23.5
Dez-43	42.1	25.4	52.8	1.0	168.4	66.0	67.0	28.0	343.0	740.0	7.3	23.3
Dez-45	56.6	27.8	38.7	1.3	214.7	73.0	59.0	24.0	348.0	740.0	7.1	23.4
Dez-46	43.6	29.0	36.5	1.1	295.2	76.0	45.0	22.0	334.0	787.0	7.4	23.2
Dez-47	89.0	23.0	32.0	0.5	201.3	62.0	48.0	20.0	313.0	653.0	7.4	23.2
Dez-48	39.4	27.5	49.1	1.0	168.4	222.0	48.0	29.0	314.0	678.0	7.6	25.4
Dez-49	102.0	35.0	114.0	0.5	255.0	549.0	145.0	44.0	624.0	1161.0	7.1	24.0
Dez-50	68.0	34.2	168.0	2.1	201.3	547.0	246.0	30.0	782.0	1426.0	7.5	24.4
Dez-51	51.1	17.6	36.4	1.3	134.2	85.0	69.0	6.0	297.0	628.0	ND	21.4
Dez-52	80.0	22.0	34.0	0.5	161.0	90.0	39.0	13.0	280.0	612.0	7.3	21.2
Dez-53	41.5	25.5	41.6	1.6	181.8	76.0	44.0	25.0	302.0	714.0	7.5	22.2
Dez-54	40.1	29.3	43.3	1.4	201.3	467.0	52.0	25.0	340.0	759.0	7.4	22.4

INDEX	Ca	Mg	Na	K	HCO ₃	SO ₄	Cl	NO ₃	TDS	EC	pH	T
Dez-55	100.0	31.0	39.0	0.5	222.0	134.0	46.0	27.0	334.0	762.0	7.3	23.1
Dez-56	73.0	25.0	35.0	0.5	161.0	154.0	43.0	12.0	280.0	609.0	7.4	22.9
Dez-57	40.3	27.3	46.6	1.5	201.3	251.0	53.0	14.0	338.0	725.0	7.3	22.8
Dez-58	63.0	23.0	37.0	0.5	141.5	156.0	43.0	6.0	286.0	581.0	7.7	24.2
Dez-59	71.0	22.0	33.0	0.5	154.9	124.0	43.0	12.0	272.0	573.0	7.6	23.7
Dez-60	44.5	25.5	61.9	1.4	187.9	757.0	40.0	9.0	354.0	706.0	7.6	23.4
Dez-61	50.8	17.9	57.5	1.3	141.5	237.0	48.0	7.0	329.0	642.0	7.6	26.2
Dez-62	75.3	27.7	114.9	1.8	134.2	383.0	89.0	15.0	554.0	1040.0	7.5	24.2
Dez-63	52.7	21.5	27.4	0.8	128.1	163.0	14.0	7.0	268.0	533.0	7.7	25.2
Dez-64	34.7	26.4	80.3	1.5	214.7	122.0	55.0	12.0	384.0	786.0	7.6	23.2
Dez-65	43.5	24.0	56.3	1.3	154.9	387.0	37.5	9.0	329.0	700.0	7.8	24.5
Dez-66	55.0	25.6	37.1	2.5	248.9	158.0	64.0	17.0	442.0	922.0	7.4	24.3
Dez-67	103.2	45.4	126.0	1.7	228.1	566.0	108.0	44.2	664.0	1353.0	7.2	24.1
Dez-68	59.7	39.0	46.0	2.1	241.6	135.0	59.0	19.0	386.0	843.0	7.3	23.8
Dez-70	63.3	25.8	17.6	1.5	134.2	273.0	35.0	46.0	296.0	606.0	7.3	24.7
Dez-71	46.4	26.4	34.6	1.8	181.8	81.0	42.0	38.0	298.0	721.0	7.5	24.4
Dez-73	71.5	40.5	75.2	4.2	174.5	226.0	42.0	36.0	530.0	1012.0	7.4	24.6
Dez-74	32.8	29.9	104.1	1.5	255.0	186.0	62.0	18.0	491.0	885.0	7.5	23.1
Dez-75	46.0	2.2	33.0	1.0	134.2	657.0	53.0	10.0	283.0	607.0	7.5	23.4
Dez-76	53.1	25.0	38.1	1.3	201.3	189.0	43.0	33.0	350.0	742.0	7.4	22.2
Dez-77	45.0	33.0	40.0	1.3	187.9	105.0	47.0	36.0	356.0	765.0	7.2	22.7
Dez-78	53.0	33.0	14.0	1.2	107.4	141.0	25.0	37.0	304.0	597.0	7.6	23.6
Dez-80	39.0	60.0	114.0	19.8	235.5	186.0	126.0	14.0	612.0	1224.0	7.4	22.7
Dez-81	35.0	47.0	72.0	8.5	248.9	128.0	72.0	15.0	443.0	907.0	7.7	24.3
Dez-82	37.0	34.0	93.0	1.4	222.0	153.0	67.0	11.0	442.0	886.0	7.8	23.4
Dez-83	45.0	36.5	52.4	1.3	214.7	431.0	48.0	8.0	374.0	779.0	7.5	23.5

