https://doi.org/10.3799/dqkx.2021.020



岩溶裂隙含水层中石油类有机物的自然衰减机制

郭永丽,章 程*,吴 庆,全洗强

自然资源部广西岩溶动力学重点实验室,中国地质科学院岩溶地质研究所,广西桂林,541004

摘 要:石油类有机物污染是地下水环境领域亟须解决的关键课题.本次研究耦合数值模拟和水文地球化学技术模拟岩溶裂 隙含水层中石油类有机物的自然衰减过程并定量计算其自然衰减机制.基于 BIOSCREEN 模型的模拟计算可知,近 30 年对 流、弥散、稀释等物理过程和生物降解过程对石油类有机物衰减贡献率的平均值分别为 31.53% 和 68.47%,生物降解作用是岩 溶裂隙含水层自然修复能力的主要机制.利用质量守恒定律分析水化学(HCO₃⁻⁻、NO₃⁻⁻)和同位素(δ¹⁵N_{NO3}、δ¹⁸O_{NO3}和 δ¹³C_{DIC}) 之间的相关关系可知石油类有机物生物降解贡献地下水 HCO₃⁻⁻的平均值为 33.93%;石油类有机物生物降解消耗主要电子受 体 NO₃⁻⁻贡献地下水 δ¹³C_{DIC}的百分率为 30.77% 且其占总生物降解的 90.69%.

关键词:石油类有机物;自然衰减过程;模拟;定量计算;环境地质. 中图分类号: P641.69 文章编号: 1000-2383(2021)06-2258-09

收稿日期:2020-12-25

Natural Attenuation Mechanisms of Petroleum Hydrocarbons in a Fractured Karst Aquifer

Guo Yongli, Zhang Cheng*, Wu Qing, Quan Xiqiang

Institute of Karst Geology, CAGS / Key Laboratory of Karst Dynamics, Ministry of Natural Resources and Guangxi Zhuang Autonomous Region, Guilin 541004, China

Abstract: It is vital to prevent the pollution of petroleum hydrocarbons in the groundwater environment globally. In the paper it uses numerical simulation method and hydrogeochemical techniques to simulate the natural attenuation processes of petroleum hydrocarbons in the fractured aquifer and calculate the natural attenuation mechanisms quantitatively. BIOSCREEN model was used to simulate the natural attenuation processes of petroleum hydrocarbons, the contribution rates of physical processes and biodegradation processes to the total natural attenuation are 31.53% and 68.47%, respectively, and biodegradation was the main mechanism for the natural remediation ability of fractured karst aquifer. Inter-relationships between water chemistries (HCO₃⁻, NO₃⁻) and isotopes ($\delta^{15}N_{NO_3}$, $\delta^{18}O_{NO_3}$ and $\delta^{13}C_{DIC}$) were analyzed by the principle of quality conservation in the research. The average contribution rate of biodegradation to the concentration of HCO₃⁻ in the groundwater system was 33.93%. Ion of NO₃⁻ was the main electron acceptor in the anaerobic biodegradation processes of petroleum hydrocarbons without methanogenic activity. The process of petroleum hydrocarbon biodegradation consuming NO₃⁻ contributes 30.77% to the $\delta^{13}C_{DIC}$ in the groundwater system, which accounts for 90.69% of total biodegradation of petroleum hydrocarbons in the fractured karst aquifer. **Key words:** petroleum hydrocarbon; natural attenuation process; simulation; quantitative calculation; environment geology.

引用格式:郭永丽,章程,吴庆,等,2021.岩溶裂隙含水层中石油类有机物的自然衰减机制.地球科学,46(6):2258-2266.

基金项目:国家自然科学基金项目(No.41702277);中国地质科学院基本科研业务费项目(No.2020004);对发展中国家科技援助项目(No. KY201802009);国家重点研发计划项目(No.2020YFE0204700);广西自然科学基金项目(No.2018GXNSFDA050002).

