doi:10.3799/dqkx.2017.055

江汉平原典型地区季节性水文条件影响下 氮的动态变化规律

沈 帅^{1,2},马 腾^{1,2*},杜 尧^{1,2},邓娅敏³,於昊天^{1,2},罗可文^{1,2}

- 1.中国地质大学环境学院,湖北武汉 430074
- 2.中国地质大学生物地质与环境地质国家重点实验室,湖北武汉 430074
- 3.中国地质大学地质调查研究院,湖北武汉 430074

摘要:江汉平原东部地区地下水硝态氮和氨氮污染严重,地表水一地下水相互作用强烈,季节性水文条件变化极其显著,选取典型试验场地,对试验场内沉积物 $(0\sim25\text{ m})$ 氮形态进行测定,并对地下水氮含量及其他水化学指标进行连续性监测.研究表明:沉积物 NO_3^- -N含量较高 $(25.8\sim119.48\text{ mg/kg})$,是可交换态氮的主要组成部分, NH_3 -N含量与 TOC 和 TN 均呈一定的正相关性,表明 NH_3 -N含量主要受沉积物中埋藏有机质的控制.试验场深度较深 $(\geq 2\text{ m})$ 地下水氮的含量和形态对地下水位波动有明显响应:雨季开始,地下水位抬升,含水介质还原性增强, NO_3^- -N生成受抑制且通过反应消耗,矿化作用加强,导致 NH_3 -N成为氮的主要赋存形态;雨季结束,地下水水位下降,含水介质的氧化性增强, NO_3^- -N的生成受到促进,硝化作用增强而反硝化作用减弱,导致 NO_3^- -N的浓度增加.近地表人类活动(外源输入)对试验场浅表地层(<2 m)地下水氮形态有明显的影响.自然或者人为因素引起的水文条件变化导致地下水流场的变化,从而改变含水介质固有的氧化还原环境,是导致试验场氮季节性变化的主要原因.

关键词: 江汉平原; 三氮; 季节性变化; 地下水; 迁移转化; 水文地质.

中图分类号: P66

文章编号: 1000-2383(2017)05-0674-11

收稿日期: 2017-01-20

Dynamic Variations of Nitrogen in Groundwater under Influence of Seasonal Hydrological Condition in Typical Area of Jianghan Plain

Shen Shuai^{1,2}, Ma Teng^{1,2*}, Du Yao^{1,2}, Deng Yamin³, Yu Haotian^{1,2}, Luo Kewen^{1,2}

1. School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

2.State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

3. Geological Survey, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

Abstract: The pollution of NO₃⁻-N and NH₃-N in groundwater is very serious in the eastern of Jianghan plain, which is characterized by strong interactions between groundwater and surface water and obvious variations of seasonal hydrological condition. Sediment samples along vertical profiles of three boreholes and groundwater samples with different depths in different seasons were sampled to analyze the nitrogen speciation coupled with supporting chemistry in a typical field site. The results show that NO₃⁻-N with concentrations from 25.8 to 119.48 mg/kg is a dominant speciation of the total exchangeable nitrogen in sediments. The NH₃-N concentrations have a good positive correlation with TOC and TN contents in sediments, implying NH₃-N was mainly influenced by organic matter. The concentration and speciation of nitrogen in the groundwater deeper than 2 m show a significant response to the fluctuation of groundwater level. During the monsoon season, groundwater level increased, enhancing the reducing potential of aquifer media. As a result, NO₃⁻-N was not liable to be produced and was more likely to be con-

基金项目:中国地质调查局项目(No.12120114069301);国家自然科学基金项目(No.41372252);国家水体污染控制与治理科技重大专项子课题(No.2012ZX07204-003-04).

作者简介:沈帅(1993—),男,硕士研究生,主要从事地下水污染与防治方面的研究工作.ORCID:0000-0002-4320-1422.E-mail:shuaishen0317@163.com * 通讯作者:马腾,ORCID:0000-0003-2827-9579.E-mail:mateng@cug.edu.cn

sumed by denitrification. At the same time, with the mineralization enhanced, NH_3 -N was gradually becoming the main speciation of dissolved inorganic nitrogen. After the monsoon season, groundwater level declined, enhancing the oxidizing potential of aquifer media. As a result, nitrification was enhanced and denitrification was limited, and the concentration of NO_3 -N increased. Anthropogenic activities near the surface had a significant effect on the concentration and speciation of nitrogen in the groundwater shallower than 2 m. In summary, under the coupled influence of natural and anthropogenic factors, seasonal hydrological change resulted in the variation of redox potential, which was the main trigger for seasonal variation of nitrogen concentration and speciation in the groundwater.

Key words: Jianghan plain; three-nitrogen; seasonal variation; groundwater; migration and transformation; hydrogeology.

0 引言

地下水氮污染是当今国际社会面临的严重的环 境地质问题之一,世界上约有 110 个国家和地区报 道过发生地下水氮污染事件,关于其污染来源、污染 机理等一直受到国内外学者的广泛关注(Hinkle et al., 2007; 陈新明等, 2013; Norrman et al., 2015).地下水对于氮的自净能力有限,使得氮污染 对地下水环境造成长远危害,其中硝酸盐和亚硝酸 盐会在一定条件下形成稳定的致癌物,影响人体健 康(王东升, 1998).作为工农业大国,我国地下水氮 污染问题严重,其中昆明盆地浅层地下水氨氮含量 最高达到了 46.67 mg/L(叶许春等,2007),而在北 方环渤海的北京、河北等地地下水硝态氮含量最高 达到了 87.7 mg/L(赵同科等, 2007; 马洪斌等, 2012),远超地下水质量标准(DZ/T 0290-2015)中 规定的Ⅲ类水 0.5 mg/L 和 20 mg/L,给当地居民的 生活和生产用水造成严重影响.

