

ارزیابی غلظت‌های کربن معدنی و آلی محلول و ترکیب ایزوتوپی آنها در منابع آب حوضه آبریز کارده (شمال شهر مشهد)

حسین محمدزاده^۱ زهرا شیرنژاد^۲

(دریافت ۹۲/۱۱/۳) پذیرش ۹۳/۵/۳۱

چکیده

در این مقاله، تغییرات غلظت کربن معدنی و آلی محلول و ترکیب ایزوتوپی آنها در منابع آبی مختلف سطحی و زیرزمینی موجود در حوضه آبریز کارده، با مساحت حدود ۵۴۷ کیلومتر مربع، واقع در شمال شهر مشهد، مورد ارزیابی قرار گرفت. برای بررسی منشأ کربن محلول، از منابع آب سطحی و زیرزمینی مثل رودخانه، دریاچه سد، چشمه، چاه و قنات و از اعماق ۱، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ متری آب دریاچه سد کارده، در نقطه خروجی سد، در خرداد ماه ۱۳۹۰ نمونه‌برداری شد. پارامترهای صحرائی، در طی نمونه‌برداری در صحرا اندازه‌گیری شد. کلیه اندازه‌گیری‌ها در آزمایشگاه ایزوتوپی دانشگاه اتاوا انجام شد. غلظت کربن معدنی و آلی محلول و ترکیب ایزوتوپی آنها به ترتیب توسط دستگاه‌های TCA و CF-IRMS اندازه‌گیری شد. بر اساس نتایج به‌دست آمده، میانگین مقدار کربن معدنی محلول در آب‌های سطحی و زیرزمینی حوضه آبریز کارده به ترتیب برابر ۵۴/۱ و ۶۶/۸ میلی‌گرم در لیتر، میانگین مقدار کربن آلی محلول به ترتیب ۲/۲ و ۰/۴۵ میلی‌گرم در لیتر، میانگین مقدار $\delta^{13}\text{C-DIC}$ در آب‌های سطحی و زیرزمینی به ترتیب برابر -7% و -11% و میانگین مقدار $\delta^{13}\text{C-DOC}$ به ترتیب $-31/6\%$ و $-29/5\%$ بود. به‌طور کلی، غلظت کربن معدنی و آلی محلول و ترکیب ایزوتوپی آنها، در منابع آبی مختلف سطحی و زیرزمینی متفاوت است و منشأ عمده کربن محلول موجود در منابع آبی حوضه آبریز کارده، از لیتولوژی (سنگ‌های کربناته آهکی و دولومیتی) و تا حدودی از پوشش گیاهی (گیاهان C_3) منطقه است.

واژه‌های کلیدی: کربن معدنی محلول، کربن آلی محلول، ایزوتوپ پایدار کربن ۱۳، حوضه آبریز کارده

Evaluation of Dissolved Inorganic and Organic Carbon Concentrations (DIC, DOC) and Their Isotopic Compositions ($\delta^{13}\text{C-DOC}$, $\delta^{13}\text{C-DIC}$) in Water Resources of the Karde Catchment (North of Mashhad)

H. Mohammadzadeh¹

Z. Shirnezhad²

(Received Jan. 23, 2014)

Accepted Aug. 22, 2014)

Abstract

In this paper, the variations of dissolved inorganic and organic carbon (DIC, DOC) concentrations and their isotopic compositions ($\delta^{13}\text{C-DIC}$, $\delta^{13}\text{C-DOC}$) were evaluated in both surface and ground water resources in the Karde catchment area (with an area of about 547 Km^2 , located in the North of Mashhad). To identify the sources of the dissolved carbon (DIC and DOC), samples were collected in June 2011 from surface and ground water resources (river, dam's lake, springs, wells, and Qanat) and from depths of 1, 5, 10, 15, and 20 meters of Karde dam lake at a point located near the dam outlet. Field parameters (T, EC, and TDS) were measured during sampling. All measurements were performed in the G.G. Hatch Stable Isotope Laboratory at the University of Ottawa, Canada. The concentrations and isotopic compositions of DIC and DOC were determined using TCA and CF-IRMS instruments, respectively. Based on the results obtained, the average values of DIC are 54.1 mg/l and 66.8 mg/l in the surface and ground water resources in the Karde catchment area, respectively; the average values of DOC are 2.2 mg/l and 0.45 mg/l; the average values of $\delta^{13}\text{C-DIC}$ are -7% and -11% ; and the average

1. Assoc. Prof., Groundwater Research Center (GRC), Faculty of Sciences, Ferdowsi University of Mashhad, Iran (Corresponding Author) (+98 511) 9797275 mohammadzadeh@um.ac.ir

2. MSc Student of Hydrogeology, Groundwater Research Center (GRC), Faculty of Sciences, Ferdowsi University of Mashhad, Iran

۱- دانشیار، مرکز تحقیقات آب‌های زیرزمینی (متأب)، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، ایران (نویسنده مسئول) ۹۷۹۷۲۷۵ (۰۵۱۱) mohammadzadeh@um.ac.ir

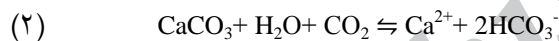
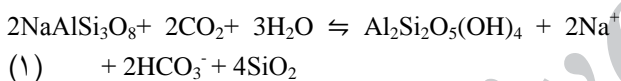
۲- دانشجوی کارشناسی ارشد هیدروژئولوژی، مرکز تحقیقات آب‌های زیرزمینی (متأب)، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، ایران

values of $\delta^{13}\text{C-DIC}$ are -31.6‰ and -29.5‰ , respectively. In general, the concentrations of DIC, DOC, and their isotopic compositions ($\delta^{13}\text{C-DIC}$, $\delta^{13}\text{C-DIC}$) are different in the various water resources (surface and ground water) in the catchment and the major source of dissolved carbon in the catchment area is believed to be due to the lithology (limestone and dolomite carbonate rocks) and partly due to the vegetation (plants C3) in the region.

Keywords: Dissolved Inorganic Carbon, Dissolved Organic Carbon, Stable ^{13}C Isotope, Karde Catchment.

می‌توانند بر مقادیر DIC و DOC و ترکیب ایزوتوپی آنها اثر بگذارند؛ از جمله می‌توان به عوامل فیزیکی و پارامترهای محیطی مثل pH و دما، واکنش‌های شیمیایی یعنی واکنش‌های اسید و باز و واکنش‌های اکسیداسیون و احیا و همچنین فعالیت میکروارگانیسم‌ها یعنی شکسته شدن پیوندهای ضعیف‌تر ایزوتوپ‌های سبک توسط باکتری‌ها اشاره کرد.

مقدار انحلال CO_2 در آب به وضعیت محیط تغذیه از نظر دما، pH آب و فشار جزئی CO_2 خاک (P_{CO_2}) بستگی دارد. در طی فرایند هوازدگی کانی‌ها، به دلیل تبدیل CO_2 به بیکربنات، میزان P_{CO_2} آب کاهش و تفاوت بین مقدار CO_2 در فاز گاز ($\text{CO}_2(\text{g})$) و در فاز مایع ($\text{CO}_2(\text{aq})$) افزایش می‌یابد. این امر میزان انتشار CO_2 به داخل مایع را افزایش می‌دهد. به عنوان نمونه با هوازدگی آلپیت (رابطه ۱) و سنگ آهک (رابطه ۲) CO_2 مصرف می‌شود و باعث غنی‌تر شدن DIC آب می‌شود [۱]

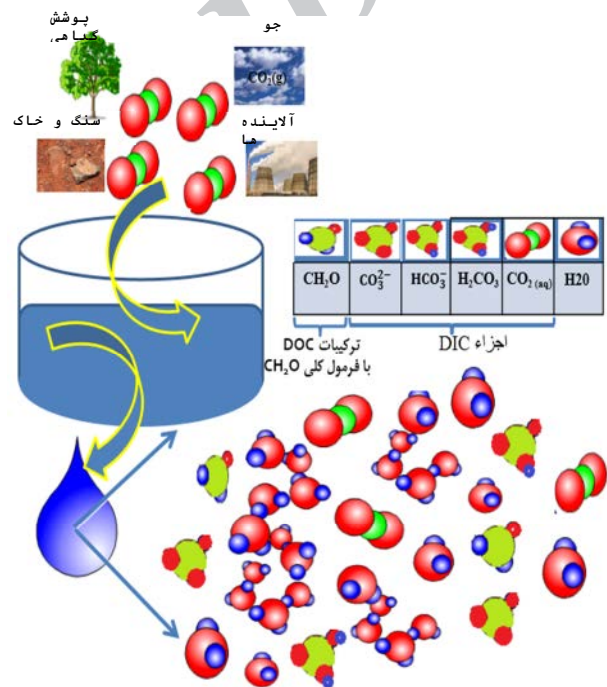


مقادیر $\delta^{13}\text{C-DIC}$ در آب‌های زیرزمینی نیز به دلیل واکنش‌های هوازدگی در خاک یا آبخوان بالا است که به دو عامل بستگی دارد: اول باز یا بسته بودن سیستم؛ سیستم باز و بسته می‌تواند به ترتیب گویای شرایط منطقه غیراشباع و منطقه اشباع باشد و دوم نوع مواد سفره که می‌تواند سیلیکاته یا کربناته باشد. به طوری که در نواحی که سنگ بستر کربناته است، با انحلال کلسیت یا دولومیت، مقدار $\delta^{13}\text{C-DIC}$ افزایش می‌یابد.