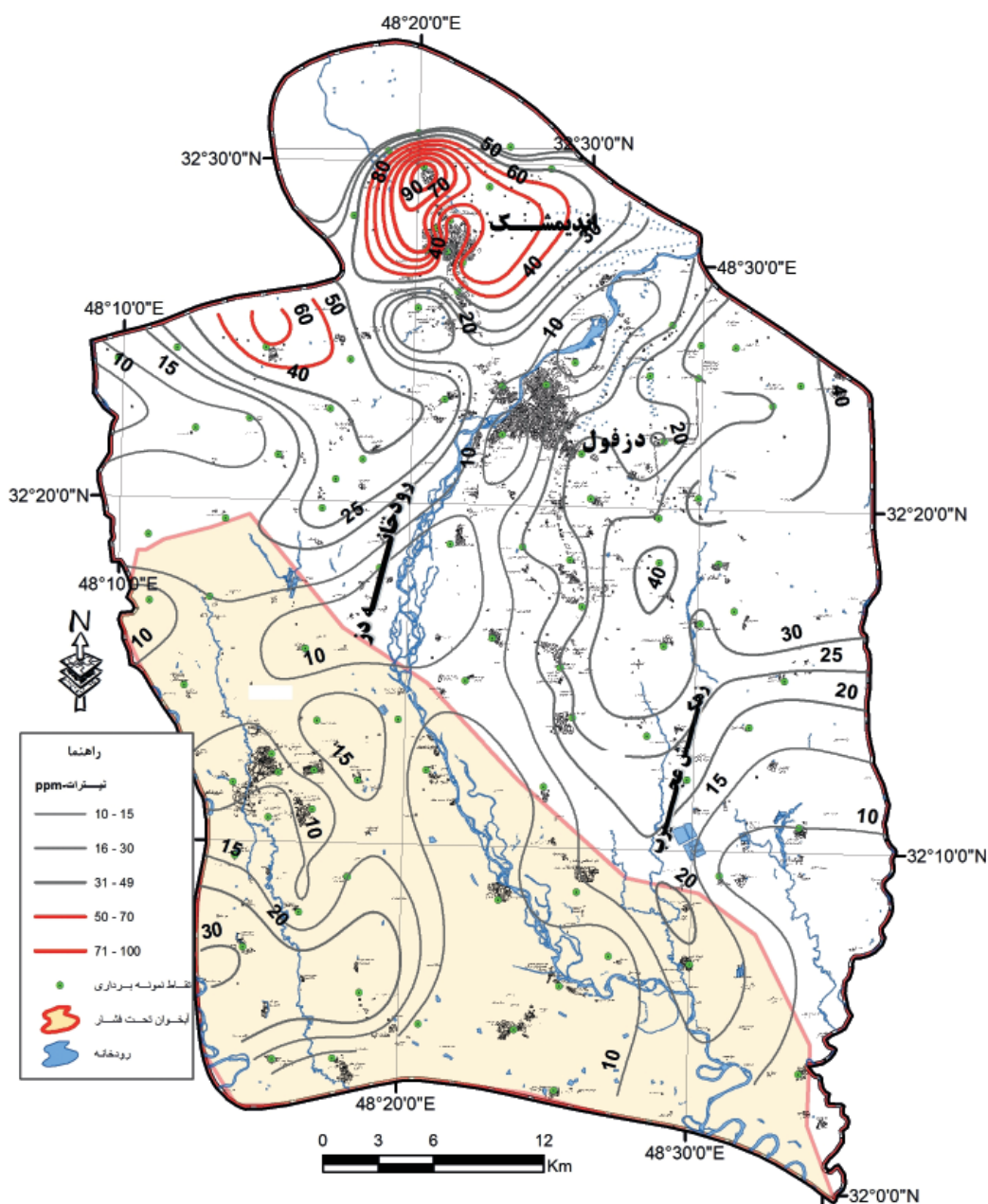
INDEX	Ca	Mg	Na	K	HCO ₃	SO ₄	Cl	NO ₃	TDS	EC	pH	T
Dez-84	310.2	196.8	181.1	2.8	168.4	396.0	88.0	8.0	1540.0	2910.0	7.6	25.2
Dez-85	38.0	23.0	159.0	2.1	141.5	329.0	116.0	7.0	566.0	1056.0	7.9	29.2
Dez-86	116.7	56.3	77.8	1.6	141.5	262.0	154.0	5.0	647.0	1262.0	8.6	25.6
Dez-87	49.0	32.0	77.0	1.5	201.3	540.0	68.0	7.0	431.0	860.0	7.7	23.4
Dez-88	36.8	24.7	57.9	1.5	168.4	242.0	54.0	8.0	336.0	694.0	7.8	23.6
Dez-89	45.2	53.2	145.1	2.6	275.7	479.0	133.0	24.0	697.0	1382.0	7.4	25.6
Dez-90	49.0	28.0	39.0	1.5	201.3	99.0	75.0	33.0	328.0	729.0	8.4	23.6
Dez-91	65.0	35.0	141.0	1.9	168.4	340.0	132.0	28.0	697.0	1238.0	7.2	25.9
Dez-92	48.4	41.3	122.0	2.0	222.0	327.0	106.0	10.0	583.0	1163.0	7.3	24.0
Dez-93	32.0	21.0	37.0	1.2	154.9	111.0	40.0	7.0	260.0	556.0	7.6	24.5
Dez-94	37.0	23.0	105.0	1.4	168.4	107.0	106.0	22.0	437.0	904.0	7.5	24.0
Dez-95	26.6	21.2	100.5	1.5	214.7	112.0	74.0	10.0	410.0	819.0	7.9	24.8
Dez-96	43.0	29.5	91.2	1.6	235.5	242.0	84.0	19.0	433.0	922.0	7.4	24.2
Dez-97	43.0	28.0	199.0	2.8	181.8	520.0	290.0	8.0	775.0	1459.0	7.5	25.4
Dez-98	48.0	25.0	233.0	2.2	161.0	195.0	276.0	10.0	824.0	1550.0	7.4	25.1
Dez-99	64.9	27.3	153.5	1.9	154.9	546.0	121.0	18.0	634.0	1242.0	7.6	25.8
Dez-100	75.0	41.0	181.0	1.8	154.9	472.0	163.0	23.0	817.0	1528.0	7.6	25.1
Dez-101	66.8	27.0	34.0	1.4	147.6	215.0	38.0	15.0	327.0	666.0	7.5	21.7
Dez-110	42.0	25.0	43.0	1.6	180.4	60.0	58.0	13.0	378.2	775.0	7.8	26.3
Dez-111	48.0	25.0	31.0	0.8	301.3	83.0	46.0	23.0	391.5	787.0	7.4	23.2
Dez-112	45.0	20.0	32.0	1.1	263.5	201.0	45.0	21.0	347.8	714.0	7.5	22.2
Dez-114	27.0	33.0	75.0	1.4	281.8	184.0	77.0	21.0	413.5	819.0	7.9	24.8
Dez-115	52.0	26.0	87.0	1.5	244.0	98.0	91.0	18.0	452.5	904.0	7.5	24.0
Dez-116	45.0	31.0	40.0	1.2	269.6	130.0	45.0	39.0	343.1	722.0	7.1	23.3
Dez-117	97.0	28.0	38.0	0.5	195.2	65.0	46.0	38.0	321.0	722.0	7.1	23.3

در تغذیه دشت دزفول اندیمشک کاملاً مشهود است. میزان هدایت الکتریکی از رودخانه دز به سمت شرق و غرب افزایش می‌یابد. افزایش هدایت الکتریکی در شرق شهر دزفول و در جنوب دشت به دلیل رخنمون بخش لهری سازند آغاچاری است. بر اساس نتایج آنالیز هدایت الکتریکی، نمونه آب رودخانه دز (Dez-109) در ابتدای ورود به دشت ۶۱۴ میکروزیمنس بر سانتی متر است که کمترین مقدار در کل نمونه‌ها می‌باشد. محدوده تغییرات EC از ۶۱۴ تا ۹۰۴ میکروزیمنس بر سانتی متر می‌باشد. هدایت الکتریکی در جهت جریان آب زیرزمینی افزایش نشان می‌دهد. نیرتات موجود در آب زیرزمینی از منابع مختلفی می‌تواند باشد. نقشه تغییرات غلظت نیرتات در آب زیرزمینی دشت دزفول-اندیمشک در شکل ۵ ارائه شده است.

هدایت الکتریکی (EC) به عنوان یکی از شاخص‌های عمده کیفی آب می‌تواند مورد استفاده قرار بگیرد. بالا بودن میزان هدایت الکتریکی آب بدلیل افزایش یون‌های محلول در آب اتفاق می‌افتد. آب زیرزمینی معمولاً در طول مسیر حرکت خود در آب زیرزمینی بر میزان املاح آن افزوده شده و بدین ترتیب هدایت الکتریکی نیز افزایش می‌یابد (البته اختلاط آب‌های با منشأهای مختلف و شرایط خاص نیز تاثیر گذار است). بدین ترتیب در بسیاری از موارد نقشه هدایت الکتریکی به عنوان ابزار کمی برای شناسایی محل‌های تغذیه و تخلیه آبخوان مورد استفاده قرار می‌گیرد. روند کلی منحنی‌های هم‌ارزش هدایت الکتریکی دشت دزفول اندیمشک از شمال به جنوب افزایش نشان می‌دهد. با توجه به نقشه هدایت الکتریکی (شکل ۴) نقش مهم رودخانه دز



شکل ۴. نقشه تغییرات هدایت الکتریکی را در محدوده دشت دزفول-اندیمشک نشان می‌دهد



شکل ۵. نقشه هم غلظت نترات دشت دزفول-اندیمشک (غلظت نترات بر حسب میلی گرم بر لیتر است)

دارند. در مناطق شمالی دشت آبخوان از رسوبات دانه درشت شن و ماسه تشکیل شده و نفوذ پذیری در این رسوبات بسیار بالا است. نفوذپذیری زیاد رسوبات زمان ماندگاری نترات در زون غیراشباع را کاهش داده و نترات موجود در خاک بدون اینکه فرصت استفاده کامل توسط گیاهان و نترات زدایی توسط باکتری‌ها فراهم شود، توسط جریان‌ات عمودی آب در زون غیر اشباع شسته شده و در مدت زمان کوتاهی به آب زیرزمینی منتقل می‌شود. افزایش غلظت نترات در محدوده شهرهایی مثل اندیمشک در شمال غربی دشت احتمالاً بدلیل نفوذ نترات به آب زیرزمینی از چاه‌های جذبی است.