季节性水文条件的变化使含水介质的氧化还原环境发生动态变化,尤其体现在地表水一地下水相互作用带,对于污染物的迁移转化具有重要意义(Zhang et al.,2014;郑倩琳等,2016).氨化作用、硝化作用等氮的转换过程主要发生在地表水一地下水相互作用强烈地带(SW-GW),这些过程受氧的有效性控制,进而影响地下水中的氮循环(Sophocleous,2002;McHale et al.,2004;滕彦国等,2007).

氮是一种氧化还原敏感性元素,地表水一地下水相互作用引起的氧化还原条件变化潜在地影响着氮的迁移与形态转化(Christensen et al.,1987;李勇等,2016).雨季开始,地下水位抬升,深层低氧还原性地下水将包气带变为饱水状态,使环境偏还原;而雨季结束,地下水位下降,包气带恢复不饱和状态,溶解氧含量增加,使环境偏氧化,与氮相关的反应过程随着环境改变而发生变化,进而影响氮循环(Dhar et al.,2008; Marzadri et al.,2014).

江汉平原位于长江中游,湖北省中南部,由长江与汉江冲积而成,河湖混杂,是中国海拔最低的平原之一(张玉芬等,2016).根据笔者前期调查,江汉平原东部地区地下水硝态氮(0~297.5 mg/L)和氨氮(0~19.7 mg/L)污染严重,同时由于其特殊的自然地质背景(降水丰富、河湖混杂、多层粘性土分布)和强烈的人类活动(农业养殖、灌溉开采),地表水一地下水相互作用强烈,季节性水文条件变化极其显著(特别是地表水位波动)(Duan et al.,2015).开展该地区季节性水文条件影响下氮的动态变化规律研究,不仅可丰富地下水氮循环过程的相关理论,且可为区域性地下水氮污染的防治提供科学依据.

鉴于此,本项目组选取在江汉平原仙桃市沙湖镇夹河村建立小型地表水一地下水相互作用试验场地,通过对试验场内沉积物(0~25 m)氮形态的测定和地下水氮含量及其他水化学指标的连续性监测,研究试验场沉积物氮的分布及地下水氮的季节性变化特征,旨在更深入地揭示江汉平原地表水一地下水系统中氮的动态变化规律及影响机理.

1 地表水一地下水相互作用试验场概况

1.1 试验场水文地质条件

夹河试验场位于汉江主要支流——通顺河的次一级支流,总体上呈东西向分布,20世纪90年代之后,当地居民大规模开展水产养殖活动,导致此河流逐渐演变为一系列相互具有水力联系的池塘.试验场地为图1中红色矩形框所圈定的区域.河流宽度约为30m;北部为一片空地,植被较发育;南部隔公路为一片水稻田(图1).试验场范围内第四系含水层包括浅层全新统孔隙潜水含水层和上更新统孔隙承压含水层(图2).

全新统浅层孔隙含水层[Qhg]主要由粘土和淤泥质粘土组成,河流南部由于修建有公路,表层分布有大面积回填土,该层含水介质透水性弱,径流条件

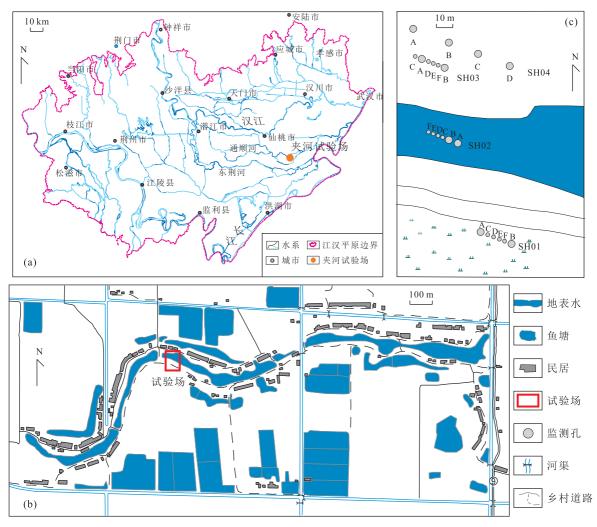


图 1 地表水一地下水相互作用试验场位置

Fig.1 Location of the interaction between SW-GW field site in the Jianghan plain

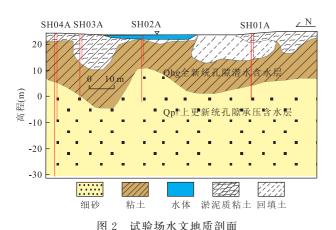


Fig.2 Hydrogeological profile in the field site

差,水位埋深为 0.3~1.0 m,与地表水之间的联系比较紧密,其水位和水质均受地表水明显影响.在丰水期,该层地下水受大气降水和地表水的双重补给;在枯水期,该层地下水补给地表水,地下水位的动态受

季节性控制,水质较差,水量较少,无法作为供水层位.上更新统孔隙承压含水层[Qp3*]主要岩性为细砂,有机质含量较为丰富,局部有粘性土透镜体.该层含水介质透水性较好,水位埋深为 0.5~1.2 m.该砂层上覆有一层连续的相对隔水层,隔水层的岩性主要为粘土和淤泥质粘土,颗粒较细,渗透系数较低,持水性好.该层含水层水量较为丰富,易于开采,是该区域的主要供水层位.

