

滹沱河源头地下水硝酸盐污染的氮氧同位素示踪

赵鹏宇¹, 翟召怀², 步秀芹³, 刘晓东⁴, 王翠萍⁵

(1. 忻州师范学院 五台山文化研究中心, 山西 忻州 034000; 2. 保德县水资源管理委员会办公室, 山西 保德 036600; 3. 广西壮族自治区环境保护科学研究院, 广西 南宁 530000; 4. 忻州市水资源管理委员会办公室, 山西 忻州 034000; 5. 国家林业局西北林业调查规划设计院, 陕西 西安 710048)

摘要: 为确定滹沱河源头松散岩类孔隙水硝酸盐污染特征及其迁移过程, 2016年3月选择源头繁峙县地下水共8个采样点进行分析。结果显示: 地下水常量元素 Ca^{2+} 离子含量明显大于 Na^{+} 离子, 且两者之间存在明显的负相关关系; Na^{+} 离子与 Cl^{-} 离子含量存在比较明显的正相关关系; 沿地下水流程, HCO_3^{-} 离子含量存在减小的趋势, 但相对变幅较小, 是最主要的阴离子成分; Cl^{-} 离子含量随着地下水流程的增加而增大, 且相对变幅变化较大。基本上反映了地下水动态为入渗-径流为主、入渗-径流-蒸发为辅, 地下水化学作用以溶滤作用为主、间杂浓缩作用的特点; 滹沱河源头地下水硝态氮污染比较严重。采样点的 NO_3^{-} 含量介于 3.6~28.7 mg/L, 平均值为 14.3 mg/L, 超标率达 75%, 郝家湾以下所有样点全部超标; 随着硝酸盐含量的增加, $\delta^{15}\text{N}$ 无明显的降低现象, 且本次取样的 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 均不为 2:1 的比例, 加之积极交替的地表水、地下水环境, 说明研究区基本未发生反硝化作用; $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 溯源分析结果表明, 12.5% 的样点受到生活污水和家畜粪便的污染; 87.5% 的样点受到土壤溶滤、生活污水和家畜粪便、化肥和降雨的共同污染, 相应的贡献率分别为 62%、22%、16%。同时表明该区正发生着有机质的矿化作用和硝化作用。

关键词: 氮氧同位素; 硝酸盐污染; 迁移转化; 松散岩类孔隙水; 地下水; 滹沱河源头

中图分类号: X523

文献标识码: A

文章编号: 1672-643X(2017)06-0083-07

Traceability of Nitrogen-Oxygen isotope on nitrate-contaminated groundwater of Hutuo River Source

ZHAO Pengyu¹, ZHAI Zhaohuai², BU Xiuqin³, LIU Xiaodong⁴, WANG Cuiping⁵

(1. Mount Wutai Cultural Research Center, Xinzhou Teachers University, Xinzhou 034000, China;

2. Baode Office of Water Resources Management Committee, Baode 034000, China;

3. Scientific Research Academy of Guanxi Environmental Protection, Nanning 530000, China;

4. Office of Water Resources Management Committee, Xinzhou 034000, China;

5. Northwest Institute of Forest Survey, Planning and Design, State Forestry Administration, Xi'an 710048, China)

Abstract: In order to determine the characteristics of nitrate pollution found in loose rock pore water in the source of the Hutuo River and its migration process, eight groundwater sampling points in Fanshi County were selected and analyzed, and the results are as follows: The content of constant element Ca^{2+} in the groundwater is significantly larger than that of Na^{+} , and there is a significant negative correlation between them. There is a significant positive correlation of the content between Na^{+} and Cl^{-} . Along the groundwater flow, the HCO_3^{-} content, which is the main anion component, tends to decrease, but the relative amplitude is small. The Cl^{-} content increases with the increase of groundwater flow, and the relative variation is large. Basically, the dynamic of groundwater is mainly characterized by infiltration-runoff, with infiltration-runoff-evaporation as supplement, and the chemical reaction of groundwater is dominated by leaching and filtration mixed with concentration action. The nitrate-nitrogen pollution of

收稿日期: 2017-05-08; 修回日期: 2017-07-25

基金项目: 2014年忻州师范学院专题研究项目(ZT201405); 2015年忻州市科技发展计划项目(2015忻科发[9]号)