پدیده اکسیداسیون در آب‌های نافذ و به خصوص در منطقه نفوذ، مهم است. اکسیداسیون می‌تواند بر سولفیدهای فلزی، اکسیدهای فلزی کم‌اکسیژن (اکسید فرو) و مواد آلی تأثیر بگذارد و باعث ایجاد سولفات، لیمونیت و CO_2 در آب زیرزمینی شود [۲]. ترکیب ایزوتوپی کل کربن محلول ($\delta^{13}\text{C-TDC}$) علاوه بر اکسیداسیون مواد آلی، ممکن است تحت کنترل مواد حاصل از انحلال سنگ‌های کربناته نیز باشد. مثلاً رودخانه‌هایی که حوضه‌های آبریز فقیر از سنگ‌های آهکی را زهکشی می‌کنند، دارای $\delta^{13}\text{C-DIC}$ در حدود

۱- مقدمه

کل کربن محلول در آب^۱ معمولاً به دو صورت کربن معدنی محلول^۲ و کربن آلی محلول^۳ دیده می‌شود که از مهم‌ترین مخازن کربن در بیشتر سیستم‌های آبی هستند. DIC شامل CO_2 محلول در آب، اسیدکربنیک، بیکربنات و کربنات است که منشأ آنها می‌تواند از جو، گیاه، سنگ و خاک و یا آلاینده‌ها باشد (شکل ۱).



شکل ۱- طرح شماتیکی از نمایش اجزای DIC و ترکیب DOC در منابع آب

به طور کلی با نفوذ بخشی از ریزش‌های جوی در خاک و سنگ‌ها، DIC ناشی از انحلال CO_2 و هوازدگی مواد سیلیکاته و کربناته و DOC ناشی از انحلال مواد آلی ناپایدار موجود در خاک، وارد منابع آب‌های سطحی و زیرزمینی می‌شوند. عوامل مختلفی

¹ Total Dissolved Carbon (TDC)

² Dissolved Inorganic Carbon (DIC)

³ Dissolved Organic Carbon (DOC)

۲۰٪ - بوده در حالی که زهکش‌های سرزمین‌های حاوی کربنات‌ها، دارای $\delta^{13}\text{C}$ در حدود ۱۱٪ - تا ۱۰٪ - هستند [۳]. در شرایط خنک، مواد آلی کمتری اکسید می‌شوند و مقدار $\delta^{13}\text{C}$ آب رودخانه‌ها مشارکت بیشتر کربنات‌های محلول را نشان می‌دهد. متوسط جهانی ترکیب ایزوتوپی TDC در حدود ۹٪ - تا ۶٪ - است [۴ و ۵]. غلظت DIC و ترکیب ایزوتوپی آن ($\delta^{13}\text{C}$ -DIC)، در منابع آب در طول شبانه روز نیز تغییر می‌کند. مثلاً در رودخانه‌ای در شهر موتانا واقع در ایالت متحده آمریکا، غلظت DIC در طول شب نسبت به روز، دارای مقادیر بیشتری است و تغییرات $\delta^{13}\text{C}$ -DIC برخلاف DIC است که مربوط به فرایند فتوسنتز و مصرف DIC در طول روز و آزادسازی CO_2 در هنگام تنفس در طول شب است [۶].

مقادیر DIC و ترکیب ایزوتوپی آن (^{13}C -DIC)، اطلاعات ارزشمندی در مورد ارتباط شیمیایی آب و سنگ و میزان رسوب و انحلال به دست می‌دهد و ایزوتوپ پایدار ^{13}C -DIC در مطالعه چرخه کربن موجود در آب و همچنین برای تفسیر در اکوسیستم‌های آبی نیز به کار برده می‌شود. DOC نیز نقش مهمی را در سیستم‌های آب شیرین برای تحرک فلزات سنگین سمی و دیگر آلاینده‌ها دارد، همچنین ممکن است به تنهایی آلاینده آب‌های زیرزمینی باشد [۷]. ردیابی منابع و تبدیلات زیستی DOC در آب‌های زیرزمینی و همچنین درک فرایندهای میکربی و واکنش‌های شیمیایی تأثیرگذار بر DOC در آب‌های سطحی و زیرزمینی، به کمک آنالیز ایزوتوپی اجزای DOC صورت می‌گیرد [۸]. با توجه به اهمیت DOC و DIC در منابع آب و استفاده از روش‌های ایزوتوپی برای بررسی آنها، مطالعات بسیار زیادی در جهان صورت گرفته است. به عنوان نمونه، بارث و همکاران در سال ۲۰۰۳، در پژوهش‌های خود با توجه به چرخه کربن، عوامل تأثیرگذار بر کیفیت آب رودخانه لاگان ایرلند و حوضه آبریز آن را ارزیابی کردند. این ارزیابی با استفاده از پارامترهای شیمیایی از جمله عناصر اصلی، pH، دما و مقدار $\delta^{13}\text{C}$ -DIC انجام شده است [۹].

گرس من در سال ۲۰۰۲، با استفاده از نسبت ایزوتوپ‌های پایدار کربن $\frac{C_{13}}{C_{12}}$ ، به شناسایی فرایندهای میکربی پرداخت و با توجه به اینکه تعداد زیادی از واکنش‌های میکربی، بر نسبت $\frac{C_{13}}{C_{12}}$ گونه‌های آلی محلول یعنی متان، استات، اتان و غیره و همچنین گونه‌های معدنی محلول مثل بی‌کربنات در آب‌های زیرزمینی تأثیر می‌گذارند، روش‌های استفاده از ایزوتوپ‌های پایدار کربن را برای شناسایی فعالیت‌های میکربی در آبخوان، به بحث گذاشته است [۱۰].

در این پژوهش تغییرات غلظت DIC و DOC و ترکیب

ایزوتوپی آنها (^{13}C -DOC و ^{13}C -DIC) بررسی شد. این بررسی در منابع آبی مختلف سطحی و زیرزمینی و با توجه به عوامل مؤثر بر روی مقادیر DIC و DOC در حوضه کارده انجام شد. در واقع با استفاده از غلظت‌های DIC و DOC و ترکیب ایزوتوپی آنها در نمونه‌های آب، منشأ کربن محلول موجود در منابع آبی مطالعه شد.

۲- موقعیت جغرافیایی، زمین‌شناسی و خاک و پوشش گیاهی منطقه مورد مطالعه

حوضه آبریز کارده در شرق زون هزار مسجد - کپه داغ واقع است و یکی از زیرحوضه‌های حوضه آبریز کشف رود در استان خراسان رضوی است (شکل ۲). این حوضه در مختصات جغرافیایی $36^{\circ} 58'$ و $36^{\circ} 40'$ طول شرقی و $59^{\circ} 45'$ تا $59^{\circ} 26'$ عرض شمالی قرار دارد و مساحت آن حدود ۵۴۷ کیلومتر مربع و جزء نواحی کوهستانی شمال شهر مشهد است. حداکثر ارتفاع حوضه آبریز رودخانه کارده، ۲۹۳۰ متر و حداقل ارتفاع آن ۱۳۰۰ متر و متوسط ارتفاع حوضه ۲۰۸۰ متر است. رودخانه کارده زهکش اصلی این حوضه را تشکیل می‌دهد که از شمال به جنوب جریان دارد. آب این رودخانه با احداث سد کارده، در پشت سد ذخیره می‌شود و آب سد از طریق خط لوله‌ای به طول ۴۷ کیلومتر، به طور مستقیم از سد به تصفیه‌خانه شماره ۱ مشهد (آب و برق) منتقل می‌شود. هرچند که آب سد به دلیل مصرف شرب حفاظت می‌شود، ولی برای جلوگیری از آلودگی آب پشت سد، باید به مطالعات بیشتری، از جمله بررسی منشأ کربن محلول (DIC و DOC) توجه شود.