试验场所在区域地势较为平坦,区域内地下水的补给、径流、排泄主要受其埋藏条件以及周边水系影响.试验场地下水主要通过大气降水、地表水体和农田灌溉补给,通过蒸发和人工开采排泄.研究区属于亚热带季风气候区,全年气候温和,雨量充沛.全区降水丰富,主要集中于5~8月份,约占全年总降水的50%,多年平均降水量为1000~1200 mm.研究区每年从5月开始进入丰水期,6月水位最高,从

Table 1 Seasonal variations of water level at different depths in the field site						
监测点编号 -	全新统浅层孔隙潜水水位(m)			上更新统浅层孔隙承压水位(m)		
	丰水期	枯水期	水位变化	丰水期	枯水期	水位变化
SH01	21.47	21.20	0.27	21.70	21.25	0.45
SH02	21.78	21.34	0.44	21.87	21.34	0.53
07700	04.05	24.00		04.55	24.00	

江汉平原地表水一地下水相互作用试验场不同深度含水层水位季节性变化

SH03 0.39 21.65 21.33 0.32 21.77 21.38 SH04 21.58 21.58 0.00 21.85 21.31 0.54

9月开始进入枯水期,2月水位最低.地表水和浅层 孔隙水受大气降水的控制,丰水期水位迅速上升,水 位变幅高达 0.44 m,上更新统承压水的测压水位对 大气降水的响应相对延迟(表1).

1.2 监测点布设

试验场内共布设 SH01、SH02、SH03 和 SH04 四列多水平监测孔,四列监测孔彼此平行(图 1b). 本研究主要针对不同深度含水层的地下水进行氮形 态季节性监测,同一列监测孔由几个不同深度的钻 孔组成,SH01、SH02 和 SH03 列多水平监测孔 A~ F 孔的深度分别为 25 m、10 m、4 m、2 m、1 m 和 0.5 m(其中 SH04 列 A~D 井深度分别为 160 m、60 m、 25 m 和 10 m). 监测点布设如图 1 所示,其中 SH02 多水平监测孔布设于地表水体中,目的是查明 SW-GW 交互带内氮的分布特征;SH01 和 SH03 多水平 监测孔分别布设于河流南侧水稻田和北侧村户旁, 目的在于查明近地表人类活动对地下水中氮形态季 节性变化的影响;SH04 多水平监测孔则主要是对 不同含水层氮的分布特征进行监测.

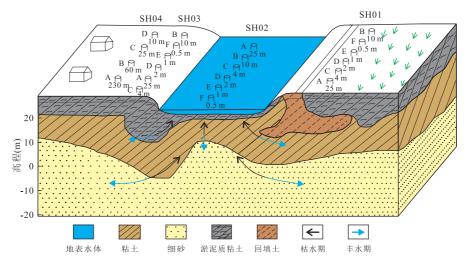
试验场内监测井均采用 PVC-U 井管, A 井和 B 井的管径为146 mm,主要采集25 m和10 m深度的

地下水;C~F井的管径为30 mm,利用测压管采集 浅层孔隙水.为了对特定深度地下水水文地球化学 特征进行监测,故只在特定深度埋置滤水管,并在其 外填充颗粒均匀的石英砂,上层止水材料选择含杂 质很低的膨润土,从而汇集不同深度的地下水.

1.3 试验场水流场

试验场内共布设有22个钻孔,为了准确掌握场 地内水流系统的特征,笔者于枯水期(2016年1 月)、丰水期(2015年6月)对各钻孔地下水和地表 水的水位标高进行测量,加以分析得出试验场地表 水和地下水之间的补排关系.根据水位标高数据可 知:枯水期,地表水的水位标高最低,河流两侧监测 孔水位标高较高,且随井孔深度增大而降低,故地下 水由外汇集到池塘之中,从而向地表水排泄;丰水 期,地表水体的水位标高最高,监测孔水位较低,故 地下水由内流向两岸,补给地下水(图 3).

受季节性影响,试验场地下水流场在不断改变, 导致试验场地表水、地下水之间的补排关系发生季 节性变化,地表水一地下水相互作用强烈,从而影响 地下水水流形态和试验场内氮循环过程.



试验场丰水期、枯水期水流场示意

Fig.3 Sketch of groundwater flow field in dry and wet season of field site

2 样品采集与测试

2.1 沉积物样品采集与测试

本次研究选取 3 个深度为 25 m 的钻孔 (SH01A、SH02A、SH03A)进行沉积物样品测试.其中表层粘性土沉积物直接将长 40 cm 的 PVC 管放入钻机(标贯器)采取原装土样,根据岩性变化每1~2 m 采取 40 cm 样品,样品管两端盖紧后再用石蜡密封;中深层沉积物样品直接在钻机钻取的岩心上截取,根据岩心变化每 1~2 m 采集 20 cm 样品,并用保鲜膜和锡箔纸包裹.将取好的所有沉积物样品均装入真空袋抽真空,再放入冰箱内于 4 ℃下保存.

沉积物样品 TN、TOC 的测定在中国科学院水生生物研究所完成,沉积物的含水率采取烘干法测定.沉积物可交换态 NH_3 -N、 NO_3 -N、 NO_2 -N 的测定采用 KCl 提取法(HJ 634-2012).取沉积物样品 5 g 和 2 mol/L 的 KCl 溶液 50 mL 置于 50 mL 聚乙烯离心管中,以 160 r/min 的速度和 25 $^{\circ}$ 的温度在全温度恒温培养摇床中振荡 2 h,再以 4 000 r/min 的速度在台式高速离心机中离心 10 min.取离心管内的上清液,经 0.45 μ m 滤膜过滤后,采用便携式分光光度 计测定 平衡溶液中 NH_3 -N、 NO_3 -N、 NO_2 -N 的含量.其中固定态铵是沉积物氮素中相对稳定的形态,短期内不参与循环(马红波等,2003),故在本研究中不作为重点讨论.