作者简介: 赵鹏宇(1981-), 男, 山西保德人, 硕士, 讲师, 主要从事水资源与生态环境保护方面研究。

通讯作者: 刘晓东(1965-), 男, 山西静乐人, 大学本科, 高级工程师, 主要从事水资源科学研究工作。

groundwater in the source of Hutuo River is serious. The content of the NO_3^- from the sampling points is from 3.6 to 28.7 mg/L, with an average value of 14.3 mg/L and exceeding rate of 75%, and all the samples below Haojiawan exceeded the standard; With the increase of nitrate content, $\delta^{15}\text{N}$ shows no obvious decreasing trend, and the sampling of $\delta^{15}\text{N}/\delta^{18}\text{O}$ doesn't form the proportional formula 2: 1. Combined with active alternation of surface water and groundwater environment, it can be inferred that there is basically no denitrification in the study area; Traceability analysis of $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{18}\text{O}$ shows that 12.5% of the samples are polluted by the domestic sewage and livestock excrement, 87.5% of the samples are polluted by soil, domestic sewage, livestock excrement, chemical fertilizer and rainfall, and the corresponding contribution rates are 62%, 22%, 16% respectively. It also shows that the mineralization and nitrification of organic matter are taking place in this area.

Key words: Nitrogen-Oxygen isotope; nitrate pollution; migration and transformation; loose rock pore water; groundwater; Hutuo River Source

1 研究背景

地下水是人类赖以生存的重要资源,在中国大约有 2/3 的城市供水取自地下水,开采地下水的 80% 用于灌溉,特别是在中国北方,地下水占总供水水源的 1/2 以上,由于社会经济的快速发展、城镇化步伐的加快、人民生活水平的提高,导致对水的需求不断增加,供需矛盾日益突出。滹沱河源头所在的山西忻州繁峙县 2014 年地下水评价级别为较差—极差,其中超标项目均为 NO_3^- ,高浓度 NO_3^- 地下水排泄到地表水后可能会引发一些河流生态问题^[1-2]。以硝酸盐为代表的农业污染物进入含水层后会导致地下水水化学组分的持续变化和一系列水—岩作用,从而改变地下水环境。滹沱河忻州段为全流域的主要成水区,其水环境的安全直接关系到本区域农业,城镇安全,对下游石家庄平原地区生态环境保护意义重大。当前控制地下水环境中 NO_3^- 的污染,研究氮的循环过程并确定 NO_3^- 的来源显得尤为重要。目前滹沱河水环境的研究主要集中在采用有机污染综合指数分析地表水污染^[3-6],而对滹沱河源头地下水探讨的较少。许多研究表明^[7-14]: 硝酸盐中 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 双同位素示踪可以有效识别地下水污染,王开然等^[15]、王松等^[16]分析了桂林岩溶水氮污染来源于家畜粪便和生活污水;鲁垠涛等^[17]对北京密云水库流域地下水硝酸盐示踪表明,人畜粪便和污水的排放为主要污染来源,也可能为土壤有机氮和农业施肥的混合,同时与旱雨季密切相关。李清光等^[18]对滇池流域硝酸盐示踪表明,滇池水体的硝酸盐主要来自城市生活污水,农业面源和大气输入。尽管 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 同位素示踪技术在国内外被广泛应用^[19-21],但是缺乏关于滹沱河源头

缺乏利用同位素方法进行地下水硝酸盐污染源识别的研究。

为此本研究在对滹沱河地下水水化学性质分析的基础上,利用 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 双同位素示踪技术识别该区域地下水硝酸盐污染的主要来源,并对反硝化作用进行了判定,为区域地下水硝酸盐污染控制提供依据。

2 研究区概况

滹沱河发源于山西省繁峙县东部的泰戏山脚下,由东向西流经孤山、大营、砂河、下茹越至笔峰村出境,西入代县,全长 80 km,繁峙境内流域面积 1 938 km²。沿途有较大支流洪水河、沿口河、羊眼河、双井河、下寨河、峨河等汇入,在境内自大营镇郝家湾至下茹越乡永兴一带形成长 20 km 的伏流河。繁峙县地势东北高,西南低,东、南、北三面环山,构成由东北向西南倾斜,中部是狭长的滹沱河谷地,为忻定盆地的边缘部分。全县面积 2 368 km²,其中山区面积占 48.75%,是典型的山区县。有耕地面积 5.12×10^4 hm²,有森林面积 1.45×10^4 hm²,天然牧坡 8.67×10^4 hm²。根据含水介质的岩性及地下水动力特征,繁峙县境内地下水可划分为变质岩、岩浆岩类裂隙水、碳酸盐岩类裂隙岩溶水和松散岩类孔隙水。地下水径流方向与地表水径流方向基本一致,即由基岩山区向倾斜平原和冲积平原进入滹沱河。滹沱河是区内最低排泄基准面,不仅汇聚了区内所有的地表水,而且得到了大量的地下水补给,成为区内的主要排泄通道。