با توجه به نقشه زمین‌شناسی منطقه که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، قسمت شمالی توسط واحدهای آهکی و آهکی دولومیتی سازند مزدوران، قسمت میانی، از ماسه سنگ‌های دانه ریز شوربجه که دارای میان‌لایه‌هایی از رسوبات تبخیری از جمله ژپس است و قسمت پایینی حوضه، از آهک‌های مربوط به واحدهای مزدوران و چمن بید و رسوبات قاره‌ای متعلق به نئوژن تشکیل شده است. به طور کلی حوضه آبریز کارده بیشتر از واحدهای آهکی و آهکی دولومیتی سازند مزدوران پوشیده شده است. بیش از ۷۶/۵ درصد از مساحت منطقه را سازندهای آهکی مزدوران و چمن بید می‌پوشاند (شکل ۳).

سیمای عمومی پوشش گیاهی این حوضه به شکل بوت‌هزار است و رویشگاه درختی درخور توجهی ندارد. پوشش گیاهی این حوضه، تحت تأثیر شرایط اقلیم، زمین‌شناسی و خاک قرار گرفته است و تیپ‌های مختلفی را ایجاد کرده است و همچنین با دخالت‌های بی‌رویه اکوسیستم و چرای مفرط، دچار تغییرات و دگرگونی‌های زیادی شده است. پوشش گیاهی حوضه آبریز کارده به ۵ دسته

منتقل شد. کلیه نمونه‌ها تا زمان اندازه‌گیری در یخچال نگهداری شد. با توجه به زمین‌شناسی منطقه و توزیع منابع آب زیرزمینی در واحدهای کربناته و غیرکربناته، منابع آب زیرزمینی به دو دسته منابع آب کارستی (Sp5, Sp2, Sp1, Dw1, Dw2) و Q1 و منابع آب غیرکارستی (Sp4 و Sw2) تقسیم شده و همراه با منابع آب سطحی یعنی رودخانه و دریاچه سد کارده، بررسی شد (شکل ۲).

از آنجایی که اندازه‌گیری ایزوتوپ‌های پایدار در داخل کشور مقدور نیست، نمونه‌های آب پس از جمع‌آوری در جای خنک نگهداری و با هواپیما به آزمایشگاه ایزوتوپی دانشگاه اتاوا منتقل شد و در آنجا برای تعیین مقادیر کمی DIC و DOC از TCA^2 که به آنالیزور TIC^3-TOC^4 نیز معروف است و برای اندازه‌گیری مقادیر ایزوتوپی کربن ($\delta^{13}C$) از طیف‌سنج جرمی نسبت ایزوتوپی - جریان پیوسته⁵ مدل دلتا پلاس⁶ ساخت آلمان استفاده شد.

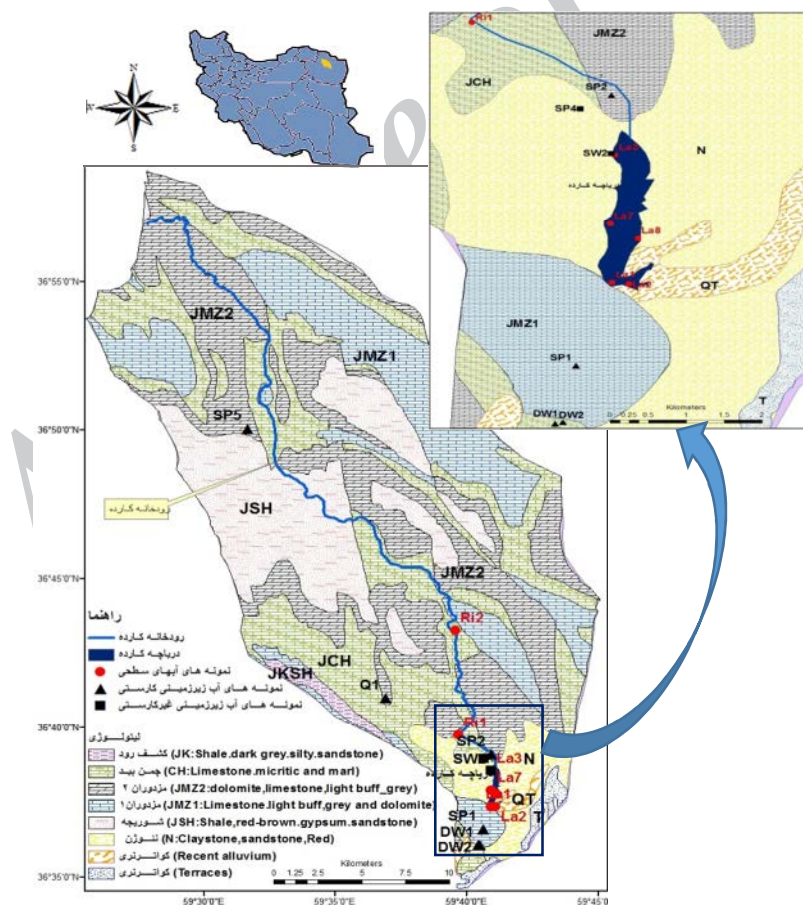
² Total Inorganic/Organic Carbon Analyzer
³ Total Inorganic Carbon
⁴ Total Organic Carbon
⁵ Continuous-Flow Isotope Ratio Mass Spectrometry (CF-IRMS)
⁶ Delta Plus XP Thermo Finnigan

تقسیم می‌شوند: مراتع که شامل ۸۵/۰۲ درصد پوشش منطقه است، زراعت آبی که ۲/۲ درصد از منطقه را در بر می‌گیرد، زراعت دیم که در ۶/۵ درصد از منطقه گسترده شده است، باغ‌ها که ۵/۰۵ درصد را می‌پوشانند و دریاچه که ۰/۳ درصد منطقه را به خود اختصاص داده است [۱۱].

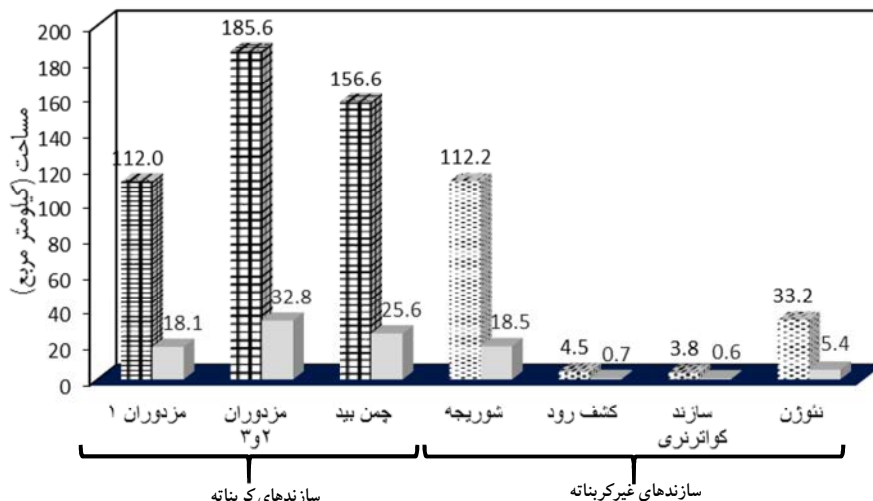
۳- مواد و روش‌ها

برای اندازه‌گیری غلظت DIC و DOC و ترکیب ایزوتوپی آنها، تعداد ۲۰ نمونه آب برداشت شد. از ۱۵ منبع آب زیرزمینی و سطحی شامل رودخانه، دریاچه سد، چشمه، چاه و قنات و تعداد ۵ نمونه آب در یک پروفیل عمقی از دریاچه سد کارده، از اعماق ۱، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ متری، در خروجی سد، در خرداد ماه سال ۱۳۹۰ نمونه‌گیری شد. پارامترهای صحرائی از جمله دما، هدایت الکتریکی، TDS توسط دستگاه اوریون ۱۱۵^۱ در صحرا اندازه‌گیری شد. نمونه‌های آب در ظروف ۴۰ سی‌سی شیشه‌ای رنگی، مخصوص اندازه‌گیری کربن محلول، جمع‌آوری و به سرعت به آزمایشگاه

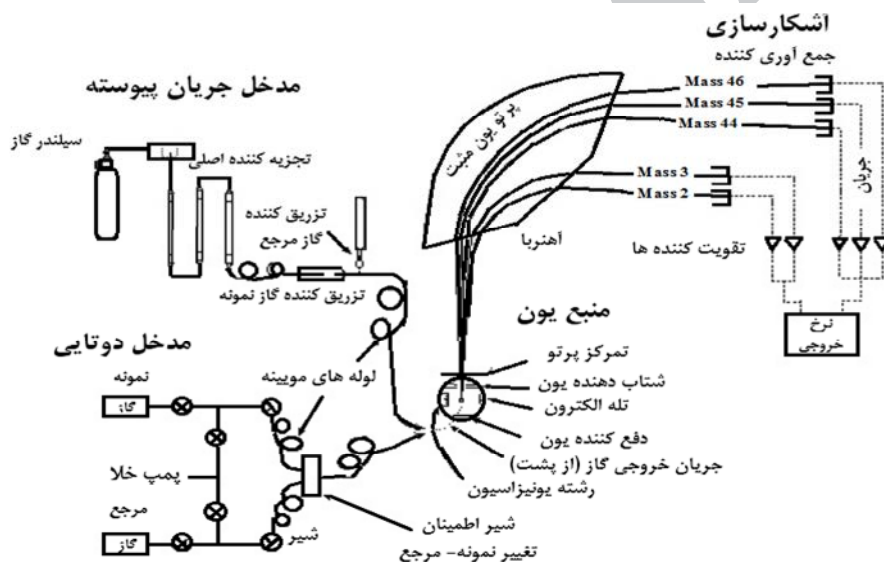
¹ ORION 115



شکل ۲- موقعیت جغرافیایی و نقشه زمین‌شناسی حوضه آبریز کارده و موقعیت نقاط نمونه‌برداری در منابع آبی مختلف (سطحی و زیرزمینی)