2.2 水样采集与测试

试验场于 2014 年底建成,考虑到对于自然环境 扰动,于 2015 年 3 月开始正式监测,每 3 个月监测一 次水位及水质.取样时,为保证地下水样的新鲜度,先 抽水 10 min 以上,再进行取样.本次研究选取 2015 年 3 月、6 月、9 月和 2016 年 1 月对试验场内的地表水和 地下水进行取样分析.采用双通道多参数水质分析仪 (HQ40D,HACH,美国)现场测定水样的 pH 值、溶解 氧(DO)、电导率(SEC)、氧化还原电位(Eh)和水温(T),其他指标测试手段如表 2 所示.

通过 $0.45~\mu m$ 微孔滤膜对水样进行抽滤,去除水样悬浮物.抽滤后的水样分别装入 $4~ \sim 50~m L$ 的聚乙烯瓶中,其中 1~ m 加入浓硝酸使水样的 pH 值<2,用于常规阳离子分析;1~ m 加入浓盐酸,并用锡箔纸包裹严实,避光保存,用于总砷分析;1~ m 加入浓磷酸,用于溶解性有机碳(DOC)的分析;另 1~ m 和活不酸化,用于常规阴离子分析;此外,另取 500~ m L未抽滤的水样用于碱度分析.以上样品在分装之后立即放入冷藏箱中保存.

3 结果与讨论

3.1 沉积物中氮的空间分布规律

沉积物中氮的分布特征,可为深入理解地下水 中氮的赋存与分布提供必要的背景信息.笔者选取 试验场内 3 个 25 m 深度的钻孔 SH01A、SH02A、 SH03A,使用其连续岩心进行沉积物三氮含量分析. 通过对沉积物不同深度三氮、总氮(TN)与总有机碳 (TOC)含量的分析,其分布显示出如下特征(图 4): (1)总体上,3个钻孔沉积物不同形态氮及总有机碳 的含量从上往下展现出较为一致的变化,指示了试 验场较为均质的地下环境;(2)表层沉积物的 NH3-N含量较低,并随着深度的增加而增大,在约 12 m 深度时达到最大值(13~30 mg/kg),随着深度 的进一步增加,其含量又逐渐降低;(3)沉积物 NO₃ -N 含量总体上比较高,约 25.8~119.48 mg/ kg,是沉积物可交换态氮的主要组成部分,随着深 度的增大,其含量逐渐增加;(4)沉积物 TN 与 TOC 含量变化区间分别为 145.39~1 179.55 mg/kg 和 1.23~17.36 g/kg,总体上表现为表层含量较高,随 着深度增加而逐渐减小的趋势.

表 2 水样测试手段及方法

Table 2 Testing means and methods for water samples

	_		
检测指标	仪器或方法	最低检出浓度	检测单位
现 场 NH ₃ -N、NO ₃ N、 NO ₂ N和Fe ²⁺ 浓度	便携式分光光度计 (HACH2800,美国)	0.01 mg/L、0.1 mg/L、0.001 mg/L 和0.01 mg/L	现场测试
碱度	碱度滴定法	0.01 mg/L	现场测试
常规阳离子	电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-OES(iCAP 6300),美国 热电公司)	0.000 1 mg/L	中国地质大学(武汉) 教育部长江三峡库区 地质灾害研究中心
常规阴离子	美国赛默飞 ICS-2100 离子色 谱仪	0.001 mg/L	中国地质大学(武汉) 地质调查研究院

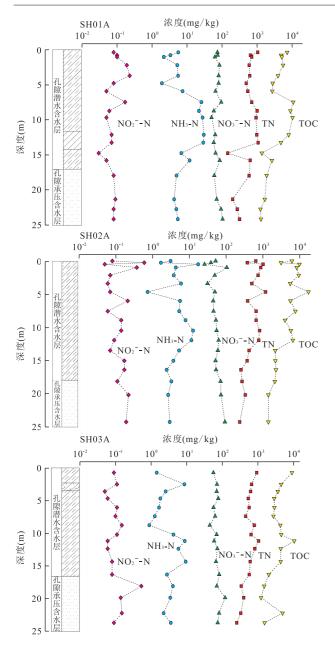


图 4 SH01A、SH02A、SH03A 钻孔沉积物垂向岩性及 三氮含量变化

Fig. 4 Variation of contents of 3-nitrogen in sediment samples from SH01A, SH02A, SH03A borehole with depth

沉积物中 C/N 值与有机物的来源有关,可以将 C/N 值作为初步判断沉积物中有机物来源的依据. 一般来讲, C/N 值为 4~12, 表明有机质主要来源于河流水生植物; 而陆源植物 C/N 值一般在 15 以上(王丽莎等, 2010). 沉积物 C/N 值与有机质的分解速度是反相关的, 当 C/N 值较小时(<20), 有机氮的矿化速率将超过无机氮的固持速率, 从而增加有效氮的含量(鲁彩艳和陈欣, 2004). 试验场沉积物

C/N 值为 3.08~14.74,指示了有机质主要来源于河流水生植物,以及较快的有机氮矿化速率.