2015 年研究区总人口数为 26.8549×10^4 ,人口密度 113 人/km²。其中农村人口 16.693×10^4 ,占总人口的 62%;城镇人口 10.1619×10^4 ,占总人口的

38%。全县现有播种耕地面积 $3.81 \times 10^4 \text{ hm}^2$ 、森林面积 $2.53 \times 10^4 \text{ hm}^2$, 主要分布在南山。树种以落叶松、云杉、杨、桦等居多。

滹沱河源头构造纲要如图1所示, 本区位于恒

山-五台山断裂隆起及滹沱河断裂凹陷带, 地质构造相当复杂。从地质力学方面考虑, 本区存在下列3个体系, (1) 东北向构造带; (2) 北北东向构造带; (3) 茶铺“S”型旋卷构造。

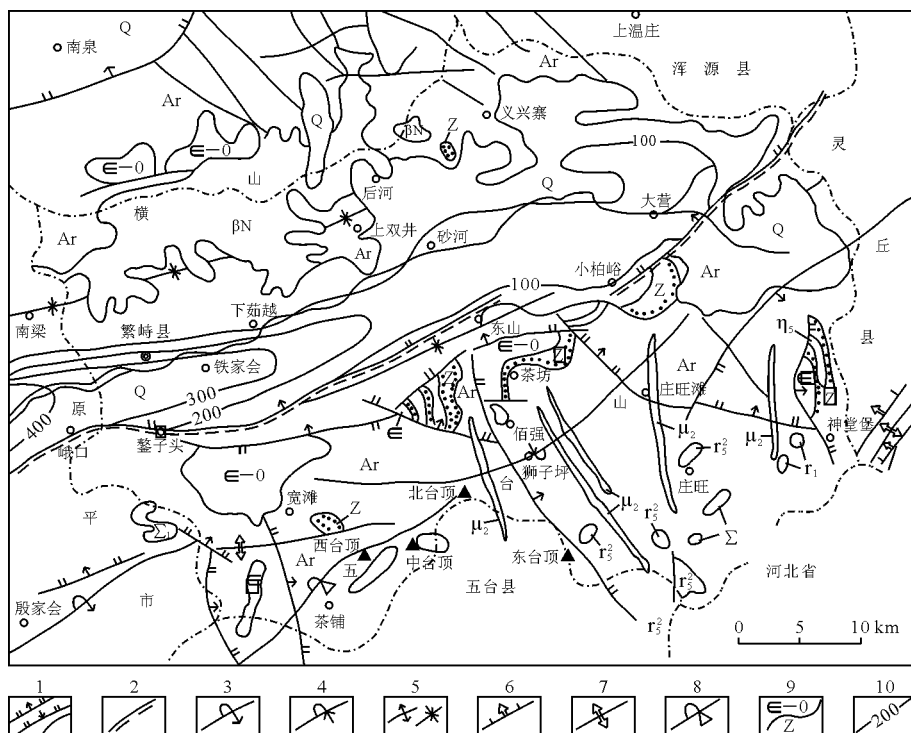


图1 滹沱河源头地下水构造图

3 样品采集与测试方法

3.1 样品采集

为了研究滹沱河源头孔隙水含水层介质的岩性与地下水质的演化特征, 在地面调查的基础上, 2016年3月沿滹沱河流向、地下水流程, 对全县8个主要乡镇饮用地下水取样。采样点分布如图2所示。



图2 滹沱河地下水采样点位置

采样地点分别为繁城、岩头、下茹越、砂河代堡、柏家庄、郝家湾、大营和神堂堡, 覆盖了滹沱河源头8个乡镇。基本代表了研究区地下水的全貌, 反映了地下水的径流途径, 对于研究区孔隙水的循环演化和水质情况的研究具有典型的代表性。采样点水井井深、位置等基本数据来源于2011年全国水利普查数据; 取样装入深色塑料瓶中, 经密封及标签标记后保存于实验室条件下。共采样8组、每组2件, 分别取样2500、500 mL, 相应进行理化全分析及 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 同位素分析。

3.2 同位素试验方法

本次氮氧同位素测试方法采用反硝化细菌法, 该方法较离子交换树脂法省去了复杂的样品前处理, 缩短了分析时间, 降低了分析成本, 并且所需样品量少, 已成为目前国际上先进的硝酸盐氮氧同位素测试方法。一般情况下完全的反硝化过程为: $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2$, 每一过程都是在特定酶的作用下进行。而在该方法中使用的反硝化细菌 (*Pseudomonas aureofaciens*) 缺乏 N_2O 还原酶, 因此