شکل ۳- مساحت سازندهای کربناته و غیرکربناته در حوضه آبریز کارده (درصد هریک از سازندها به صورت ستونی مجزا در کنار مساحت سازندها نشان داده شده است)؛ تغییر یافته از مرجع [۱۲]



شکل ۴- نمایی از طیف‌سنج جرمی نسبت ایزوتوپی و ورود گاز کربنیک نمونه همراه با نمونه استاندارد به داخل دستگاه اسپکترومتر جرمی؛ تغییر یافته از مرجع [۱۳]

همزمان به وسیله جمع‌آوری‌کننده فارادی^۱ جمع‌آوری می‌شود و ایزوتوپ‌ومرهای آن در جرم ۴۴، ۴۵ و ۴۶ شماره می‌شود و به‌عنوان مقدار عددی ایزوتوپی به نمایش در می‌آیند (شکل ۴). در تمام سیستم‌های جریان پیوسته ایزوتوپیک، لازم است قبل از آن که هر گونه اندازه‌گیری انجام شود، از خطی بودن طیف‌سنج جرمی آگاهی حاصل شود. بر خلاف آنالیز دو درجه‌ای که در آن گازهای استاندارد و نمونه می‌توانند در فشار یکسانی با شدت 44 m/z تعدیل و تزریق شوند، در جریان پیوسته، نمونه آب به‌صورت انفرادی تزریق و نسبت‌های ایزوتوپی از روی نواحی اسکن شده

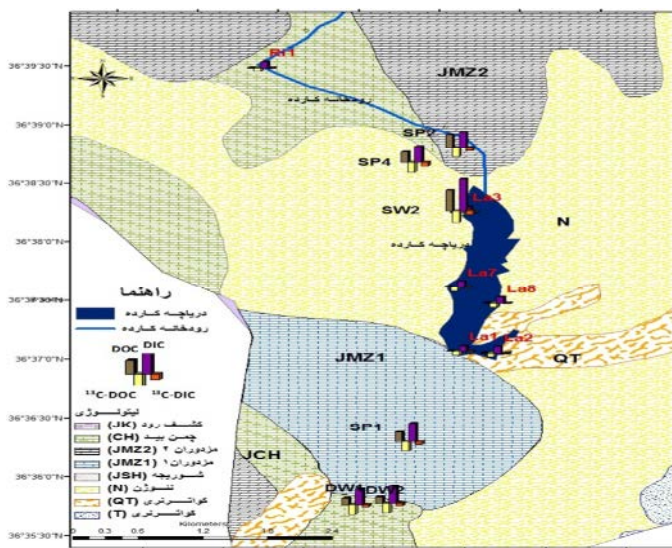
کارمقدماتی در این زمینه، نخستین بار در سال ۲۰۰۰ و در کارگاه IRMS جریان پیوسته در مونترال کانادا انجام شده است و برای اولین بار در کنفرانس AIG-IV در سال ۲۰۰۱ گزارش شده است. این نخستین کاربرد موفقیت‌آمیز آنالیزور کربن آلی کل یا TOC برای آنالیز همزمان ایزوتوپ ^{13}C نمونه‌های معدنی محلول و نمونه‌های آلی محلول در یک سیستم و طیف‌سنج جرمی نسبت ایزوتوپی- جریان پیوسته خودکار بود. در طیف‌سنج جرمی نسبت ایزوتوپی، انواع مختلف از گاز دی‌اکسیدکربن با جرم‌های مختلف در یک میدان مغناطیسی از یکدیگر جدا می‌شود و سپس به‌طور

¹ Faraday Cup Collector

زیر منحنی‌ها برای m/z ۴۵، ۴۴ و ۴۶ محاسبه می‌شوند. دقت اندازه‌گیری برای غلظت کربن آلی و معدنی ۲ درصد و برای ایزوتوپ‌ها $\pm 0.2\%$ است [۱۴، ۱۵ و ۱۶].

۴- نتایج و بحث

داده‌های مربوط به غلظت DIC و DOC و ترکیب ایزوتوپی آنها و پارامترهای محیطی نمونه‌های برداشت شده از منابع آب زیرزمینی کارستی و غیرکارستی و همچنین منابع آب سطحی شامل دریاچه سد کرده و رودخانه کرده در خرداد ماه ۱۳۹۰، در جدول ۱ ارائه شده است. تغییرات DIC و DOC و ترکیب ایزوتوپی آنها یعنی $^{13}\text{C-DIC}$ و $^{13}\text{C-DOC}$ ، در منابع آبی مختلف، سطحی و زیرزمینی، در سطح حوضه آبریز کرده به صورت نمودارهای ستونی در شکل ۵ و به صورت نمودارهای خطی در شکل ۶ نشان داده شده است. با توجه به توزیع مکانی و تغییرات غلظت اجزای کربن محلول در شکل ۵ به خوبی مشاهده می‌شود که میزان DOC در آب‌های

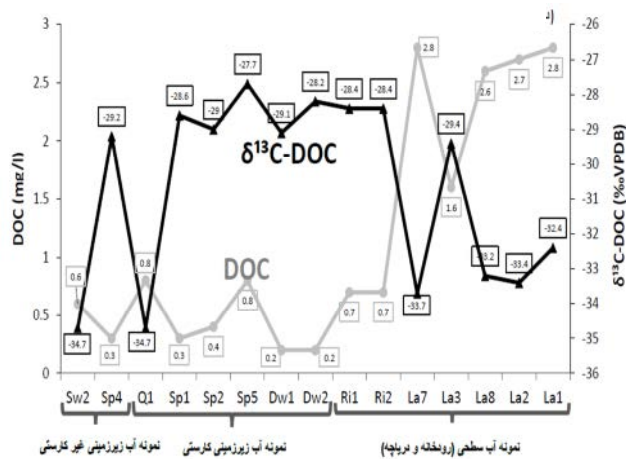


شکل ۵- مقایسه مقادیر DIC، DOC و ترکیب ایزوتوپی آنها ($^{13}\text{C-DIC}$) در پایین دست حوضه کرده (برای مقایسه بهتر، $100 \times \text{DOC}$ شده است)

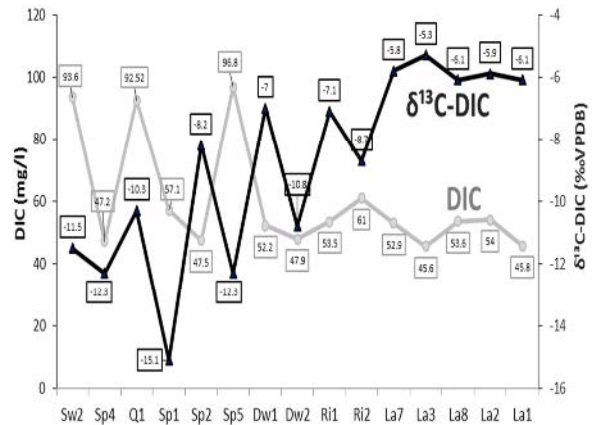
جدول ۱- X داده‌های DIC، DOC و ترکیب ایزوتوپی آنها ($^{13}\text{C-DIC}$ ، $^{13}\text{C-DOC}$) در منابع آبی منطقه مورد مطالعه