沉积物 TOC 与 TN 含量呈正相关关系(图 5), 说明有机质在很大程度上影响着氮的分布. NH_3-N 含量与 TOC 和 TN 均呈现一定的正相关性,其中总氮主要由有机氮组成,这表明 NH_3-N 含量主要受沉积物中埋藏有机质的控制;而 NH_3-N 含量与 NO_3^--N 未表现出明显的相关性,暗示了沉积物中 NO_3^--N 有着与 NH_3-N 不同的来源.

3.2 地下水氮的季节性变化特征

3.2.1 钻孔地下水中氮的季节性变化 从 2015 年 3 月~2016 年 1 月的监测周期内,试验场 19 口井中地下水的 NH_3 -N 浓度为 $0.08 \sim 6.55$ mg/L, NO_3^- -N浓度为 $0 \sim 40.7$ mg/L, NO_2^- 浓度为 $0 \sim 0.047$ mg/L.其中 25 m 深度的井水中 NH_3 -N 浓度普遍高于深度较浅的井,试验场内地下水 NO_3^- -N 浓度表现出较高的非均质性,整体上浅层孔隙水中 NO_3^- -N 浓度会高于承压水;地下水中 NO_2^- -N 浓度含量较低且未表现出明显规律性,本研究内不作为重点.

地下水位的季节性波动会直接引起地下介质氧 化还原环境的变化,如图 6 所示:从雨季前到雨季 后,钻孔地下水中的溶解氧含量与氧化还原电位呈 现出先下降后升高的趋势.这表明,地下水位的抬升 导致了含水介质还原性的增强,而地下水位的下降 则使地下环境的氧化性增强.值得注意的是,钻孔地 下水的氧化还原电位始终为负值,说明含水介质总 体上处于偏还原的环境,地下水位波动引起的实质 上是氧化还原程度的增强或减弱.

氧化还原环境的变化,潜在地影响着地下水中氮的季节性变化(图 6):雨季前(3 月),NH₃-N和NO₃-N浓度均较低;雨季开始(6 月),NH₃-N浓度显著升高,而NO₃-N浓度总体缓慢下降;雨季结束后(9 月和 1 月),地下水NH₃-N浓度总体开始降低,NO₃-N浓度则呈现较为显著的升高趋势.其中以SH01A尤为显著,NH₃-N浓度由3月份的0.34 mg/L增加至6月份的4.2 mg/L,雨季后(9月)浓度降至1.97 mg/L;而NO₃-N浓度由3月份的1.33 mg/L降至6月份的0.89 mg/L,雨季后(9月)浓度则增至25.02 mg/L.不同监测孔地下水中氮浓度的变化具有一定的差异性,很可能是由于含水介质局部的非均质性导致地球化学反应强度的差异所引起.

基于钻孔地下水中氮含量整体的季节性变化规

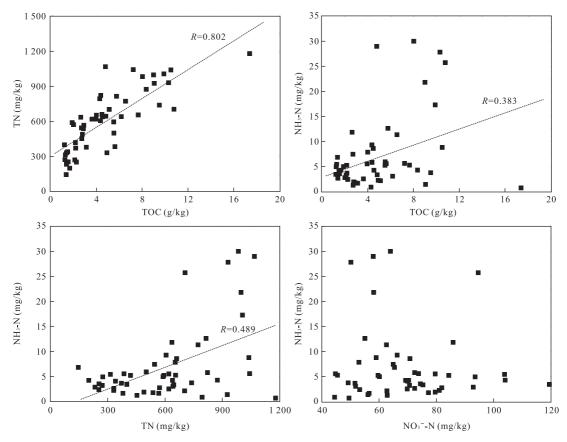


图 5 试验场沉积物 TOC-TN、TOC-NH3-N、TN-NH3-N 和 NO3 --N-NH3-N 关系

Fig. 5 Relationship between TN and TOC, TOC and NH_3-N , NH_3-N and TN, NH_3-N and NO_3 -N for the sediments from field site

律,可以初步指示影响氮形态转化的地球化学过程: 雨季开始,随着地下水位的抬升,含水介质的还原性增强,硝化作用受到抑制而反硝化作用增强,矿化作用强度也增加,这导致 NO_3 -N 的生成受到抑制且通过反应消耗,故其含量下降;而 NH_3 -N 浓度明显增高,说明此时受到促进的矿化作用形成 NH_3 -N 的速率已经远大于受到抑制的硝化作用消耗 NH_3 -N 的速率. 此外,异化还原作用也会导致 NO_3 -N 的减小和 NH_3 -N 的增加,其一般发生于强还原、富有机碳和少量 NO_3 -N 的环境中(Lu et al.,2013),试验场钻孔地下水在雨季时即处于此种环境中,暗示了异化还原作用作为一种可能过程的发生.

雨季后,地下水位逐渐下降,含水介质的氧化性增强,硝化过程增强而反硝化过程减弱,矿化作用也减弱,导致 NH₃-N 浓度减少而 NO₃-N 浓度增加,也表明此时硝化过程消耗 NH₃-N 的速率大于矿化作用生成 NH₃-N 的速率.而异化还原作用的贡献在此种条件下可以忽略,由于地层氧化性的增强和较

高的 NO_3^- -N 浓度并不利于此过程的发生(Laverman *et al.*, 2007).

此外,地下水的间歇性抽提、当地居民的季节性 农耕活动等,可能会造成地表水与不同深度地下水 之间的混合,也会潜在地引起外源物质(氧气和污染 源等)的输入,从而影响地下水中氮的迁移和形态转 化(邓娅敏等,2015).