无法将 N_2O 还原为 N_2 ,使得反硝化作用最终产物为 N_2O 。产物 N_2O 的氮氧同位素具有 NO_3^- 和 NO_2^- 中氮氧同位素的信息,自然水体中 NO_2^- 的含量较少,因此可以通过测试产物中的氮氧同位素组成来推断计算水体硝酸盐同位素组成。

同位素测定利用同位素质谱仪(Delta-Plus)连接痕量气体分析仪(TraceGas,配有 Gilson 自动进样器)进行。采用 USGS Reston 稳定同位素实验室的校正方法,以 USGS32、USGS34 和 USGS35 标准样品进行 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的校正。

同位素的测试结果用传统的 δ 值进行整理,即 $\delta_{\text{样品}}(\text{‰}) = ((R_{\text{样品}} - R_{\text{标准}})/R_{\text{标准}}) \times 1000$, $R_{\text{样品}}$ 和 $R_{\text{标准}}$ 分别为样品和标准 $\delta^{15}\text{N}/\delta^{14}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}/\delta^{16}\text{O}$ 的比

值。本研究中的测试结果 $\delta^{18}\text{O}$ 值按照国际标准 VSMOW 进行整理。

4 结果与分析

4.1 地下水样品水化学与同位素组成

地下水水化学变化类型与地下水系统中的生物物理化学作用,如脱硫酸作用、蒸发浓缩作用、阳离子交换作用、硝化作用、反硝化作用等密切相关。繁峙县本次取样点均为居民饮用水源,其地下水类型均为松散岩类孔隙水。

用以采取地下水样品的井深介于 27~94 m,地下水为孔隙潜水或孔隙潜水-承压水。表 1 列出了地下水样品水化学与同位素组成的测试结果。

表 1 滹沱河源头地下水样品测试结果

取样地点	pH	mg/L,‰									$\delta^{15}\text{N}$	$\delta^{18}\text{O}$
		NO_3^-	NO_2^-	Ca^{2+}	K^+	Mg^{2+}	Na^+	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-		
繁城	7.74	17.8	0.004	57.6	2.2	22.3	24.0	249.2	47.6	21.2	6.71	-0.87
岩头	7.70	13.1	0.004	86.4	2.5	21.7	9.3	255.4	90.5	15.9	6.22	3.68
下茹越	7.74	17.7	0.005	66.6	1.8	21.7	42.1	252.3	78.6	35.3	6.69	-0.46
沙河代堡	7.68	11.7	0.004	44.7	2.5	19.3	43.3	264.6	45.2	24.7	7.72	-1.44
柏家庄	7.77	12.3	0.004	65.6	1.9	12.1	15.1	209.2	57.2	14.1	5.30	0.92
郝家湾	7.72	28.7	0.012	55.6	1.7	22.9	28.2	267.7	21.4	21.2	4.83	1.06
大营	7.73	3.6	0.004	50.7	1.4	21.7	35.5	273.8	45.2	21.2	18.77	11.34
神堂堡	7.82	9.6	0.004	55.6	1.4	10.2	10.0	190.8	35.3	12.3	5.00	1.39

结果显示, NO_3^- -N 含量介于 3.6~28.7 mg/L,平均值为 14.3 mg/L,大部分水样已明显超过生活饮用水卫生标准。 $\delta^{15}\text{N}$ 介于 4.83‰~18.77‰,变化范围在 14‰左右,均是正值; $\delta^{18}\text{O}$ 介于 -1.44‰~11.34‰,变化范围在 12‰左右。主要阴阳离子含量变化不大, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 的含量分别为:44.7~86.4 mg/L;10.2~22.9 mg/L;9.3~43.3 mg/L。 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 的含量分别为:190.8~273.8 mg/L;21.4~90.5 mg/L;12.3~35.3 mg/L。

利用表 1 数据做地下水化学组分 piper 图,见图 3。

表 1、图 3 表明重碳酸盐水是滹沱河源头地下水主要水化学类型,且分布相对集中,反映出虽然地下水大面积硝酸盐超标,有污染的趋势,但人为活动影响较小、地下水水质还未达到比较明显的恶化。水化学特征为: Na^+ 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 离子为沿程变幅较大的化学成分; Ca^{2+} 离子含量明显大于 Na^+ 离子,且两者之间存在明显的负相关关系。