غلظت نترات در چاه‌های پیرامون رودخانه دز حدود ۱۰

بیشترین غلظت نترات در محدوده شهر اندیمشک مشاهده می‌شود. در شمال غرب و شمال شرق دشت غلظت نترات بیش از حد مجاز شرب (۴۵ میلی‌گرم بر لیتر) است. با توجه به اینکه تمام آب شرب شهرها و روستاها از آب زیرزمینی تامین می‌شود، لذا خطرات جدی سلامت مردم را در مناطقی که نترات بیش از حد مجاز است تهدید می‌کند. روند کلی تغییرات غلظت نترات کاهش غلظت نترات را از شمال به جنوب نشان می‌دهد. این در حالی است که تقریباً شرایط کاربری اراضی در کل دشت یکسان است. با توجه به تغییرات غلظت نترات و کاربری اراضی می‌توان با اطمینان بیان کرد که دانه‌بندی رسوبات و شرایط هیدروژئولوژیکی نقش تعیین کننده‌ای در توزیع غلظت نترات

موجود در آب زیرزمینی در این قسمت‌ها از طریق زهکش‌ها تخلیه می‌شود.

غلظت نیترات در زهکش عجیبر از ۵ تا ۲۸ میلی‌گرم بر لیتر تغییر می‌کند و از نظر غلظت خیلی نزدیک به چاه‌های کم عمق مجاور زهکش می‌باشد. غلظت نیترات در خروجی زهکش عجیبر به رودخانه دز ۱۶ میلی‌گرم بر لیتر است. با فرض این رقم به عنوان میانگین غلظت سالانه نیترات و دبی میانگین سالانه ۹ متر مکعب بر ثانیه زهکش عجیبر، مقدار کل نیترات تخلیه شده از زهکش عجیبر به رودخانه دز را ۴/۵ میلیون تن در سال می‌توان برآورد کرد. طبیعی است که این حجم نیترات اکوسیستم منطقه را تحت تاثیر قرار می‌دهد.

نتایج آنالیز ایزوتوپی

نتایج آنالیز ایزوتوپی در جدول ۲ ارائه شده است. نتایج آنالیز بیانگر δ مثبت و غنی شدگی ایزوتوپ‌های ^{18}O و ^{15}N است.

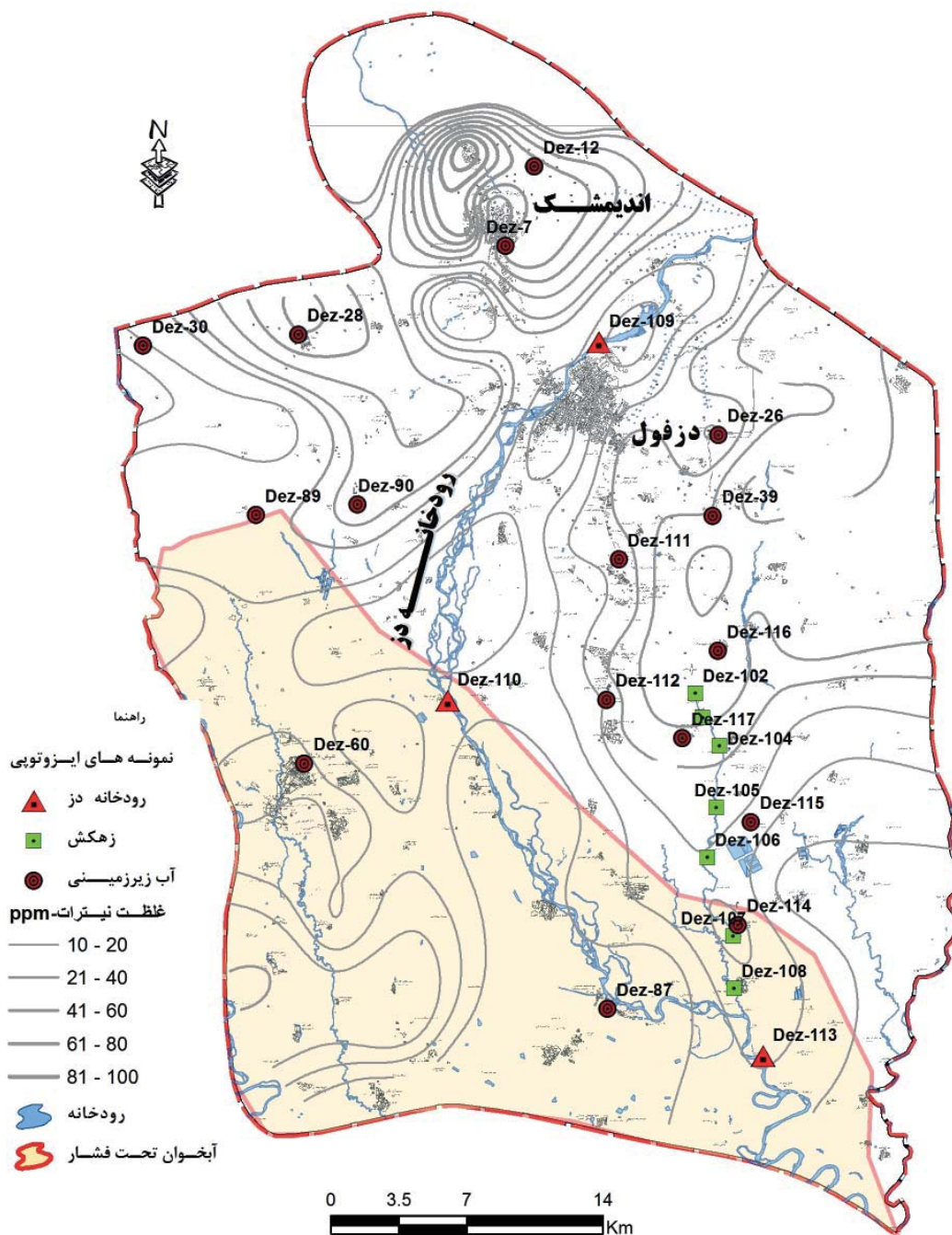
میلی‌گرم در لیتر است که با دور شدن از رودخانه بر غلظت نیترات افزوده می‌شود. نیترات موجود در آب رودخانه در ابتدای ورود به دشت ۵ میلی‌گرم بر لیتر است. در اوسط رودخانه در محدوده دشت نیترات آب رودخانه به ۹ و در خروجی دشت به ۱۳ میلی‌گرم در لیتر می‌رسد. رودخانه دز در بخش قابل توجهی از مسیر خود نقش تغذیه کننده دارد و کم بودن غلظت نیترات در چاه‌های پیرامون رودخانه با نقش تغذیه‌کنندگی آن مرتبط است. نقشه هم ارزش غلظت نیترات روند کاهشی از شمال به جنوب نشان می‌دهد و در نیمه جنوبی دشت غلظت نیترات تا ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر می‌رسد. در قسمت‌های جنوبی دشت نفوذ نیترات از سطح زمین به لایه تحت فشار عملاً امکان‌پذیر نیست و نیترات موجود در این چاه‌ها احتمالاً مربوط به قسمت شمالی دشت است. هم‌چنین در قسمت‌هایی از آبخوان که غلظت نیترات کم است عمق برخورد به آب زیرزمینی کم بوده و زهکش‌های متعدد و بزرگی شکل گرفته است. بخش قابل توجهی از نیترات