3.2.2 浅层测压管孔隙水中氮的季节性变化特征 浅层孔隙水三氮形态的季节性变化规律显示(图7):对于 2 m 和 4 m 深度的孔隙水,从雨季(6 月)开始,NH₃-N 的百分含量显著增加,其中以 4 m 深度 的孔隙水尤为明显,而 NO_3^- -N 的百分含量则普遍 减小;随着雨季结束(9 月),地下水 NH_3 -N 的百分含量逐渐减小, NO_3^- -N 的百分含量缓慢增大,其中 SH01C、SH02C、SH03C 共 3 个 4 m 深度孔隙水的 NH_3 -N 的百分含量由 6 月份的 100%分别下降至 1 月份的 28.17%、66.29% 和 82.0%,而相应地 NO_3^- -N的百分含量由 0%分别升至 70.42%、32.91%和 17.83%.

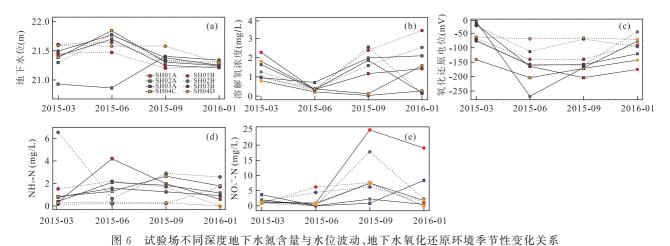


Fig. 6 Seasonal variation of nitrogen concentration in groundwater at different depth responding to fluctuation of water level and seasonal variation of redox environment in groundwater

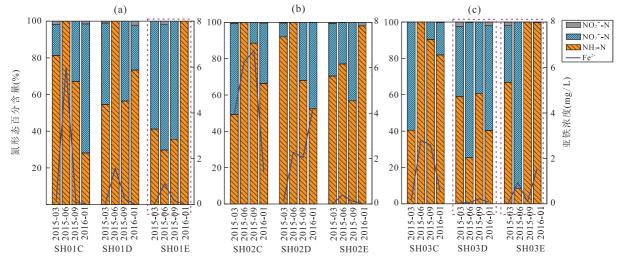


图 7 试验场浅层潜水氮形态季节性变化与亚铁浓度对比

Fig. 7 Comparison of seasonal variation of nitrogen speciation and Fe²⁺ concentration in shallow groundwater in the field site

氧化还原环境仍是影响试验场 2 m、4 m 深度孔隙水中氮的季节性变化的主要原因,其中以 4 m 深度孔隙水中氮的季节性变化规律最为显著.雨季开始, Fe^{2+} 浓度增加(图 7),表明随着地下水位的抬升,含水介质还原性增强,硝化作用受到抑制而反硝化作用增强,矿化作用也相对加强,地下水中NO₃⁻-N生成受阻且通过反应消耗,导致 NH₃-N成为氮的主要赋存形态;雨季结束, Fe^{2+} 浓度大幅减小,表明随着地下水位的下降,含水介质氧化性增强,硝化作用增强而反硝化作用减弱,矿化作用也减弱,矿化作用生成 NH_3 -N的速率小于硝化过程消耗 NH_3 -N的速率,导致 NO_3 ⁻-N的百分含量缓慢增加.

值得注意的是,试验场浅部 1 m 深度(SH01E、

SH03E)和部分 2 m 深度孔隙水(SH03D)氮形态呈现出不同的季节性变化规律(图 7 虚线框),这可能是受近地表人类活动的影响:试验场内表层分布有连续的粘性土且渗透性差,地表污染源对于较深部地下水的影响较小,但对于浅表地层孔隙水氮季节性变化影响却较大.SH01 和 SH03 多水平监测孔分别布设于水稻田及居民用地,浅表地层孔隙水氮的来源主要受农药输入和生活垃圾淋滤的影响,外源污染输入强度的改变可能是导致浅表地层孔隙水氮季节性变化异常的主要原因.

综上所述,试验场沉积物 C/N 值为 $3.08 \sim 14.74$,指示了有机质主要来源于河流水生植物以及较快的有机氮矿化速率,沉积物是地下水潜在的氮库.试验场深度较深(≥ 2 m)地下水中 NH_3-N 和

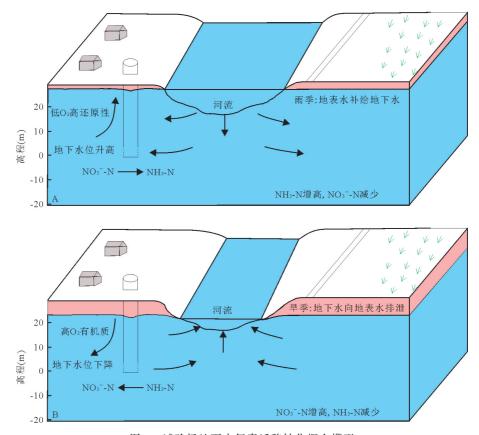


图 8 试验场地下水氮素迁移转化概念模型

Fig.8 Conceptual model of the transfer and transformation among nitrogen for the groundwater in the field site

NO₃ -N 季节性变化显著,随着地下水位波动,含水介质的氧化还原环境发生变化,从而影响矿化及硝化反应,改变地下水中氮的形态;浅表地层(<2 m)地下水 NO₃ -N 季节性变化异常,推测雨水淋滤生活垃圾和农业化肥的外源输入是导致浅表地层孔隙水氮季节性变化异常的主要原因(图 8).