以沙河代堡水源为例,反映了含 Ca^{2+} 离子为主的地下水,进入主要吸附有 Na^+ 离子的含水层时,水

中的 Ca^{2+} 离子便置换含水层所吸附的一部分 Na^+ 离子,使地下水中的 Na^+ 离子含量增大、 Ca^{2+} 离子减少; Na^+ 离子与 Cl^- 离子含量存在比较明显的正相关关系;沿地下水流程, HCO_3^- 离子含量存在减小的

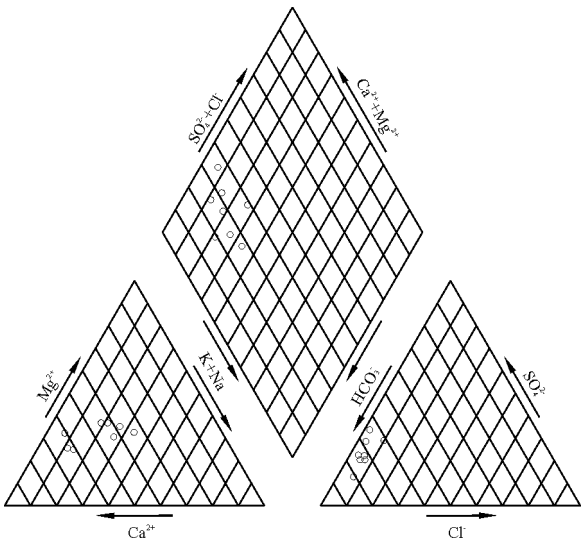


图 3 地下水化学组分 piper 图

趋势,但相对变幅较小,而且是研究区地下水最主要的阴离子成分; Cl^- 离子含量随着地下水流程的增加而增大,且相对变幅变化较大。这种水化学特征,基本上反映了地下水动态为入渗-径流为主、入渗-径流-蒸发为辅,地下水化学作用以溶滤为主、间杂浓缩作用的特点,也表明地表水水质对地下水水质有明显的影响作用^[7]。

4.2 滹沱河源头硝酸盐的分布特征

图4为8个采样点地下水硝态氮对比结果,繁峙县滹沱河源头地下水硝态氮污染已比较严重。极小值为大营样点,极大值为郝家湾样点,平均值为14.3 mg/L,对照《生活饮用水卫生标准》(GB5749-2006), NO_3^- -N的标准值为10 mg/L,6个样点超标,超标率达75%,最大超标1.87倍。量多面广、超标样点主要分布于滹沱河沿岸已成为研究区硝酸盐污染代表性特征之一。

该区域地下水径流方向与地表水径流方向基本一致,即由基岩山区向倾斜平原和冲积平原径流。受地下水补给、径流、排泄条件及污染源污染特点影响,沿地下水流程、滹沱河流向,地下水硝态氮含量多介于9.6~17.8 g/L,存在明显的增加趋势;图4所示,郝家湾以西各样点含量介于11.7~28.7 mg/L,硝态氮含量全部超标。

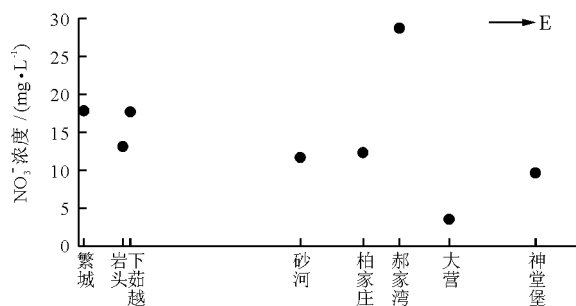


图4 硝态氮沿程变化

4.3 硝态氮同位素特征及溯源

4.3.1 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 沿程变化 图5为8个采样点 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 沿程变化结果,地下水流向由神堂堡到繁城,除大营点($\delta^{15}\text{N}$ 为18.77‰, $\delta^{18}\text{O}$ 为11.34‰)外, $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 值变化范围不大,分别多介于4.83‰~7.72‰、-1.44‰~3.68‰,与硝态氮含量沿程变化规律不同,没有明显的增减变化特点,且总体值偏小,反映出面源污染、土壤溶滤等是目前硝态氮含量增加的主要原因,点源、生活污水及动物粪便污染也是不可忽略的次要因素。