جدول ۲. نتایج آنالیز ایزوتوپی ^{15}N و ^{18}O

Sample ID	Normalized $\delta^{15}\text{N}$ vs. At. Air	Normalized $\delta^{18}\text{O}$ vs. VSMOW	NO_3 (ppm)
DEZ-102	9.9	8.2	5.0
DEZ-103	11.7	8.8	28.0
DEZ-104	6.3	3.2	25.0
DEZ-105	7.4	4.8	22.0
DEZ-106	6.8	5.1	19.0
DEZ-107	11.6	8.2	16.0
DEZ-108	10.4	6.8	16.0
DEZ-109	11.4	7.8	5.0
DEZ-110	9.7	7.7	13.0
DEZ-111	9.9	7.0	10.0
DEZ-112	5.2	2.5	23.0
DEZ-113	7.5	6.0	21.0
DEZ-114	6.6	5.9	21.0
DEZ-115	7.1	6.9	18.0
DEZ-116	10.6	8.2	39.0
DEZ-117	5.9	4.1	18.0
DEZ-12	12.8	9.2	65.0
DEZ-26	7.7	4.8	20.0
DEZ-28	6.1	5.9	59.0
DEZ-30	7.1	6.0	14.0
DEZ-39	7.2	7.0	31.0
DEZ-60	12.7	9.3	9.0
DEZ-7	9.7	8.6	63.0
DEZ-87	6.3	4.2	7.0
DEZ-89	12.0	8.5	24.0
DEZ-90	8.5	7.7	33.0

تاثیر فرایند نیترات زدایی قرار گرفته‌اند. آب رودخانه در ابتدای ورود به دشت غنی شدگی $11/4\%$ را برای ^{15}N نشان می‌دهد، در میانه‌های مسیر و در خروجی دشت میزان غنی شدگی به دلیل تبادل با آب زیرزمینی به حدود 9% می‌رسد. در زهکش عجیرب دو نمونه ابتدایی (Dez-102 و Dez-103) به ترتیب $9/9$ و $11/7$ $\%$ غنی شدگی ^{15}N را نشان می‌دهند که ترکیب ایزوتوپی نزدیک به نمونه چاه بالادست (Dez-116) می‌باشد. سه نمونه بعدی میزان غنی شدگی کمتر و نزدیک به چاه‌های کم عمق مجاور نشان

شکل ۶ میزان $\delta^{15}\text{N}$ و $\delta^{18}\text{O}$ را در نقاط نمونه‌برداری ایزوتوپی نشان می‌دهد. با توجه به عمق چاه‌های آب غنی شدگی نسبی ^{15}N و ^{18}O نسبت به عمق در نمونه‌های آب زیرزمینی مشاهده می‌شود (شکل ۷). با توجه به اینکه برداشت از آب زیرزمینی در دشت دزفول- اندیمشک کم است و عمده خروجی آب زیرزمینی از طریق زهکشی توسط رودخانه‌ها و زهکش‌ها صورت می‌گیرد، احتمالا بخش‌های سطحی آبخوان تجدیدشونده‌تر از آب‌های عمقی است و نیترات موجود در آب‌های عمیق بیشتر تحت

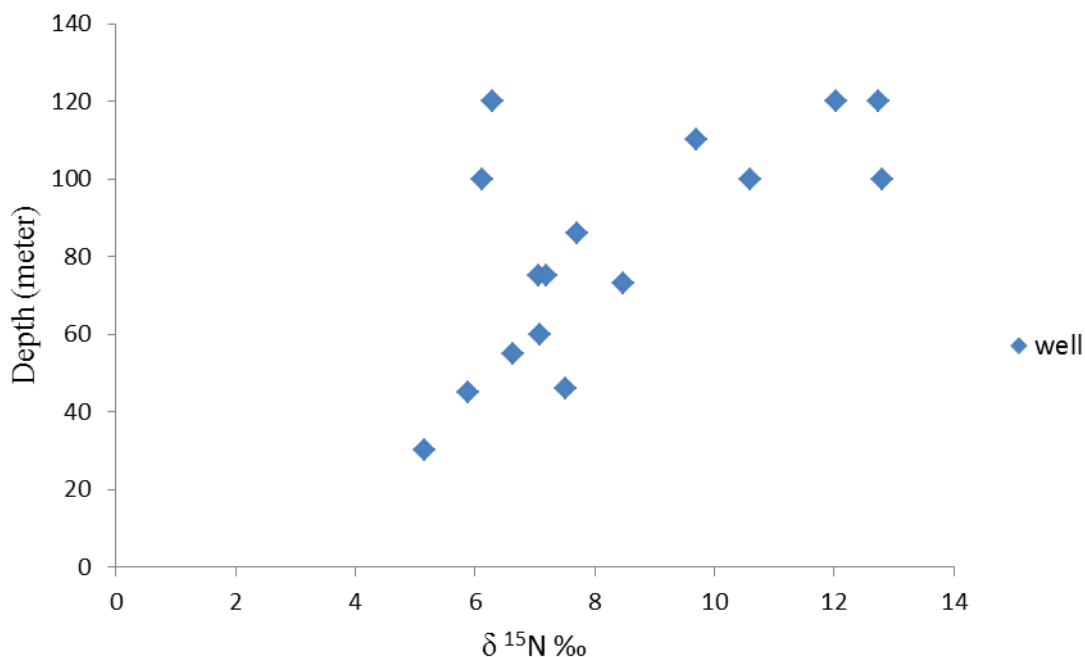


شکل ۶. میزان $\delta^{18}\text{O}$ و $\delta^{15}\text{N}$ نمونه‌های دشت دزفول اندیمشک. مقادیر $\delta^{15}\text{N}$ با رنگ مشکی و مقادیر $\delta^{18}\text{O}$ با رنگ قرمز نوشته شده است.