4 结论

(1)试验场沉积物 NO_3^--N 含量较高(25.8~119.48 mg/kg),是沉积物可交换态氮的主要组成部分;沉积物 C/N 值为 $3.08\sim14.74$,指示有机质主要来源于河流水生植物且具有较快的有机氮矿化速率; NH_3-N 含量与 TOC 和 TN 均呈较好的正相关性,表明 NH_3-N 含量主要受沉积物中埋藏有机质的控制;而 NH_3-N 含量与 NO_3^--N 未表现出明显的相关性,暗示了沉积物中 NO_3^--N 有着与 NH_3-N 不同的来源.

(2)试验场深度较深(≥2 m)地下水氮的含量 和形态季节性变化显著,与地下水位波动有明显的 响应关系:雨季开始,地下水位抬升,含水介质还原 性增强,NO₃⁻-N的生成受到抑制且通过反应消耗,矿化作用相对加强,导致 NH₃-N成为氮的主要赋存形态;雨季结束,地下水位下降,含水介质的氧化性增强,NO₃⁻-N的生成受到促进,矿化作用减弱,NO₃⁻-N的浓度增加;除此之外,近地表人类活动(外源输入)对试验场浅表地层(<2 m)孔隙水氮的含量和形态有明显影响,雨水淋滤生活垃圾和农业化肥可能是导致浅表地层孔隙水氮季节性变化异常的主要原因.自然因素或者人为因素引起的水文条件变化导致地下水流场的变化,从而改变含水介质固有的氧化还原环境,是导致试验场氮季节性变化的主要原因.

References

Chen, X.M., Ma, T., Cai, H.S., et al., 2013. Regional Control of Groundwater Nitrogen Contamination. *Geological Science and Technology Information*, 32 (6): 130 — 143,149 (in Chinese with English abstract).

Christensen, J.P., Smethie Jr, W.M., Devol, A.H., 1987. Benthic Nutrient Regeneration and Denitrification on the Washington Continental Shelf. Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers, 34 (5-6):1027—

- 1047.doi:10.1016/0198-0149(87)90051-3
- Deng, Y.M., Wang, Y.X., Li, H.J., et al., 2015. Seasonal Variation of Arsenic Speciation in Shallow Groundwater from Endemic Arsenicosis Area in Jianghan Plain. Earth Science, 40 (11): 1876 — 1886 (in Chinese with English abstract).
- Dhar, R.K., Zheng, Y., Stute, M., et al., 2008. Temporal Variability of Groundwater Chemistry in Shallow and Deep Aquifers of Araihazar, Bangladesh. *Journal of Contaminant Hydrology*, 99 (1-4): 97-111. doi: 10.1016/j.jconhyd.2008.03.007
- Duan, Y. H., Gan, Y. Q., Wang, Y. X., et al., 2015. Temporal Variation of Groundwater Level and Arsenic Concentration at Jianghan Plain, Central China. *Journal of Geochemical Exploration*, 149: 106 — 119. doi: 10.1016/j. gexplo.2014.12.001
- Hinkle, S. R., Böhlke, J. K., Duff, J. H., et al., 2007. Aquifer-Scale Controls on the Distribution of Nitrate and Ammonium in Ground Water near La Pine, Oregon, USA.

 Journal of Hydrology, 333(2-4):486-503. doi:10.
 1016/j.jhydrol.2006.09.013
- Laverman, A. M., Canavan, R. W., Slomp, C. P., et al., 2007.

 Potential Nitrate Removal in a Coastal Freshwater Sediment (Haringvliet Lake, the Netherlands) and Response to Salinization. Water Research, 41(14):3061—3068.doi:10.1016/j.watres.2007.04.002
- Li, Y., Zhang, W.W., Yuan, J.H., et al., 2016. Research Advances in Flow Patterns and Nitrogen Transformation in Hyporhe-ic Zones. *Journal of Hohai University* (Natural Sciences), 44(1):1-7 (in Chinese with English abstract).
- Lu, C. Y., Chen, X., 2004. Effect of Organic Carbon on the Mineralization Process of Organic Nitrogen in Organic Material with Different C/N Ratio. Journal of the Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, 21(1):108-112(in Chinese with English abstract).
- Lu, W. W., Zhang, H. L., Shi, W. M., 2013. Dissimilatory Nitrate Reduction to Ammonium in an Anaerobic Agricultural Soil as Affected by Glucose and Free Sulfide. European Journal of Soil Biology, 58: 98 104. doi: 10. 1016/j.ejsobi.2013.07.003
- Ma, H.B., Li, X.X., Hu, C.S., 2012. Status of Nitrate Nitrogen Contamination of Groundwater in China. *Chinese Journal of Soil Science*, 43(6):1532-1536 (in Chinese with English abstract).
- Ma, H.B., Song, J.M., Lü, X.X., et al., 2003. Nitrogen Forms and Their Functions in Recycling of the Bohai Sea Sediments. *Geochimica*, 32(1):48-54(in Chinese with English abstract).