作者简介:郭永丽(1989-),女,助理研究员,主要从事岩溶水环境方面的研究.ORCID:0000-0003-4360-2944.E-mail:ylguo89@163.com * **通讯作者:**章程,E-mail:zhangcheng@mail.cgs.gov.cn

第6期

0 引言

石油类有机物污染已是全球地下水环境领域 亟须解决的关键科学问题之一.在地下水石油类有 机物污染修复技术研究中,自然修复技术(monitored natural attenuation,MNA)适合野外现场修复、 经济廉价、耗能低且对周围环境无害(Varjani and Upasani,2017;Marić et al.,2018;Lee et al.,2019), 可用于识别石油类有机污染物的自然衰减机制,为 污染场地修复提供理论依据(姜伟男,2020).自然修 复过程包括物理(非破坏性)过程和化学(破坏性) 过程,物理过程包括溶解、对流、弥散、扩散和吸附 等作用;化学过程为一系列氧化还原反应的生物降 解过程,能够有效降低石油类有机物浓度(Müller et al.,2017;Sperfeld et al.,2018).

中国北方岩溶地下水是北方很多城市和能源 基地的供水水源,其受到溶隙网络介质控制,透水 性相对较均匀,常有统一的水动力场和宏观渗流介 质.与孔隙含水介质相比,岩溶裂隙介质具有空间 非均质性,岩溶裂隙含水系统中石油类有机污染物 运移通道较复杂,石油类有机物在短时间尺度内波 动较强烈(Zhu et al.,2000),而长时间尺度的连续观 测可识别其变化特征.基于水化学属于地下水天然 示踪剂的特征耦合水动力因素可以提供有关岩溶 含水层系统功能的重要信息(Pavlovskiy and Selle, 2015;苏春利等,2019;王泽君等,2020),岩溶水化 学(水文地球化学技术)和岩溶水动力学(地下水数 值模拟)相结合能够有效地识别岩溶裂隙含水层中 石油类有机物的自然衰减机制.

本文选取岩溶发育相对均匀、资料较丰富且容 易获取的中国北方岩溶裂隙含水系统——大武水 源地.20世纪80年代,淄博市临淄区内齐鲁石化公 司的建立给当地带来经济快速发展的同时,污水的 排放及泄漏给大武水源地带来很大的污染风险.近 几十年来监测的地下水石油类有机物浓度最大 值为78.23 mg/L(1994年7月)(Zhu et al.,2000), 约是饮用水标准(0.30 mg/L)(GB 5749-2006)的 261倍.以往的研究多是评估当时的石油类有机物 污染状况(刘新华等,1996;Zhu et al.,2000;李沫蕊 等,2014;郭永丽等,2018;高宗军等,2019),Guo et al.(2020)探讨了近三十年来岩溶裂隙含水层石 油类有机物污染特征及其生物降解机制,研究结果 表明石油类有机物已成为影响区内岩溶裂隙水环 境的主要因素之一.目前,尚未定量区分岩溶裂隙 含水层石油类有机物的自然衰减过程.

BIOSCREEN模型可模拟地下水体中碳氢化 合物的自然修复过程(Karanovic et al., 2007: Atteia and Höhener, 2012),包括对流、弥散、吸附等物理过 程以及有机污染物的生物降解过程,获取有机污染 组分的去除率(Chiu et al., 2017). 地下水系统中石 油类有机物的自然修复过程会改变地下水水化学 组分和同位素特征(Marić et al., 2018; Varjani and Upasani,2017),利用这些指标变化特征的反馈机制 可揭示石油类有机物的生物降解特征.同位素技术 在分析含水层水动力特征、水力联系、定量识别污 染源和污染强度等具有独特的优势(李培月, 2016);利用生物降解产物(HCO3⁻等)和电子受体 (NO₃⁻等)的同位素特征可解译地下水中石油类有 机物的生物降解过程(Jin et al., 2014; Lv et al., 2019).本论文耦合数值模拟技术和水文地球化学方 法开展岩溶裂隙含水层中石油类有机物的自然衰 减机制研究,首先基于BIOSCREEN模型模拟并定 量区分石油类有机物的自然衰减过程,再进一步结 合水文地球化学技术定量计算石油类有机物的自 然衰减机制,为研发岩溶水环境中石油类有机物的 污染修复技术提供理论依据和科学指导.