4.3.2 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 与硝态氮含量关系 沿地下水水流

程、滹沱河流向硝态氮含量存在增加的趋势, $\delta^{15}\text{N}$ 无明显的降低现象,基本介于4.83‰~7.72‰,且 NO_3^- 含量较小,一般介于0.004~0.005 mg/L。图6反映了 $\delta^{15}\text{N}$ 与硝态氮含量之间的关系,数据点的分布表明了 $\delta^{15}\text{N}$ 与硝态氮含量之间缺乏明显的消长关系。 $\delta^{18}\text{O}$ 整体较低,一般介于-1.44‰~3.68‰,图7反映了 $\delta^{18}\text{O}$ 与硝态氮含量之间的关系,表明 $\delta^{18}\text{O}$ 与硝态氮含量之间亦缺乏明显的消长关系。氮同位素值存在较大的分布范围,即4.83‰~18.77‰,它们在硝酸盐与氮同位素值分布图上组成的点比较分散说明该研究区地下水中的污染从总体上来说是多源性的。

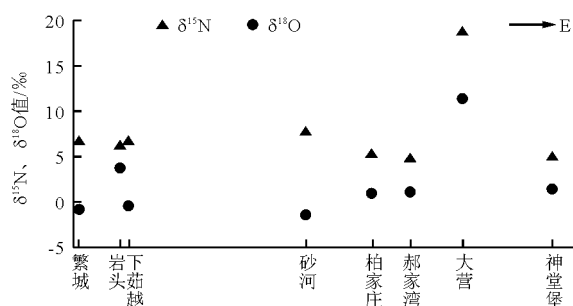


图5 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 沿程变化

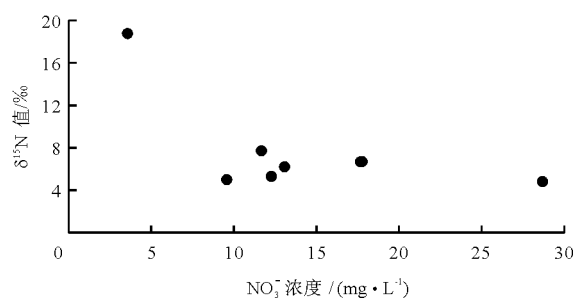


图6 $\delta^{15}\text{N}$ 与硝态氮含量之间的关系

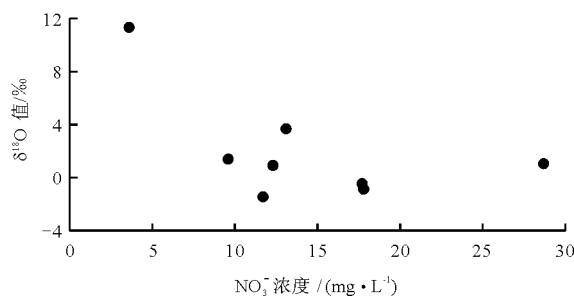


图7 $\delta^{18}\text{O}$ 与硝态氮含量之间的关系

滹沱河地下水补给来源有大气降水、倾斜平原地下水侧向径流、渠道渗漏、灌溉入渗补给等;中深层地下水和浅层地下水之间存在着互补关系,中深层水通过厚度不大的砂土层向上部浅层水发生越流补给;此外,深井多为自流井,但本区由于大面积深

浅层水混合开采,相互间的补排关系比较复杂。总之,研究区地下水补给充分,径流强烈,排泄畅通,水交替积极,构成了一个比较完整的地下水系统。当地下水位较低时,河川径流对地下水进行入渗补给。积极交替的地表水、地下水环境,不可能是一个还原环境。

反硝化作用会引起同位素分馏,使得硝酸盐氮氧同位素组成发生变化,当反硝化作用发生时,残余硝酸盐的 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 会发生同步富集, $\delta^{15}\text{N}/\delta^{18}\text{O}$ 的比值大约是 2:1。而图 5 显示了本次取样的 $\delta^{15}\text{N}/\delta^{18}\text{O}$ 不成这样的比例,再结合区域内地下水环境,说明研究区并未发生明显的反硝化作用, $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 数据可以直接用来判断硝酸盐的来源。