DOC		DIC		EC	TDS	شوری	pH	T(oc)	شماره	نوع منبع
mg/L	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	mg/L	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	($\mu\text{S/cm}$)	(mg/L)	(%)				
۰/۸	-۳۴/۷	۹۲/۵	-۱۰/۳	۹۰۲	۴۲۰	۰/۴	۷/۶	۱۵/۹	Q1	قنات کوشک آباد
۰/۳	-۲۸/۶	۵۷/۱	-۱۵/۱	۵۲۰	۲۴۵	۰/۳	۷/۸	۱۹/۰	SP1	چشمه اندرخ
۰/۴	-۲۹/۰	۴۷/۵	-۸/۲	۵۵۰	۲۶۰	۰/۲	۷/۸	۲۴/۱	Sp2	چشمه فیروز آباد
۰/۳	-۲۹/۲	۴۷/۲	-۱۲/۳	۵۶۹	۲۷۵	۰/۲	۷/۸	۲۳/۲	Sp4	چشمه آل
۰/۸	-۲۷/۷	۹۶/۸	-۱۲/۳	۷۷۵	۳۷۱	۰/۴	۸/۱	۱۲/۴	Sp5	چشمه مارشک
۰/۶	-۳۴/۷	۹۳/۶	-۱۱/۵	۷۱۲	۳۴۴	۰/۳	۷/۹	۱۵/۰	Sw2	چاه شماره ۲ کرده
۰/۲	-۲۹/۱	۵۲/۲	-۷/۰	۵۸۰	۲۷۹	۰/۳	۸/۰	۲۲/۲	Dw1	چاه شماره ۱
۰/۲	-۲۸/۲	۴۷/۹	-۱۰/۸	۵۸۵	۲۸۲	۰/۳	۷/۹	۲۵/۲	Dw2	چاه شماره ۲
۰/۴۵	-۲۹/۵	۶۶/۸	-۱۱/۰	۶۴۹	۳۰۹	۰/۳	۷/۹	۱۹/۶		میانگین مقادیر در آب‌های زیرزمینی
۰/۷	-۲۸/۴	۵۳/۵	-۷/۱	۵۶۹	۲۵۴	۰/۳	۸/۱	۱۱/۸	Ri1	رودخانه کرده
۰/۷	-۲۸/۴	۶۱/۰	-۸/۷	۵۷۱	۲۵۹	۰/۳	۸/۰	۱۱/۲	Ri2	رودخانه کرده
۲/۸	-۳۳/۷	۵۲/۹	-۵/۸	۶۱۵	۲۸۹	۰/۳	۸/۱	۲۳/۰	La7	دریاچه کرده
۱/۶	-۲۹/۴	۴۵/۶	-۵/۳	۶۰۲	۲۸۰	۰/۳	۸/۰	۲۲/۲	La3	"
۲/۶	-۳۳/۲	۵۳/۶	-۶/۱	۶۲۰	۲۹۵	۰/۳	۷/۹	۲۴/۰	La8	"
۲/۷	-۳۳/۴	۵۴/۰	-۵/۹	۶۲۵	۳۱۲	۰/۳	۸/۰	۲۰/۶	La2	"
۲/۸	-۳۲/۴	۴۵/۸	-۶/۱	۶۲۱	۳۹۱	-	۷/۹	۱۸/۱	La1-*	سطح
۲/۹	-۳۲/۱	۴۵/۸	-۶/۱	۶۴۱	۴۰۴	-	۸/۲	۲۱/۰	*La1-5	"
۲/۷	-۳۲/۲	۵۷/۴	-۷/۶	۶۲۹	۳۹۶	-	۸/۱	۱۴/۰	*La1-10	"
۲/۴	-۳۲/۱	۶۱/۵	-۸/۹	۶۴۶	۴۰۱	-	۸/۰	۱۳/۰	*La1-15	"
۲/۶	-۳۲/۳	۶۳/۹	-۹/۸	۶۴۷	۴۰۸	-	۷/۸	۱۲/۰	*La1-20	"
۲/۲	-۳۱/۶	۵۴/۱	-۷/۰	۶۱۶	۳۳۵	۰/۳	۸/۰	۱۷/۳		میانگین مقادیر در آب‌های سطحی

*این مقادیر مربوط به پروفیل عمقی دریاچه سد کرده است



(ب)



(الف)

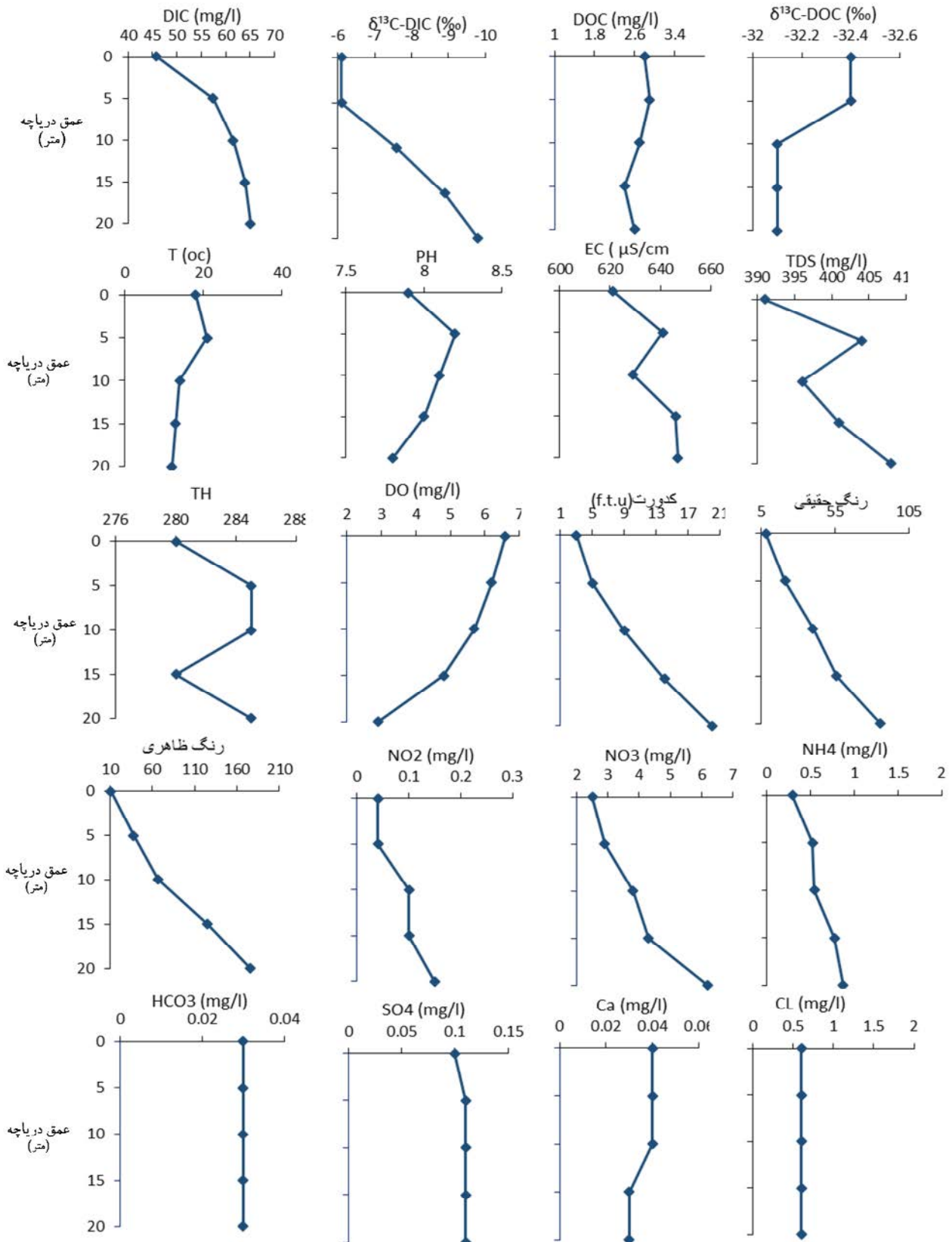
شکل ۶- نمودارهای مربوط به تغییرات DIC و $\delta^{13}\text{C-DIC}$ و تغییرات DOC و $\delta^{13}\text{C-DOC}$ در منابع آبی سطحی و زیرزمینی منطقه مورد مطالعه

مولکول‌های آلی هستند که این فرایند با عنوان تثبیت کربن شناخته می‌شود [۱۷]. از این رو، ممکن است کربن معدنی به کربن آلی تبدیل شود و به صورت کربن بیوژنیک تثبیت شود که احتمالاً دلیل افزایش DOC در منابع آب‌های سطحی شامل رودخانه و دریاچه است. غلظت DOC در آب‌های زیرزمینی منطقه مورد مطالعه کم بود که می‌تواند به دلایل زیر باشد: ۱- بالا بودن زمان ماندگاری آب‌های زیرزمینی در رسوبات، که در این مدت کربن آلی به‌عنوان یک منبع غذایی توسط میکروب‌ها به دی‌اکسیدکربن، اکسید می‌شود. همچنین در آب‌های زیرزمینی غیرهوازی، ممکن است مواد ارگانیک به متان تبدیل شود و به صورت کربن آلی فرار از دست برود؛ ۲- کربن آلی بر سطح مواد آبخوان جذب و به صورت شیمیایی و بیوشیمیایی تجزیه شود و به صورت دی‌اکسیدکربن حذف شود؛ ۳- مواد جامد آبخوان، حاوی مقادیر کمی از کربن آلی قابل حل در آب هستند و سهم کمی را در تشکیل DOC دارند.