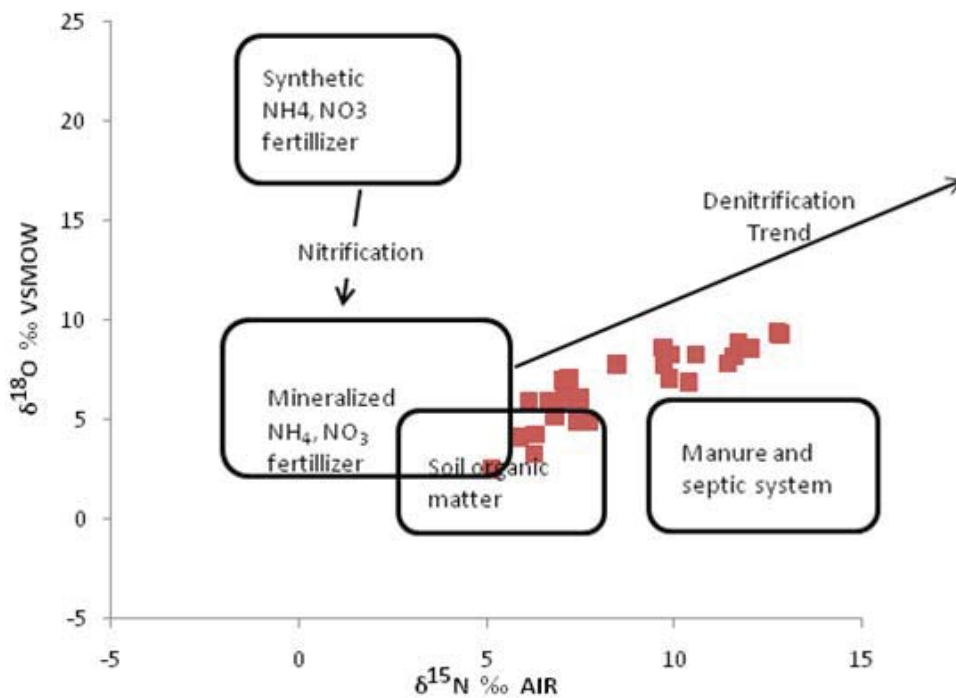
فعالیت‌های بیولوژیکی فقط یکی از اتم‌های اکسیژن از اتمسفر دریافت شده و دو اتم دیگر از آب وارد مولکول نیترات می‌شود که به طور قابل ملاحظه‌ای تھی از ایزوتوپ ^{18}O است. ولی در نیترات حاصل از کودهای شیمیایی که از اکسیژن هوا استفاده می‌کنند، تفکیک ایزوتوپی چندانی صورت نمی‌گیرد. چون اکسیژن مورد استفاده در مولکول نیترات از دو منبع مختلف تامین می‌شود بنابراین دارای ترکیب ایزوتوپی متفاوتی بوده و در تعیین منشا نیترات می‌تواند مورد استفاده قرار بگیرد (شکل ۸). نیترات آب‌های زیرزمینی در منطقه مورد مطالعه از سه منشا عمده کودهای کشاورزی، پساب شهری (چاه‌های جذبی) و مواد آلی خاک ناشی می‌شود. با توجه به شکل ۸ در صورتی که نسبت ایزوتوپی اکسیژن کمتر از ۶ و نسبت ایزوتوپی نیتروژن بین ۴ تا ۸ باشد منشا نیترات به مواد آلی خاک مربوط می‌شود ولی اگر نسبت ایزوتوپی نیتروژن بیشتر از ۱۰ باشد به پساب و فضولات انسانی و حیوانی مربوط می‌شود. در صورتی که نسبت ایزوتوپی نیتروژن کمتر از ۶ باشد منشاء نیترات به کودهای شیمیایی مربوط می‌شود (لازم به ذکر است که طبق نمودار فوق مواد آلی خاک و کودهای شیمیایی مقداری همپوشانی نیز نشان می‌دهند) و اگر نسبت ایزوتوپی نیتروژن و اکسیژن با هم غنی شدگی نشان بدهند و دارای همبستگی نیز باشند، نشان دهنده فرآیند نیترات زدایی طبیعی از آب زیرزمینی توسط باکتری‌ها می‌باشد. در این حالت با توجه به پراکنش نقاط در راستای خط همبستگی و فاصله از محورهای افقی و عمودی می‌توان به منشا اولیه نیترات پی برد. با پیاده کردن نتایج نمونه‌های دشت دزفول - اندیمشک بر روی نمودار (شکل ۸) مشاهده می‌شود که نمونه‌ها در راستای خط نیترات زدایی قرار گرفته اند ولی مقداری جابجایی به سمت پایین

می‌دهند. نمونه‌های Dez-107 و Dez-108 که در قسمت انتهایی زهکش عجیب قرار دارند غنی شدگی حدود ۱۱‰ را برای $\delta^{15}\text{N}$ نشان می‌دهند در حالی که چاه مجاور نمونه Dez-107 غنی شدگی کمتری را نشان می‌دهد. این مسئله احتمالا بدلیل تخلیه فضولات حیوانی در حاشیه زهکش در آن منطقه و تاثیر آن بر میزان غنی شدگی و یا بیانگر فرآیند نیترات زدایی میکروبی است. توزیع ایزوتوپ‌های نیتروژن را که در نیترات آب‌های زیرزمینی مشاهده می‌کنیم، می‌توان بر اساس اصول واکنش‌های تبدیلی نیتروژن تفسیر کرد. ترکیب ایزوتوپی نیتروژن هوا ($\delta^{15}\text{N}_{\text{N}_2}=0\text{‰}$) به عنوان استاندارد مرجع پذیرفته شده است. تفکیک ایزوتوپی در فرآیند تثبیت نیتروژن بسیار جزئی بوده و باعث تھی شدگی ^{15}N در حد ۱ تا ۵ در هزار می‌باشد. کارخانجات کودهای اوره که از نیتروژن اتمسفری استفاده می‌کنند، تفکیک ایزوتوپی چندانی را ایجاد نمی‌کنند. تفکیک ایزوتوپی ^{15}N از طریق زنجیره غذایی به سطح تغذیه ارگانسیم‌ها بستگی دارد. در جلبک‌ها و سایر تولید کننده‌های اولیه که مقادیر ^{15}N پایین است، در مصرف کننده‌های بعدی زنجیره غذایی تا بیش از ۱۰‰ افزایش پیدا می‌کند. واکنش‌های کاتابولیکی اسیدهای آمینه (نیتروژن ارگانیک) در خاک و جانداران، تولید NH_4^+ می‌کند که تقریبا فقیر از ^{15}N است. در عوض فضولات جانداران غنی شدگی نسبتا زیاد ^{15}N را نشان می‌دهند. تبدیل NH_4^+ به نیترات نیز تفکیک ایزوتوپی را بیشتر کرده و باعث تھی شدگی ایزوتوپ ^{15}N تا ۱۰‰ می‌شود (Clark and Fritz, 1997).

ایزوتوپ ^{18}O مربوط به مولکول نیترات (NO_3^-)، به عنوان ابزار کمکی جهت تعیین منشا نیترات مورد استفاده قرار می‌گیرد. بررسی‌های تجربی نشان داده است که در نیترات ناشی از



شکل ۷. مقادیر $\delta^{15}\text{N}$ در مقابل عمق چاه نشان می‌دهد. هر قدر عمق چاه بیشتر می‌شود میزان غنی شدگی نیز افزایش می‌یابد



شکل ۸. ترکیب ایزوتوپی منابع مختلف نیترات و موقعیت نقاط نمونه‌های ایزوتوپی دشت دزفول - اندیمشک را نشان می‌دهد. مقادیر $\delta^{18}\text{O}$ برای نیترات مطابق با $\delta^{18}\text{O}$ آب زیرزمینی محل تغییر می‌کند (Clark and Fritz, 1997)