不同来源的硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 的典型值域不同。由于本次测试的 $\delta^{18}\text{O}$ 值普遍较低,介于 $-1.44\text{‰} \sim 11.34\text{‰}$,其中一个样点位于生活污水与动物粪便值域,占水样总数的 12.5%;其余 7 个样点分布于土壤溶滤、生活污水与动物粪便、化肥和降雨中的 NH_4^+ 值域重叠的部分,反映了繁峙县地下水主要受到这 3 种因素共同污染影响,说明人为因素与自然环境并行,共同影响着地下水水质,这部分水样占总数的 87.5%。通常基于 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 两种同位素值,可以结合同位素质量平衡模型,计算 3 种硝态氮来源,计算公式如下:

$$\delta^{15}\text{N} = R_1 \delta^{15}\text{N}_1 + R_2 \delta^{15}\text{N}_2 + R_3 \delta^{15}\text{N}_3 \quad (1)$$

$$\delta^{18}\text{O} = R_1 \delta^{18}\text{O}_1 + R_2 \delta^{18}\text{O}_2 + R_3 \delta^{18}\text{O}_3 \quad (2)$$

$$R_1 + R_2 + R_3 = 1 \quad (3)$$

式中: $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 为水样同位素分析值,下角标 1、2、3 代表任意 3 种硝态氮来源; R 代表硝态氮来源的贡献率,根据 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 值同位素特征、结合环境水文地质条件,对这部分样点的污染来源估算如下:土壤溶滤、生活污水与动物粪便、化肥和降雨中的 NH_4^+ 的贡献率分别为:62%、22%、16%。

综合单纯利用 ^{15}N 和结合 ^{15}N 和 ^{18}O 进行硝酸盐污染溯源,其结果发现繁峙县松散岩类孔隙水硝酸盐污染来源为土壤有机氮、污水和动物粪便和及氮肥,并未发现以 NO_3^- 为直接污染源的成因。同时表明研究区正发生着有机质的矿化作用和硝化作用,并未发生反硝化作用。

5 讨论与结论

5.1 讨论

本次取样中 NO_3^- 含量介于 3.6 ~ 28.7 mg/L,

平均值为 14.3 mg/L,大营最小为 3.6 mg/L,郝家湾最大为 28.7 mg/L,超标率达 75%,最大超标 1.87 倍,郝家湾以下所有样点全部超标。其水化学类型有 H-C、H-CNM、H-CMN、H-CM 和 HS-CM,阳离子无明显规律,阴离子以重碳酸型为主。根据《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006),繁峙县取样区域松散岩类孔隙水为 IV 类水质。随着硝酸盐含量的增加, $\delta^{15}\text{N}$ 无明显的降低现象,且本次取样的 $\delta^{15}\text{N}/\delta^{18}\text{O}$ 均不成比例 2:1,加之积极交替的地表水、地下水环境,说明研究区基本未发生反硝化作用。文献[9]表明滹沱河石家庄地下水中硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}/\delta^{18}\text{O}$ 比值大约是 2:1,说明发生了一定程度的反硝化作用;反硝化作用后硝酸盐的 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值的范围分别为 4.6‰ ~ 13.9‰ 和 1.9‰ ~ 7.8‰,通过校正分析,判定其 NO_3^- 主要来源于当地的化肥和动物粪肥,文献[12]、[16]、[17]的研究也有类似在结论。

土壤有机氮溶滤对地下水硝态氮污染起决定性的影响作用,特别是地下水开采量的不断增大,加强了地下水循环速率,加大了地下水对土壤有机氮的溶滤作用,而硝态氮容易随着土壤水一起运动,通过淋溶进入地下水,造成硝酸盐污染。另一方面,人类生产、生活活动所产生的废弃物对地表水造成了污染,而河道对地下水的入渗补给非常强烈,从而又造成地下水的污染。因此,要减少硝酸盐的污染风险,必须按照国务院最严格水资源管理制度加强水资源保护管理,减少化肥的使用量科学施肥,加快建设生活污水集中处理厂。

5.2 结论

(1)繁峙县取样区域松散岩类孔隙水中滹沱河段地下水硝态氮污染比较严重。本次取样中 NO_3^- 含量介于 3.6 ~ 28.7 mg/L,平均值为 14.3 mg/L,大营最小为 3.6 mg/L,郝家湾最大为 28.7 mg/L,超标率达 75%,最大超标 1.87 倍,郝家湾以下所有样点全部超标。

(2)地下水常量元素 Na^+ 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 离子为沿程变幅较大的化学成分; Ca^{2+} 离子含量明显大于 Na^+ 离子,且两者之间存在明显的负相关关系; Na^+ 离子与 Cl^- 离子含量存在比较明显的正相关关系;沿地下水流程, HCO_3^- 离子含量存在减小的趋势,但相对变幅较小,而且是研究区地下水最主要的阴离子成分; Cl^- 离子含量随着地下水流程的增加而增大,且相对变幅变化较大。基本上反映了地下水动态为入渗-径流为主、入渗-径流-蒸发为辅,地下