با توجه به مقادیر داده‌های صحرائی و غلظت کربن محلول پروفیل عمقی دریاچه و مقادیر داده‌های کیفی پروفیل عمقی دریاچه سد کارده، تغییرات DIC، DOC، $^{13}\text{C-DIC}$ ، $^{13}\text{C-DOC}$ و سایر پارامترهای کیفی از جمله تغییرات غلظت عناصر اصلی و پارامترهای صحرائی برای پروفیل عمقی دریاچه سد کارده، در اعماق ۱، ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ متری، در نقطه خروجی سد رسم شد، که در شکل ۷ مشاهده می‌شود (جدول ۱).

مقادیر DIC با افزایش عمق افزایش می‌یابد و سیر صعودی دارد؛ ولی تغییرات ایزوتوپی آن ($\delta^{13}\text{C-DIC}$) با افزایش عمق کاهش می‌یابد و سیر نزولی دارد. مقدار DOC تغییرات چندانی نسبت به عمق نشان نداد؛ ولی مقدار ایزوتوپی آن ($\delta^{13}\text{C-DOC}$) با

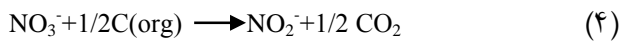
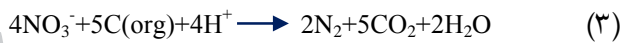
سطحی، بیشتر از مقدار آن در آب‌های زیرزمینی است. برعکس به دلیل انحلال کربنات، DIC در آب‌های زیرزمینی بیشتر است. با توجه به شکل ۶ به‌طور کلی با افزایش مقادیر غلظت کربن معدنی و آلی، مقادیر ایزوتوپی آنها کاهش می‌یابد. با توجه به داده‌های جدول ۱ و شکل ۶- الف، میزان غلظت DIC در منابع آب‌های زیرزمینی، با میانگین $66/8$ میلی‌گرم در لیتر، بیشتر از غلظت آن در آب‌های سطحی، با میانگین $54/1$ میلی‌گرم در لیتر بود و مقدار ایزوتوپی آن ($\delta^{13}\text{C-DIC}$) در منابع آب‌های سطحی، با میانگین $-7/0\%$ ، بیشتر از مقادیر آن در آب‌های زیرزمینی، با میانگین $-11/0\%$ بود. بیشترین مقدار DIC مربوط به نمونه Sp5، یعنی میزان $96/8$ میلی‌گرم در لیتر و کمترین مقدار آن، یعنی میزان $45/6$ میلی‌گرم در لیتر مربوط به نمونه آب دریاچه (La3) بود. بیشترین مقدار $^{13}\text{C-DIC}$ مربوط به نمونه La3 ($-5/3\%$) و کمترین مقدار آن مربوط به نمونه Sp1 ($-15/1\%$) بود. در حالی که تغییرات DOC و $^{13}\text{C-DOC}$ در منابع آبی مختلف شامل سطحی و زیرزمینی، تقریباً عکس تغییرات DIC و $\delta^{13}\text{C-DIC}$ بود (شکل ۶- ب)؛ به عبارتی میزان DOC در منابع آب‌های سطحی، با میانگین $2/2$ میلی‌گرم در لیتر بیشتر از مقادیر آن در آب‌های زیرزمینی با میانگین $0/45$ میلی‌گرم در لیتر بود. بیشترین مقدار DOC مربوط به نمونه‌های La1 و La7 برابر $2/8$ میلی‌گرم در لیتر، و کمترین مقدار آن مربوط به نمونه‌های Dw1 و Dw2، برابر $0/2$ میلی‌گرم در لیتر به‌دست آمد. بیشترین مقدار $^{13}\text{C-DOC}$ مربوط به نمونه Sp5 ($-27/7\%$) و کمترین مقدار مربوط به نمونه‌های Q1 و SW2 ($-34/7\%$) بود. در منابع آبی، موجودات خاصی که اتوتروف نامیده می‌شوند، دارای توانایی تبدیل دی‌اکسید کربن یا ترکیبات کربنی دیگر به



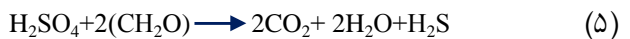
شکل ۷- نمودارهای مقایسه‌ای تغییرات غلظت کربن محلول و ترکیب ایزوتوپی آن و دیگر پارامترهای کیفی در پروفیل عمقی دریاچه سد کارده

افزایش عمق، افزایش یافت و سپس روند ثابتی به خود گرفت. تغییرات دما نسبت به عمق ناچیز بود و با توجه به اینکه در یک دریاچه عمیق، دمای آب از سطح تا عمق ۱۵ متر (لایه اپی لیمینیون)، تغییرات زیادی نمی کند، مشاهده چنین روندی طبیعی است. اکسیژن محلول موجود در دریاچه کارده، نسبت به عمق سیر نزولی را نشان داد. سایر پارامترهای کیفی از جمله تغییرات غلظت عناصر اصلی و پارامترهای DIC صحرایی برای پروفیل عمقی دریاچه سد کارده، در اعماق ۱، ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ متری در نقطه خروجی سد رسم شد (شکل ۷). مقادیر با افزایش عمق افزایش یافت و سیر صعودی داشت، ولی تغییرات ایزوتوپی آن

($\delta^{13}\text{C-DIC}$) با افزایش عمق کاهش یافت و سیر نزولی داشت. مقادیر DOC تغییرات چندانی نسبت به عمق نشان نداد؛ ولی مقادیر ایزوتوپی آن ($\delta^{13}\text{C-DOC}$) با افزایش عمق، افزایش یافت و سپس روند ثابتی به خود گرفت. تغییرات دما نسبت به عمق ناچیز بود که با توجه به اینکه در یک دریاچه عمیق، دمای آب از سطح تا عمق ۱۵ متر، تغییرات زیادی نمی کند، مشاهده چنین روندی طبیعی است. اکسیژن محلول موجود در دریاچه کارده نسبت به عمق سیر نزولی را نشان داد. کاهش اکسیژن محلول در آب می تواند باعث احیای میکروبی نیترات به نیتريت و سولفات به سولفید شود و ایجاد بو کند. به عنوان مثال واکنش ۳، ۴ و ۵ ممکن است روی دهد [۶].



دسولفوریکانت^۱ در واقع تبدیل سولفات به H_2S است که در یک شرایط بی-هوازی توسط باکتری *Desulfuvibrio desulfuricant* انجام می گیرد (رابطه ۵).



در دریاچه کارده نسبت به عمق، افزایش رنگ ظاهری و واقعی نیز قابل رؤیت بود که می تواند به علت وجود ماده آلی رنگ دار، عمدتاً اسیدهای هیومیک و فولیک باشد. با افزایش مواد آلی در آب، اکسیژن محلول کاهش می یابد؛ زیرا با تجزیه مواد آلی توسط موجودات بیولوژیکی، اکسیژن آب به مصرف می رسد [۱۸]. در دریاچه کارده کاهش غلظت DOC نسبت به عمق، بیانگر تجزیه مواد ارگانیک با عمق است که با کاهش مقدار DO نسبت به عمق تأیید می شود. همچنین افزایش غلظت DIC نسبت به عمق، همراه

¹ Desulfuricant

با کاهش مقادیر ترکیب ایزوتوپی آن یعنی کاهش $\delta^{13}\text{C-DIC}$ دلیل بر منشأ DIC از تجزیه DOC است. با توجه به وجود اکسیژن محلول در آب، تجزیه مواد ارگانیک در محیط هوازی صورت می گیرد، به همین دلیل غلظت نیترات و سولفات با عمق کاهش نیافت و حتی افزایش نیترات مشاهده شد. با افزایش اجزای DIC، میزان EC و TDS نیز با عمق کمی افزایش یافت. کدورت آب، ناشی از مواد معلق و مواد معدنی در آب است. در دریاچه کارده، کدورت نسبت به عمق، افزایش می یابد که می تواند تأییدی بر افزایش کربن معدنی در آب باشد. میزان pH نسبت به عمق کاهش می یابد که می تواند به دلیل افزایش CO_2 در آب باشد؛ زیرا با افزایش میزان CO_2 در آب، میزان H_2CO_3 و به تبع آن H^+ در آب افزایش می یابد و سبب کاهش pH آب می شود. حیدری زاد در سال ۱۳۹۱، با مطالعه هیدروشیمیایی دریاچه سد کارده در طی ۱۶ دوره، از تاریخ ۱۳۸۸/۱۲/۱ تا ۱۳۹۰/۳/۱۷ به این نتیجه رسید که پدیده لایه بندی حرارتی در طی فصل تابستان و در پی افزایش دمای لایه های سطحی و ایجاد اختلاف دما در لایه های مختلف آب، در دریاچه سد اتفاق می افتد که سبب اختلاف در میزان پارامترهای صحرایی، آنیون ها و کاتیون های اصلی، فرعی و نمایه اشباع کانی های مختلف می شود؛ ولی غلظت این یون ها در طی فصل بهار به دلیل گردش بهار تقریباً ثابت می ماند [۱۹].