اختلاف نیترات ناشی از مصرف کودهای شیمیایی با نیترات ناشی از فضولات انسانی شهرها مشاهده می‌شود. برای درک بهتر این موضوع غلظت نیترات در مقابل $\delta^{15}\text{N}$ ترسیم شده است (شکل ۹). برای تفسیر نمودار از دو نمونه شاخص استفاده شده است. نمونه Dez-28 در موقعیتی قرار دارد که رسوبات بسیار دانه‌درشت و لایه خاک عمدتاً از شن و ماسه و قلوه سنگ تشکیل شده و در پیرامون و بالادست چاه بجز کشاورزی کاربری دیگری مشاهده نمی‌شود. ترکیب ایزوتوپی $\delta^{15}\text{N}$ و $\delta^{18}\text{O}$ این نمونه بیانگر این است که منشأ نیترات از کودهای کشاورزی است. از طرفی چاه Dez-60 یکی از چاه‌های شرب شهر شوش است که در لایه تحت فشار آبخوان حفر شده و لایه بالایی در چاه، اسکرین گذاری شده است. لذا آب ورودی به چاه از لایه تحت فشار می‌باشد که بر اساس شواهد هیدروژئولوژیکی با قسمت‌های شمالی دشت (یعنی محدوده نمونه Dez-28) در ارتباط است. چون از میانه‌های دشت به سمت جنوب، لایه پایینی آبخوان حالت تحت فشار دارد لذا نیترات تولید شده در سطح (چه از منشأ کشاورزی و چه از منشأ فضولات انسانی و حیوانی) امکان نفوذ به لایه تحت فشار آبخوان را ندارد لذا می‌توان پذیرفت که نیترات موجود در چاه Dez-60 از مناطق شمالی دشت منشأ می‌گیرد ولی به لحاظ ایزوتوپی از ایزوتوپ‌های سنگین غنی‌تر شده است. این غنی‌شدگی به احتمال زیاد ناشی از فرایند نیترات زدایی توسط باکتری‌ها است زیرا که هم به لحاظ تئوری غنی‌شدگی هم‌زمان ایزوتوپ‌های سنگین اکسیژن و نیتروژن صورت گرفته است و هم غلظت نیترات بسیار کم است که می‌تواند ناشی از کاهش

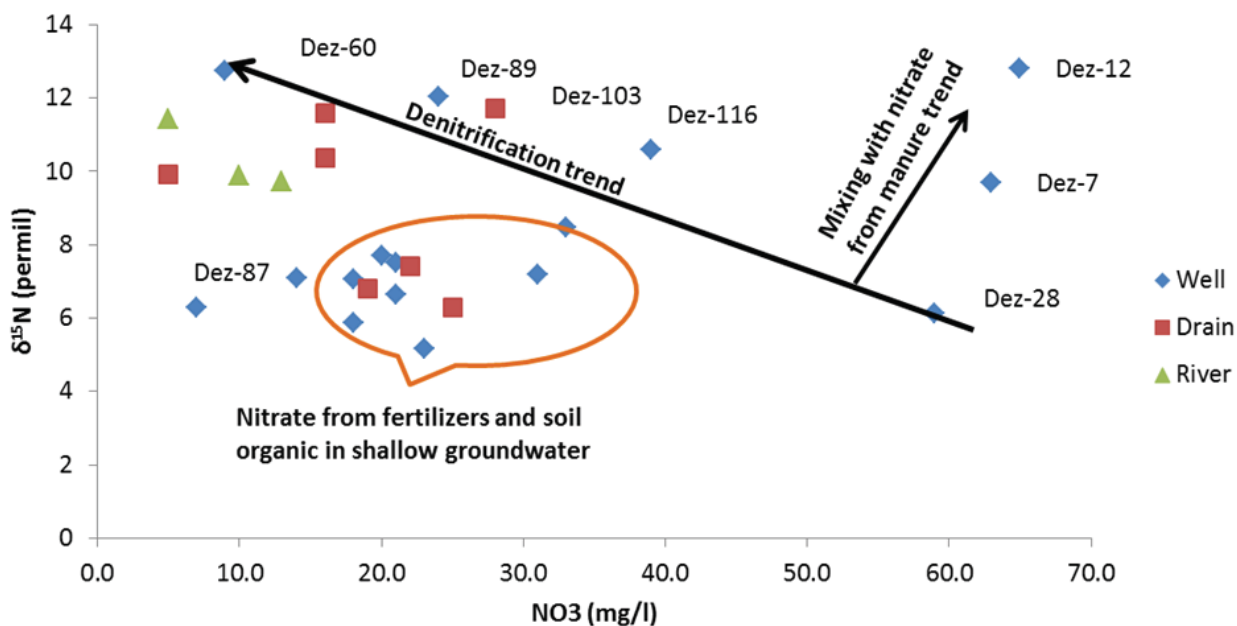
نشان می‌دهد. با توجه به اینکه مقدار $\delta^{18}\text{O}$ مولکول نیترات مطابق با $\delta^{18}\text{O}$ آب زیرزمینی منطقه تغییر می‌کند لذا به نظر می‌رسد مقادیر $\delta^{18}\text{O}$ برای محدوده‌های پیشنهادی منشأهای مختلف نیترات در دشت دزفول - اندیمشک مقداری کمتر از مقادیر نشان داده شده در نمودار باشد. در این صورت می‌توان نتیجه گرفت که منشأ اصلی نیترات آب زیرزمینی در دشت دزفول - اندیمشک کودهای شیمیایی مورد استفاده در کشاورزی هستند که در برخی از نمونه‌ها در اثر نیترات زدایی توسط باکتری‌ها، غنی‌شدگی هم‌زمان ^{18}O و ^{15}N مشاهده می‌شود. هم‌چنین قرار گرفتن برخی از نقاط زیر خط روند نیترات زدایی نشان دهنده اختلاف نیترات ناشی از کودهای شیمیایی را با نیترات ناشی از فضولات انسانی و حیوانی می‌باشد.

بایستی به این نکته توجه شود که اکثر چاه‌های انتخاب شده برای نمونه‌برداری آب زیرزمینی چاه‌های شرب شهرها و روستاها می‌باشد که عمدتاً در محدوده شهر یا روستا واقع شده‌اند. از طرفی تا زمان نمونه‌برداری در تمام شهرها و روستاهای منطقه، سیستم چاه‌های جذبی برای دفع فضولات انسانی مورد استفاده قرار می‌گرفت. پیشتر نیز بیان شد که کاربری غالب کشاورزی که در تمام فصول سال زمین‌ها زیر کشت هستند. با این توضیحات و با توجه به نمودار نسبت‌های ایزوتوپی ^{15}N و ^{18}O می‌توان چنین استنباط کرد که نیترات ناشی از مصرف کودهای شیمیایی به عنوان زمینه در تمام نمونه‌ها وجود دارد که در چاه‌های کم عمق اندکی اختلاف با نیترات ناشی از مواد ارگانیک خاک مشاهده می‌شود. ولی برخی از چاه‌ها بویژه مناطقی که غلظت نیترات بالایی دارند