水化学作用以溶滤作用为主、间杂浓缩作用的特点。

(3) $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 溯源分析结果表明,12.5%的样点受到生活污水和家畜粪便的污染;87.5%的样点受到土壤溶滤、生活污水和家畜粪便、化肥和降雨的共同污染,相应的贡献率分别为62%、22%、16%。同时表明研究区正发生着有机质的矿化作用和硝化作用。

参考文献:

- [1] 宋颖. 山西省水功能区划及水质状况分析[J]. 山西水利科技, 2006(4): 68-70.
- [2] 范堆相. 山西省水资源评价[M]. 北京: 中国水利水电出版社, 2004.
- [3] 赵鹏宇, 崔 婧, 郑庆荣, 等. 滹沱河流域忻州段地表水功能区水质变化趋势分析[J]. 干旱地区农业研究, 2015, 33(2): 220-224.
- [4] 刘晓东, 郭劲松, 赵鹏宇. 忻州市滹沱河主要支流生态系统健康评价[J]. 环境监测管理与技术, 2016, 28(2): 33-36+68.
- [5] 赵鹏宇, 冯文勇, 崔 婧, 等. 2004-2011年忻州市滹沱河系地表水质变化及影响因素分析[J]. 安全与环境学报, 2015, 15(4): 374-380.
- [6] 崔 婧, 赵鹏宇, 冯文勇, 等. 山西滹沱河山区湿地生态系统健康评价[J]. 湿地科学与管理, 2015, 11(3): 16-19.
- [7] 赵解春, 李玉中, Yamashita Ichiji, 等. 地下水硝酸盐污染来源的推断与溯源方法概述[J]. 中国农学通报, 2010, 26(18): 374-378.
- [8] 徐春英, 李玉中, 李巧珍, 等. 山东潍坊地下水硝酸盐污染现状及 $\delta^{15}\text{N}$ 溯源[J]. 生态学报, 2011, 31(21): 6579-6587.
- [9] 刘 君, 陈宗宇. 利用稳定同位素追踪石家庄市地下水中硝酸盐来源[J]. 环境科学, 2009, 30(6): 1602-1607.
- [10] 徐志伟, 张心昱, 于贵瑞, 等. 中国水体硝酸盐氮氧双稳定同位素溯源研究进展[J]. 环境科学, 2014, 35(8): 3230-3238.
- [11] 邢 萌, 刘卫国, 胡 婧. 汾河、滹沱河水硝酸盐氮污染来源的氮同位素示踪[J]. 环境科学, 2010, 31(10): 2305-2310.
- [12] 王开然, 贾亚男, 胡大超. 基于 ^{15}N 同位素技术的岩溶地下河硝酸盐污染变化特征研究——以重庆青木关地下河为例[J]. 中国岩溶, 2013, 32(1): 57-63.
- [13] 袁利娟, 庞忠和. 地下水硝酸盐污染的同位素研究进展[J]. 水文地质工程地质, 2010, 37(2): 108-113.
- [14] 徐春英, 李玉中, 郝卫平, 等. 反硝化细菌法结合痕量气体分析仪/同位素质谱仪分析水体硝酸盐氮同位素组成[J]. 分析化学, 2012, 40(9): 1360-1365.
- [15] 王开然, 郭 芳, 姜光辉, 等. ^{15}N 和 ^{18}O 在桂林岩溶水污染示踪中的应用[J]. 中国环境科学, 2014, 34(9): 2223-2230.
- [16] 王 松, 裴建国, 染建宏. 利用氮氧同位素研究桂林寨底地下河硝酸盐来源[J]. 地质灾害与环境保护, 2010, 21(4): 54-56+81.
- [17] 鲁垠涛, 刘 芳, 姚 宏, 等. 北京密云水库小流域地下水硝酸盐污染来源示踪[J]. 环境化学, 2016, 35(1): 180-188.
- [18] 李清光, 王仕禄. 滇池流域硝酸盐污染的氮氧同位素示踪[J]. 地球与环境, 2012, 40(3): 321-327.
- [19] 付 斌, 刘宏斌, 胡万里, 等. 凤羽河小流域水质氮磷特征及影响因素分析[J]. 环境监测管理与技术, 2016, 28(5): 34-38.
- [20] 顾慰祖. 同位素水文学[M]. 北京: 科学出版社, 2011.
- [21] 邵益生, 纪 杉. 水土环境中的氮同位素分馏机理[C]//. 第二届全国同位素水文地质方法学术讨论会论文集. 天津: 天津大学出版社, 1993.