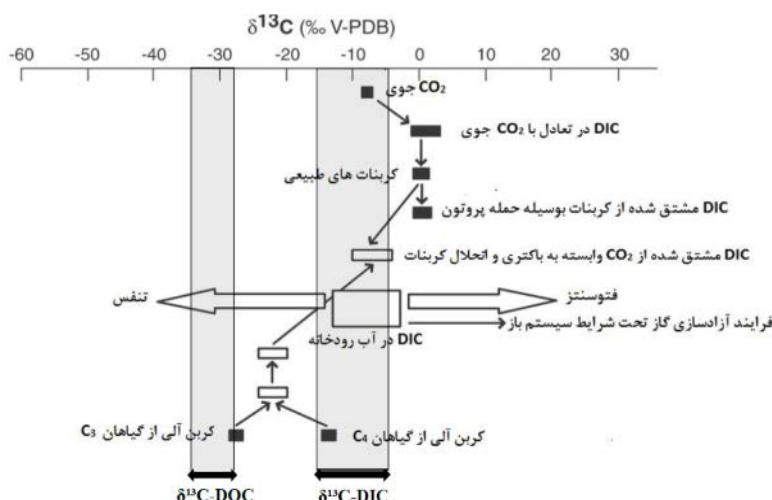
DIC موجود در آب بسته به منشأ آلی یا معدنی، دارای مقادیر ایزوتوپی $\delta^{13}\text{C}$ متفاوتی خواهد بود (شکل ۸). تأثیر فرایندهای بیوژئوشیمی بر روی مقادیر $\delta^{13}\text{C}$ در منابع آب، با فلش بر روی شکل ۸ نشان داده شده است؛ مثلاً اگر محیط، تحت تأثیر فتوسنتز یا تنفس^۳ قرار بگیرد، مقادیر ایزوتوپی به ترتیب غنی یا تهی تر خواهد شد.

با توجه به ترکیب ایزوتوپی کربن محلول $\delta^{13}\text{C-TDC}$ در منابع آبی منطقه مورد مطالعه، بازه تغییرات مقدار $\delta^{13}\text{C-DOC}$ ، بین $\% ۳۴/۷ -$ و $\% ۲۷/۷ -$ و $\delta^{13}\text{C-DIC}$ بین $\% ۱۵/۱ -$ و $\% ۵/۳ -$ به صورت نوار خاکستری رنگ بر روی شکل ۸ مشخص شده است. $\delta^{13}\text{C-DIC}$ در منابع آبی منطقه به میزان کمی نسبت به $\delta^{13}\text{C-DOC}$ ، تحت تأثیر تنفس قرار گرفت.

همان گونه که قبلاً عنوان شد، در حوضه کارده بیشتر لیتولوژی منطقه را آهک تشکیل داده است؛ از این رو، DIC منابع آبی از انحلال آهک های موجود در منطقه منشأ گرفته و دارای مقادیر ایزوتوپی $\delta^{13}\text{C}$ غنی تری نسبت به مقدار $\delta^{13}\text{C-DIC}$ با منشأ آلی است. به طور کلی، رودخانه هایی که حوضه های آبریز حاوی

² Photosynthesis

³ Respiration



شکل ۸- نمایش مقادیر $\delta^{13}\text{C}$ مولفه‌های مختلف چرخه کربن در منابع آب؛ تغییر یافته از مرجع [۲۰] نوار خاکستری نشان دهنده بازه تغییرات ^{13}C در منابع آبی منطقه کارده است

گرمسیری یافت می‌شوند [۲۲]. از انواع گیاهان C_4 می‌توان سورگوم، ذرت، نیشکر و ذرت خوشه‌ای برخی از واریته‌های ارزن و بعضی از گیاهان را که نسبت به گرما مقاوم‌اند، نام برد [۱۳]. همچنین از علف‌های هرز C_4 مهم می‌توان به تاج خروس، اسفناج وحشی، علف شور و آتریپلکس اشاره کرد. ۱۰ درصد از گیاهان چرخه، متابولیسم اسیدکراسولاسه‌ای دارند. این گیاهان در اکوسیستم‌های بیابانی پراکنده‌اند و توانایی فتوسنتز به صورت C_3 و C_4 را دارند و رنج $\delta^{13}\text{C}$ آنها حد واسطه بین C_3 و C_4 است [۲۳]. برای زمین‌هایی که با گیاهان C_3 پوشیده شده‌اند، مقدار $\delta^{13}\text{C}$ در حدود ۲۳٪- و برای خاک‌هایی که پوشش گیاه C_4 دارند، مقدار $\delta^{13}\text{C}$ نزدیک ۹٪- است. مقدار کربنات‌های خاک، تحت غلبه ترکیب ایزوتوپی رویش‌های گیاهی است و اختلاف زیادی که در آنها ملاحظه می‌شود، به دلیل تغییرات در نسبت گیاهان C_3 و C_4 است [۲۴].

با توجه به میانگین مقادیر ایزوتوپی ^{13}C -DOC نمونه‌های آب‌های زیرزمینی کارستی منطقه به میزان ۲۸/۵٪-، غیرکارستی به میزان ۳۱/۹٪- و آب‌های سطحی رودخانه به میزان ۲۸/۴٪- و آب‌های سطحی دریاچه به میزان ۳۲/۳٪-، به نظر می‌رسد که پوشش گیاهی غالب در سطح حوضه آبریز کارده، C_3 باشد. به طور کلی با محاسبه میانگین مقادیر $\delta^{13}\text{C}$ -DOC در منابع آبی موجود در حوضه آبریز کارده که در حدود ۳۰/۷٪- به دست آمد، می‌توان گفت که اکثر پوشش گیاهی منطقه را گیاهان C_3 تشکیل داده‌اند.

۵- نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج این پژوهش، میانگین مقدار DIC در آب‌های سطحی و زیرزمینی حوضه آبریز کارده به ترتیب برابر ۵۴/۱

کربنات‌ها را زهکشی می‌کنند، دارای $\delta^{13}\text{C}$ -DIC در حدود ۱۱٪- تا ۱۰٪- هستند و مقادیر داده‌های ایزوتوپی منابع آب منطقه نیز نشان دهنده کربنات بودن حوضه آبریز کارده است [۳]. از این رو، حتی بدون بررسی زمین‌شناسی و بازدید صحرایی، با بررسی ایزوتوپ کربن ۱۳ منابع آب، می‌توان به لیتولوژی کلی و غالب در حوضه آبریز یک رودخانه، حاوی کربنات یا فاقد آن، پی برد. طی فتوسنتز، جذب CO_2 اتمسفر، سبب تهی‌تر شدن مقدار ایزوتوپ ^{13}C مواد آلی ($\delta^{13}\text{C}$ -DOC) می‌شود. این فرایند به صورت انتشار CO_2 به داخل استرومای برگ و انحلال در عصاره سلول و تثبیت شدن کربن، در جایی که CO_2 به کربوهیدرات تبدیل می‌شود، توسط کلروپلاست‌های برگ انجام می‌شود. مجموعه این مراحل سبب می‌شود که $\delta^{13}\text{C}$ به میزان ۵٪ تا ۲۵٪ کاهش یابد. مقدار تفریق ایزوتوپی به مسیری که در چرخه فتوسنتزی (چرخه کلون^۱ یا چرخه C_3 ، چرخه هچ اسلک^۲ یا چرخه C_4 و چرخه متابولیسم اسید کراسولاسه‌ای^۳) انجام می‌شود، بستگی دارد [۲۱].

به گیاهانی که برای تثبیت دی‌اکسیدکربن فقط از چرخه کلون استفاده می‌کنند، گیاهان C_3 می‌گویند. رنج مقادیر $\delta^{13}\text{C}$ در گیاهان C_3 در حدود ۳۰٪- تا ۲۴٪- و به طور متوسط ۲۷٪- است [۲۱]. از گیاهان C_3 می‌توان به گلابی، سیب، انگور، پرتقال، سیب زمینی، جو، گندم، گندم سیاه، پنبه، تنباکو، قارچ‌ها و علف‌های زرد کم‌رنگ اشاره کرد [۱۳]. رنج مقادیر $\delta^{13}\text{C}$ در گیاهان C_4 (حاصل تثبیت دی‌اکسید کربن، اسید ۴ کربنی است) در حدود ۱۶٪- تا ۱۰٪- و به طور متوسط ۱۳٪- است [۲۱]. C_4 کمتر از ۵ درصد گونه‌های گلدار را شامل می‌شوند و در زمین‌های علفی

¹ Kalvin

² Hatch-Slack

³ Crassulacean Acid Metabolism

مالی، نمونه برداری و اندازه‌گیری ایزوتوپی به تعداد بیشتری و در سطح وسیع‌تری از منابع آبی صورت پذیرد که امکان تحلیل‌های آماری وجود داشته باشد. همچنین نمونه‌گیری به صورت فصلی و حتی ماهیانه انجام شود که بتوان نتایج دقیق‌تری به دست آورد. همچنین پیشنهاد می‌شود که غلظت کربن آلی محلول که در واقع به‌عنوان یکی از شاخص‌های آلاینده آلی در منابع آبی محسوب می‌شود، در تمام منابع آبی موجود در حوضه‌های ایران، بررسی شود تا بتوان با اندازه‌گیری و بررسی غلظت کربن محلول و ترکیب ایزوتوپی آن در نمونه‌های آب، به‌میزان آلودگی آب به مواد ارگانیک پی برد.