- Marzadri, A., Tonina, D., McKean, J. A., et al., 2014. Multi-Scale Streambed Topographic and Discharge Effects on Hyporheic Exchange at the Stream Network Scale in Confined Streams. *Journal of Hydrology*, 519:1997—2011.doi:10.1016/j.jhydrol.2014.09.076
- McHale, M.R., Cirmo, C.P., Mitchell, M.J., et al., 2004. Wetland Nitrogen Dynamics in an Adirondack Forested Watershed. *Hydrological Processes*, 18(10): 1853 1870. doi:10.1002/hyp.1452
- Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China, 2012. Soil-Determination of Ammonium, Nitrite and Nitrate by Extraction with Potassium Chloride Solution-Spectrophotometric Methods, HJ 634-2012. China Environmental Science Press, Beijing (in Chinese).
- Ministry of Land and Resources of the People's Republic of China, 2015, Standard for Groundwater Quality, DZ/T 0290 2015, Geological Publishing House, Beijing (in Chinese).
- Norrman, J., Sparrenbom, C.J., Berg, M., et al., 2015. Tracing Sources of Ammonium in Reducing Groundwater in a Well Field in Hanoi (Vietnam) by Means of Stable Nitrogen Isotope (δ¹⁵ N) Values. Applied Geochemistry, 61:248—258.doi:10.1016/j.apgeochem.2015.06.009
- Sophocleous, M., 2002. Interactions between Groundwater and Surface Water: The State of the Science. Hydroge-logy Journal, 10(1): 52 67. doi: 10.1007/s10040 001-0170-8
- Teng, Y. G., Zuo, R., Wang, J. S., 2007. Hyporheic Zone of Groundwater and Surface Water and Its Ecological Function. *Earth and Environment*, 35(1):1-8(in Chinese with English abstract).
- Wang, D.S., 1998. Relation between Fresh Groundwater Evolution and Some Diseases Caused by Drinking Water.

 Acta Geoscientia Sinica, 19(4): 443-448 (in Chinese with English abstract).
- Wang, L. S., Shi, X. Y., Zhang, C. S., 2010. Distribution and Origins of Organic Carbon and Organic Nitrogen in ECS Sediments of High-Frequency HABs Areas. Marine Environmental Science, 29(2):165-169 (in Chinese with English abstract).
- Ye, X.C., Zhang, S.T., Song, X.L., et al., 2007. Nitrogen Distribution and Pollution Mechanism of Fleet Layer Groundwater in Kunming Basin. *Journal of Soil and Water Conservation*, 21(4):185-188, 200 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, L., Wang, S. R., Wu, Z. H., 2014. Coupling Effect of pH and Dissolved Oxygen in Water Column on Nitrogen Release at Water-Sediment Interface of Erhai Lake,

- China. *Estuarine*, *Coastal and Shelf Science*, 149:178—186. doi:10.1016/j.ecss.2014.08.009
- Zhang, Y.F., Li, C.A., Sun, X.L., et al., 2016. Sediment Magnetism Characteristics and Its Climatic Environment Significance of Northeast Margin of Jianghan Plain.

 Earth Science, 41 (7): 1225 1230 (in Chinese with English abstract).
- Zhao, T. K., Zhang, C. J., Du, L. F., et al., 2007. Investigation on Nitrate Concentration in Groundwater in Seven Provinces (City) Surrounding the Bo-Hai Sea. *Journal of Agro-Environment Science*, 26 (2): 779 783 (in Chinese with English abstract).
- Zheng, Q.L., Wang, Y.Y., Yan, Y.N., et al., 2016. Identification of Prior Control Areas for Nitrogen Pollution Blocking in Shallow Groundwater in Huai River Basin. *Journal of Nanjing University* (Natural Sciences), 52(1): 103-114 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 陈新明,马腾,蔡鹤生,等,2013.地下水氮污染的区域性调控 策略.地质科技情报,32(6);130-143,149.
- 邓娅敏,王焰新,李慧娟,等,2015.江汉平原砷中毒病区地下水砷形态季节性变化特征.地球科学,40(11):1876-1886.
- 李勇,张维维,袁佳慧,等,2016.潜流带水流特性及氮素运移 转化研究进展.河海大学学报:自然科学版,44(1): 1-7.
- 鲁彩艳,陈欣,2004.有机碳源添加对不同 C/N 比有机物料

- 氮矿化进程的影响.中国科学院研究生院学报,21(1): 108-112.
- 马洪斌,李晓欣,胡春胜,2012.中国地下水硝态氮污染现状研究.土壤通报,43(6):1532-1536.
- 马红波,宋金明,吕晓霞,等,2003.渤海沉积物中氮的形态及 其在循环中的作用.地球化学,32(1):48-54.
- 中华人命共和国环境保护部,2012.土壤氨氮、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮的测定氯化钾溶液提取一分光光度法,HJ 634-2012.北京:中国环境科学出版社.
- 中华人民共和国国土资源部,2015.地下水水质标准,DZ/T 0290-2015.北京:地质出版社.
- 滕彦国,左锐,王金生,2007.地表水一地下水的交错带及其 生态功能,地球与环境,35(1):1-8.
- 王东升,1998.地下淡水演变与水致疾病.地球学报,19(4): 443-448.
- 王丽莎,石晓勇,张传松,2010.东海赤潮高发区沉积物中有 机碳、有机氮的分布及其来源.海洋环境科学,29(2): 165-169.
- 叶许春,张世涛,宋学良,等,2007.昆明盆地浅层地下水氮的 分布及污染机理,水土保持学报,21(4):185-188,200.
- 张玉芬,李长安,孙习林,等,2016.江汉平原东北缘麻城剖面 磁化率特征及气候环境意义. 地球科学,41(7): 1225-1230.
- 赵同科,张成军,杜连凤,等,2007.环渤海七省(市)地下水硝酸盐含量调查.农业环境科学学报,26(2):779-783.
- 郑倩琳,王妍妍,闫雅妮,等,2016.淮河流域浅层地下水氮污染阻断优先控制区识别.南京大学学报:自然科学,52 (1):103-114.