و در مواردی ۵ متر می‌شود. افزایش شوری خاک و کاهش میزان حاصل‌خیزی از پیامدهای تبخیر از آب زیرزمینی است. بنابراین برای پایین نگه‌داشتن سطح آب زیرزمینی زهکش‌های متعددی در سطح دشت وجود دارد که بزرگترین آنها زهکش عجیرب است. فرض اولیه این بوده است که بخش اعظم نیترات موجود در زهکش عجیرب از آب‌های زیرزمینی ناشی می‌شود. بنابراین برای آزمون این فرض نیز از ایزوتوپ‌های اکسیژن و نیتروژن استفاده شده است. نمونه‌هایی که از زهکش عجیرب برای آنالیز انتخاب شده بودند، از نظر نسبت‌های ایزوتوپی تشابهات زیادی با نمونه‌هایی آب زیرزمینی چاه‌هایی که در مسیر جریان آب زیرزمینی به زهکش برداشت شده‌اند، نشان می‌دهند. قرار گرفتن نمونه‌های برداشت شده از زهکش در راستای خط نیترات زدایی، گویای این مسئله است که نیترات موجود در زهکش ناشی از آب زیرزمینی است. زیرا که فرایند نیترات زدایی در آب‌های سطحی کند بوده و زمان ماندگاری آب در زهکش آنقدر نیست که نیترات زدایی در طول مسیر حرکت آب در زهکش انجام شود. نسبت ایزوتوپی در نمونه‌های برداشت شده از زهکش نیز به عنوان شاهدهی بر این ادعا می‌باشد زیرا که نسبت ایزوتوپی در نمونه آب زهکش، بسته به اینکه آب زیرزمینی وارد شده به زهکش چه مسیری را طی کرده و نیترات زدایی با توجه به منشأ نیترات چقدر انجام شده است، تغییرات نشان می‌دهد. به عنوان مثال نمونه‌های dez102 و dez103 که در ابتدای زهکش برداشت شده‌اند، غنی‌شدگی بیشتری نشان می‌دهند و به احتمال زیاد بیانگر نیترات زدایی در آب زیرزمینی در مسیری نسبتاً طولانی است که در این منطقه، آب زیرزمینی از طریق زهکش به آب سطحی راه پیدا می‌کند.

آن توسط فرایند نیترات‌زدایی باشد. هم‌چنین مطالعات نشان داده است که رابطه معکوس بین غلظت نیترات و مقدار $\delta^{15}\text{N}$ می‌تواند شاهدهی بر نیترات‌زدایی میکروبی باشد (Toda et al., 2002; Choi et al., 2003). بنابراین در نمودار غلظت نیترات در مقابل $\delta^{15}\text{N}$ با ترسیم خطی از نمونه Dez-28 به سمت نمونه Dez-60 روند فرایند نیترات‌زدایی را می‌توان مشخص کرد. نمونه‌هایی که بالای این خط افتاده‌اند اختلاط نیترات ناشی از چاه‌های جذبی شهری و روستایی را با نیترات ناشی از مصرف کودهای شیمیایی نشان می‌دهد. در شکل ۹ نمونه Dez-12، Dez-7، و Dez-116 شاخص‌های خوبی در جهت تایید این مطلب می‌باشند. نقشه هم‌غلظت نیترات نیز نشان می‌دهد در محدوده شهر اندیمشک که نمونه‌های Dez-7 و Dez-12 قرار دارند غلظت نیترات افزایش یافته که می‌تواند در اثر اضافه شدن نیترات ناشی از چاه‌های جذبی به نیترات ناشی از مصرف کودهای شیمیایی باشد. نمونه Dez-116 از چاه شرب شهرک عدالت، نمونه Dez-103 از زهکش عجیرب پایین دست نمونه Dez-116 و نمونه Dez-89 از مجاور دامداری شرکت کشت و صنعت شهید بهشتی برداشت شده است که به نظر می‌رسد تا حدودی اختلاط نیترات را نشان می‌دهند. نمونه‌های چاه‌های کم عمق و برخی از نمونه‌های برداشت شده از زهکش عجیرب با توجه به نتایج تحقیقات پیشین در محدوده نیترات ناشی از کودهای شیمیایی با اختلاط جزئی نیترات مواد ارگانیک خاک قرار می‌گیرند.

با توجه به گسترش شبکه آبیاری در سطح منطقه طرح، عمق آب زیرزمینی در بیش از دو سوم سطح منطقه کمتر از ۱۰ متر است. کاهش عمق سطح آب زیرزمینی و یا به عبارتی نزدیکی سطح آب زیرزمینی به سطح زمین در آب و هوای گرم و خشک خوزستان باعث تبخیر آب زیرزمینی تا عمق حدود ۳



شکل ۹. غلظت نیترات را در مقابل $\delta^{15}\text{N}$ نشان می‌دهد. برای توضیحات بیشتر به متن مراجعه شود.

نتیجه گیری

آبخوان دزفول - اندیمشک در قسمت‌های شمالی از رسوبات دانه درشت تشکیل شده و بتدریج به سمت جنوب دشت رسوبات دانه ریزتر شده و در بخش‌های جنوبی آبخوان تحت فشار شکل گرفته است. لذا نفوذ نترات از منابع مختلف به آب زیرزمینی در بخش‌های شمالی دشت با سهولت بیشتری نسبت به جنوب دشت صورت می‌گیرد. به همین دلیل غلظت نترات در آب زیرزمینی در شمال - شمال غرب دشت (محدوده شهر اندیمشک) بیشتر از سایر قسمت‌های دشت بوده و از حد مجاز شرب مطابق با استاندارد سازمان جهانی بهداشت (۵۰ میلی‌گرم بر لیتر) فراتر رفته است. روند کلی تغییرات غلظت نترات از شمال به سمت جنوب کاهش نشان می‌دهد زیرا که در قسمت‌های جنوبی دشت نفوذ نترات از سطح زمین به لایه تحت فشار عملاً امکان‌پذیر نیست و نترات موجود در این چاه‌ها احتمالاً مربوط به قسمت شمالی دشت است. هم‌چنین در قسمت‌هایی از آبخوان که غلظت نترات کم است عمق برخورد به آب زیرزمینی کم بوده و زهکش‌های متعدد و بزرگی شکل گرفته است. بخش قابل توجهی از نترات موجود در آب زیرزمینی در این قسمت‌ها از طریق زهکش‌ها تخلیه می‌شود. غلظت نترات در آب رودخانه دز در ابتدای ورود به دشت حدود ۵ میلی‌گرم بر لیتر است که در طول مسیر بویژه بعد از ورود آب زهکش‌ها تا ۱۳ میلی‌گرم بر لیتر در خروجی دشت تغییر می‌کند. کم بودن غلظت نترات در رودخانه باعث شده است که چاه‌های نزدیک به رودخانه نترات کمتری داشته باشند و تا حدودی محدوده‌هایی از آبخوان که تحت تاثیر تغذیه از رودخانه قرار گرفته‌اند از روی نقشه هم غلظت نترات قابل تشخیص است. در نیمه جنوبی دشت به دلیل بالا بودن سطح آب زیرزمینی زهکش‌های متعددی شکل گرفته است که مقدار قابل توجهی نترات از آب زیرزمینی به رودخانه دز منتقل می‌کنند. مقادیر $\delta^{15}\text{N}$ و $\delta^{18}\text{O}$ در تمام نمونه‌ها مثبت است که نشان‌دهنده غنی‌شدگی نسبت استاندارد مرجع می‌باشد. مقدار $\delta^{15}\text{N}$ با افزایش عمق آب زیرزمینی بیشتر می‌شود. آب‌های کم عمق تجدید شونده‌تر از آب‌های عمیق هستند، لذا نترات زدایی در آب‌های عمیق بیشتر بوده و باعث غنی‌شدگی بیشتر ^{15}N می‌شود. نمودار $\delta^{15}\text{N}$ در مقابل $\delta^{18}\text{O}$ نشان می‌دهد که منشاء غالب نترات در آب زیرزمینی دشت دزفول - اندیمشک مصرف کودهای شیمیایی در کشاورزی است. غنی‌شدگی هم‌زمان ^{15}N و ^{18}O در برخی از نمونه‌ها بیانگر فرایند نترات زدایی توسط باکتری‌ها است. هم‌چنین قرار گرفتن برخی از نمونه‌ها در زیر خط روند نترات زدایی، نشان از اختلاط نترات ناشی از فضولات انسانی و حیوانی با نترات ناشی از کودهای شیمیایی است. نمودار غلظت نترات در مقابل $\delta^{15}\text{N}$ اختلاط نترات از منابع مختلف را به نحو بهتری نشان می‌دهد. چاه‌هایی که در محدوده‌ها شهرها قرار دارند اختلاط نترات ناشی از چاه‌های جذبی و کودهای شیمیایی را نشان می‌دهند. منشاء نترات در چاه‌های کم عمق از کودهای شیمیایی کشاورزی و نترات حاصل از مواد ارگانیک خاک است.