۷- قدردانی

نویسندگان این مقاله بر خود لازم می‌دانند که از مرکز تحقیقات آب‌های زیرزمینی (متآب) دانشگاه فردوسی مشهد، برای آسان‌کردن آنالیز ایزوتوپی نمونه‌های آب و از آقای مهندس حیدری‌زاد به دلیل کمک در عملیات صحرائی، کمال تشکر و قدردانی را به‌جا بیاورند.

میلی‌گرم در لیتر و $66/8$ میلی‌گرم در لیتر و میانگین مقدار DOC به ترتیب $2/2$ میلی‌گرم در لیتر و $0/45$ میلی‌گرم در لیتر و میانگین مقدار $^{13}\text{C-DIC}$ در آب‌های سطحی و زیرزمینی به ترتیب برابر 7% و 11% میانگین مقدار $^{13}\text{C-DOC}$ به ترتیب $31/6\%$ و $29/5\%$ بود. با توجه به خصوصیات و ویژگی‌های منحصر به فرد حوضه کارده از لحاظ لیتولوژی که بیش از 50% درصد لیتولوژی این حوضه را سنگ‌های کربناته آهکی و دولومیتی تشکیل می‌دهد، می‌توان گفت که ورودی مستقیم کربن از بارش قطعاً کم و انکار شدنی است و منشأ عمده کربن محلول موجود در منابع آبی، لیتولوژی و تا حدودی پوشش گیاهی (گیاهان C_3) است؛ به‌خصوص که مقادیر DIC در آب‌های زیرزمینی نسبت به آب‌های سطحی بیشتر است. مقادیر ایزوتوپی کربن نشان می‌دهد که فتوسنتز، تنفس و تجزیه مواد آلی توسط میکروارگانیسم‌ها، می‌تواند نقش مهمی در ترکیب ایزوتوپی آب رودخانه و دریاچه داشته باشد.

۶- پیشنهادها

با توجه به محدودیت در تعداد نمونه‌برداری به دلیل هزینه‌بر بودن انجام آنالیزهای ایزوتوپی، پیشنهاد می‌شود در صورت تأمین منابع

۸- مراجع

1. Telmer, K., and Veizer, J. (1999). "Carbon fluxes, p_{CO_2} and substrate weathering in a large northern river basin, Canada: Carbon isotope perspectives." *J. of Chemical Geology*, 159(1), 61-86.
2. Moussavi Harrami, R. (2004). *Sedimentology*, 9th Ed., Razavi Ghods Astan, Mashhad. (In Persian)
3. Sharp, Z. (2008). *Principles of stable isotope geochemistry*, Translate by Rahim Pourbonab., H., Mirnejad, H., and Sonei, R., Tehran University Pub., Tehran.
4. Anderson, T.E., and Arthur, M.A. (1983). "Stable isotopes of oxygen and carbon and their application to sedimentologic and paleoenvironmental problem." Arthur, M.A. Anderson, T.F., Kaplan, I.R., Veizer, J., and Land, L.S. (Eds.) *Stable isotopes in sedimentary geology*, pp.1-151., Vol. 10 SC:SEPM Short Course, Columbia.
5. Kump, L.R. (1991). "Interpreting carbon-isotope excursions; Strange love oceans." *J. of Geology*, 19, 299-302.
6. Gammons, C.H., Babcock, J.N., Parker, S.R., and Poulson, S.R. (2010). "Diel cycling and stable isotopes of dissolved oxygen, dissolved inorganic carbon, and nitrogenous species in a stream receiving treated municipal sewage." *J. of Chemical Geology*, 283(1-2), 44-55.
7. Neff, I.C., and Anser, G.P. (2001). "Dissolved organic carbon in terrestrial ecosystem synthesis and a model ecosystem." *J. of Ecosystem*, 4, 29-48.
8. Wassenaar, L.I., Aravena, R., Fritz, P., and Barker, J.F. (1990). "Isotopic composition (^{13}C , ^{14}C , ^2H) and geochemistry of aquatic humic substances from groundwater." *J. of Organic Geochemistry*, 15, 383-339.
9. Barth, J.A.C., Cronin, A.A., Dunlop, J., and Kalin, R.M. (2003). "Influence of carbonates on the riverine carbon cycle in an anthropogenically dominated catchment basin: Evidence from major elements and stable carbon isotopes in the Lagan River (N. Ireland)." *J. of Chemical Geology*, 3/4, 203-216.

10. Grossman, E.L. (2002). *Stable carbon isotopes as indicators of microbial activity in aquifers*, ASM Pub., Washington, USA.
11. Moradghuli, R. (2010). "Evaluation of landslide potential in karde catchment area." M.Sc. Thesis, Ferdowsi University of Mashhad, Iran. (In Persian)
12. Khanalyzadeh, F. (2009). "Study of karst geomorphology in karde basin with emphasis on water resources." MSc Thesis, Ferdowsi University of Mashhad, Iran. (In Persian)
13. Clark, I.D., and Fritz, P. (1997). *Environmental isotope in hydrogeology*, Press LLC, IBSN:1-56670-249-6.
14. St-Jean, G. (2003). "Automated quantitative and isotope (^{13}C) analysis of dissolved inorganic carbon and dissolved organic carbon in continuous-flow using a total organic carbon analyser." *J. of Rapid Commun Mass Spectrom*, 17, 419-428.
15. Mohammadzadeh, H., Clark, I.D., Marschner, M., and St-Jean, G. (2005). "Compound specific isotopic analysis (CSIA) of landfill leachate DOC Components." *J. of Chemical Geology*, 218, 3-13.
16. Mohammadzadeh, H., and Clark, I.D., (2008). "Degradation pathways of dissolved carbon in landfill leachate traced with compound-specific ^{13}C isotope analysis of DOC." *J. of Isotopes in Environmental and Health Studies*, 44(3), 267-294.
17. Sylvia, D.M., Forman, J.J., HartleL, P.G., and Zubro, D.A. (2005). *Principles and applications of soil microbiology*, Translate by Lekzyan, A., Ferdowsi University of Mashhad Pub., Iran. (In Persian)
18. Seddighi, A. (1999). "Study of geological and input sewage contaminations on Shiraz Khoshk river and Maharlou lake with emphasis on heavy metal pollution." MSc Thesis, University of Shiraz, Shiraz, Iran. (In Persian)
19. Heydarizad, M. (2012). "Investigation on hydrogeochemistry of Karde dam's lake water and its hydraulic connection with downstream groundwater resources." MSc Thesis, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran. (In Persian)
20. Schulte, P., Van Geldern, R., Freitag, H., Karim, A., Négrel, P.H., Petelet-Giraud, E., Probst, A., Probst, J.L., Telmer, K., Veizer, J., and Barth, J.A.C. (2011). "Applications of stable water and carbon isotopes in watershed research: Weathering, carbon cycling, and water balances." *J. of Earth-Science Reviews*, 109, 20-31.
21. Vogel, J.C. (1993). "Variability of carbon isotope fractionaton during photosynthesis." Ehleringer, J.R., Hall A.E., and Farquhar G.D. (Eds.) *Stable isotopes and plant carbon water relations*, Academic Press, San Diego, CA: 29-38.
22. Ehleringer, J.R., Sage, R.F., Flanagan, L.B., and Pearcy, R.W. (1991). "Climate change and the evolution of C_4 Photosynthesis." *J. of Trends in Ecology and Evolution*, 6, 95-99.
23. Aravena, R., and Wassenaar, L.I. (1993). "Dissolved organic carbon and methane in a regional confined aquifer: Evidence for associated subsurface sources." *J. of Applied Geochemistry*, 8, 483-493.
24. Cerling, T.E., and Quade, J. (1993). "Stable carbon and oxygen isotopes in soil carbonates." Swart, P.K., Lohman, K.C., Mckenzie, J., and Savin, S. (Eds.), *Climate change in continental isotopic*, Records, Vol. 78, American Geophysical Union, Washington, DC.