نسبت‌های ایزوتوپی نمونه‌های زهکش عجیب تشابهات زیادی با نمونه‌هایی آب زیرزمینی چاه‌هایی که در مسیر جریان آب زیرزمینی به زهکش برداشت شده‌اند، نشان می‌دهند. قرار گرفتن نمونه‌های برداشت شده از زهکش در راستای خط نترات زدایی، گویای این مسئله است که نترات موجود در زهکش ناشی از آب زیرزمینی است. زیرا که فرایند نترات زدایی در آب‌های سطحی کند بوده و زمان ماندگاری آب در زهکش آنقدر نیست که نترات زدایی در طول مسیر حرکت آب در زهکش انجام شود.

منابع

- Amberger, A. and Schmidt, H.L., 1987. Natürliche isotopegehalte von nitrate als indikatoren für dessen herkunft. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51, 2699-2705.
- Bigeleisen, J., 1965. Chemistry of isotopes. *Science*, 147, 3657, 463-471
- Böttcher, J., Strebel, O., Voerkelius, S. and Schmidt, H.L., 1990. Using isotope fractionation of nitrate-nitrogen and nitrate-oxygen for evaluation of microbial denitrification in a sandy aquifer. *Journal of Hydrology*, 114, 413-424.
- Bryan, B.A., Shearer, G., Skeeters, J.L. and Kohl, D.H., 1983. Variable expression of the nitrogen isotope effect associated with denitrification of nitrate. *Journal of Biological Chemistry*, 258, 8613-8617.
- Campbell, D.H., Kendall, C., Chang, C.C.Y., Silva, S.R. and Tonnessen, K.A., 2002. Pathways for nitrate release from an alpine watershed: Determination using $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$. *Water Resources Research*, 38, 1052.
- Chang, C.C.Y., Kendall, C., Silva, S.R., Battaglin, W.A. and Campbell, D.H., 2003. Nitrate stable isotopes: tools for determining nitrate sources among different land uses in the Mississippi River Basin. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 59, 1874-1885.
- Choi, W.J., Han, G. H., Lee, S.M., Lee, G.T., Yoon, K.S., Choi, S.M. and Ro, H.M., 2007. Impact of land-use types on nitrate concentration and $\delta^{15}\text{N}$ in unconfined groundwater in rural areas of Korea. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 120, 259-268
- Choi, W.J., Lee, S.M. and Ro, H.M., 2003. Evaluation of contamination sources of groundwater NO_3^- using nitrogen isotope data: a review. *Geosciences Journal*, 7, 81-87.
- Clark, I. and Fritz, P., 1997. *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. CRC
- Feast, N.A., Hiscock, K.M., Dennis, P.F. and Andrews,

- J.N., 1998. Nitrogen isotope hydrochemistry and denitrification within the Chalk aquifer system of north Norfolk, UK. *Journal of Hydrology*, 211, 233–252.
- Flipse, Jr., W.J., Bonner, F.T., 1985. Nitrogen-isotope ratios of nitrate in ground water under fertilized fields, Long Island, New York. *Ground Water*, 23, 59–67.
 - Goulding, K., 2000. Nitrate leaching from arable and horticultural land. *Soil Use and Management*, 16, 145–151.
 - Gray, N. F., 2008. *Drinking Water Quality*. Cambridge University Press, Second Edition.
 - Iqbal, M.Z., Krothe, N.C. and Spalding, R.F., 1997. Nitrogen isotope indicators of seasonal source variability to groundwater. *Environmental Geology*, 32, 210–218.
 - Jin, Z., Chen, Y., Wang, F. and Ogura, N., 2004. Detection of nitrate sources in urban groundwater by isotopic and chemical indicators, Hangzhou City, China. *Environmental Geology*, 45, 1017-1024.
 - Kaplan, N. and Magaritz, M., 1986. A nitrogen-isotope study of the sources of nitrate contamination in groundwater of the Pleistocene coastal plain aquifer, Israel. *Water Resources Research*, 20, 131–155.
 - Keeney, D., 1986. Nitrate in ground water: Agricultural contribution and control. *Proceedings of the Agricultural Impacts on Ground Water Conference*. August
 - Kellman, L.M. and Hillaire-Marcel, C., 2003. Evaluation of nitrogen isotopes as indicators of nitrate contamination sources in an agricultural watershed. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 95, 87–102.
 - Kendall, C. 1998. Tracing nitrogen sources and cycling in catchment in Isotope tracers in catchment hydrology. Edited by C. Kendall and J.J. McDonnell. Elsevier, Amsterdam, the Netherlands, 534–569
 - Komor, S.C. and Anderson Jr., H.W., 1993. Nitrogen isotope as indicator of nitrate sources in Minnesota sandplain aquifers. *Ground Water*, 31, 260–270.
 - Kreitler, C.W., 1979. Nitrogen-isotope ratio studies of soils and groundwater nitrate from alluvial fan aquifers in Texas. *Journal of Hydrology*, 42, 147–170.
 - Majumdar, D. and Gupta, N., 2000. Nitrate pollution of ground water and associated human health disorders. *Indian Journal of Environmental Health*, 42, 28-39.
 - Mariotti, A., Germon, J.C., Hubert, P., Kaiser, P., Letolle, R., Tardieux, A. and Tardieux, P., 1981. Experimental determination of nitrogen kinetic isotope fractionation: some principles; illustration for the denitrification and nitrification processes. *Plant Soil*, 62, 423–430.
 - Pawar, N.J. and Shaikh, I.J., 1995. Nitrate pollution of groundwater from basaltic aquifers, Deccan Trap Hydrologic Province. *Indian Environmental Geology*, 25, 197–204
 - Stuart, M.E., Goody, D.C., Bloomfield, J.P. and Williams, A.T., 2011. A review of the impact of climate change on future nitrate concentrations in groundwater of the UK. *Science of the Total Environment*, 409, 2859-2873.
 - Toda, H., Mochizuki, Y., Kawanishi, T. and Kawashima, H., 2002. Denitrification in shallow groundwater in a coastal agricultural area in Japan. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 63, 167-173.
 - Wells, E.R. and Krothe, N.C., 1989. Seasonal fluctuation in $\delta^{15}\text{N}$ of groundwater nitrate in a mantled karst aquifer due to macropore transport of fertilizer-derived nitrate. *Journal of Hydrology*, 112, 191–201.