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区位于山东省淄博市临淄区的大武水源 地,是暖温带大陆性气候条件下形成的典型岩溶裂 隙含水系统,年平均气温和降水量分别为13℃和 630 mm.区内地下水接受上游地下水的侧向径流补 给和大气降水的入渗补给,年内地下水位变幅在 0.15~16.74 m,包气带厚度约为25 m,岩性为砂质 粘土/砂岩/灰岩/白云岩;岩溶含水层厚度约为 700 m,含水介质为溶蚀裂隙网路,地下水富水性的 空间分布指示着含水介质的空间异质性、强径流带 和主径流方向(北北东向,NNE)(图1).

齐鲁石化公司厂区第四系地层厚度较薄(1~ 12 m);建厂初期有些地下排污管道直接放置在裸 露的灰岩上,污水腐蚀排污管道泄露进入岩溶含水 层,成为岩溶地下水石油类有机物的污染源(Zhu et al., 2000).近三十年的连续监测数据显示污染源 区石油类有机物浓度具有明显降低趋势(Guo et al., 2020),岩溶裂隙含水系统中石油类有机物的



Fig.1 The schematic hydrogeological map of the study area 1. 松散岩类孔隙水, <100 m³/d2. 松散岩类孔隙水, 100~1000 m³/d; 3. 松散岩类孔隙水, >1000 m³/d;4. 碳酸盐岩类裂隙岩溶水, <100 m³/d;5. 碳酸盐岩类裂隙岩溶水, 100~1000 m³/d;6. 碳酸盐岩 类裂隙岩溶水, 1000~5000 m³/d;7. 碳酸盐岩类裂隙岩溶水, >5000 m³/d;8. 裸露碎屑岩裂隙水、层间岩溶裂隙水, <100 m³/d;9. 裸露碎屑岩裂隙水、层间岩溶裂隙水, 100~1000 m³/d;10. 取样点;11. 断层;12. 富水线;13. 石化厂区;14. 径流方向

自然衰减机制是本次研究的重点,为岩溶裂隙水资 源保护及水环境优化提供技术支撑.

1.2 研究方法

1.2.1 地下水检测 野外现场利用便携式仪器(法国 PONSEL)测定岩溶地下水环境参数(pH等),酸碱 滴定盒测定岩溶地下水的Ca²⁺(mg/L)和HCO₃⁻ (mmol/L).采集的岩溶地下水样品4℃冷藏保存, 7 d内测试水化学离子、有机物和同位素.水化学离 子、有机物、δD和δ¹⁸O由中国地质科学院岩溶地质 研究所岩溶地质与资源环境测试中心分析测试,检 测误差小于±5%;δ¹⁵N_{NOs}、δ¹⁸O_{NOs}和δ¹³C_{DIC}由自然 资源部第三海洋研究所分析测试,检测精度为± 0.3‰,分别基于空气中氮气的氮同位素丰度比值、 VSMOW(vienna standard mean ocean water)和VP-DB(vienna pee dee belemnite)标准化取值.

1.2.2 BIOCREEN 模型 区内岩溶裂隙含水层中石 油类有机物的自然衰减过程包括水动力作用和生 物降解过程(Guo *et al.*, 2020), BIOSCREEN 模型 加入了电子受体用于模拟污染晕的衰减过程 (Sookhak Lari *et al.*, 2019), Domenico解析模型模 拟的是有机污染组分的多维运移过程,考虑了稀 释、对流和弥散等物理过程以及生物降解过程,模 型方程如下:

$$\frac{C(x, y, z, t)}{(C_0 + BC)} = \frac{1}{8} \exp\left[\frac{x}{\alpha_x 2} \left(1 - (1 + 4\lambda \alpha_x / v)^{1/2}\right)\right]$$
$$erfc\left[\frac{(x - vt(1 + 4\lambda \alpha_x / v)^{1/2}}{2(\alpha_x vt)^{1/2}}\right]$$
$$\left\{erf\left[\frac{(y + Y/2)}{2(\alpha_y x)^{1/2}}\right] - erf\left[\frac{(y - Y/2)}{2(\alpha_y x)^{1/2}}\right]\right\},$$
$$\left\{erf\left[\frac{(Z)}{2(\alpha_z x)^{1/2}}\right] - erf\left[\frac{(-Z)}{2(\alpha_y x)^{1/2}}\right]\right\} - BC$$
(1)

其中:

$$BC = \sum \frac{C(ea)_n}{UF_n}, \qquad (2)$$

C(x,y,z,t)为t时刻,坐标为(x,y,z)的污染物浓度 (mg/L); C_0 为t=0时,污染源处污染物浓度值(mg/L);x为距污染源下游的距离(m);y为距污染晕中 心线的距离(m);z为监测点距地下水水面的距离 (m); a_x 为地下水纵向弥散度(m); a_y 为地下水横向 弥散度(m); a_z 为地下水垂向弥散度(m); λ 为一级 衰减速率(d⁻¹);v为地下水渗流速度(m/d);i为水 力坡度(cm/cm);Y为污染源宽度(m);Z为污染源 深度(m);BC为生物降解容量(mg/L);C(ea)为电 子受体浓度差(mg/L);UF为电子受体的利用因 子;n为电子受体的个数.

1.2.3 水文地球化学技术 NO₃⁻是区内岩溶地下水 石油类有机物厌氧生物降解主要的电子受体 (Guo et al., 2020),基于稳定同位素(δ¹⁵N_{NO3}和 δ¹⁸O_{NO3})质量守恒定律定量计算不同污染源对地下 水 NO₃⁻的贡献比例,识别 NO₃⁻的污染端元及影响 程度.文中利用稳定同位素多源线性混合模型计算 区内地下水中 NO₃⁻各种污染来源的贡献比例,计 算方程如下:

$$\delta_{\mathrm{N}} = f_1 \delta_1 + f_2 \delta_2 + f_3 \delta_3 , \qquad (3)$$

$$\lambda_0 = f_1 \lambda_1 + f_2 \lambda_2 + f_3 \lambda_3 , \qquad (4)$$

$$1 = f_1 + f_2 + f_3$$
, (5)

其中: f_1 、 f_2 、 f_3 为不同污染源所占比例; δ_1 、 δ_2 、 δ_3 为不 同污染源的氮同位素值; λ_1 、 λ_2 、 λ_3 为不同污染源的氧 同位素值; δ_N 和 λ_0 分别是地下水水点的氮和氧同位 素值.

区内岩溶地下水 pH的平均值为 7.13, 且未检 测出 CO_3^{2-} 和 OH⁻,游离 CO_2 仅为 HCO₃⁻的 1%. 因 此, 区内地下水的碱度和 DIC 近似等于 HCO₃⁻. 区 内石油类有机物的生物降解作用影响着水体中 HCO₃⁻和 δ^{13} C_{DIC}. 区内地下水系统是覆盖型的岩溶 含水层, 可看作是一个封闭的系统; 地下水体中的 HCO₃⁻一部分来源水岩相互作用(P_c), 一部分来源 有机物生物降解产物 CO_2 溶于水(P_o). 本次研究基 于碳酸盐岩(δ^{13} C_c)、石油类有机物(δ^{13} C_o)和水体 (δ^{13} C_{DIC})的碳同位素, 利用质量守恒和线性混合定 律定量计算地下水中 δ^{13} C_{DIC}来源于石油类有机物生 物降解的比例, 计算方程如下:

$$P_c + P_o = 1 , \qquad (6)$$

$$P_{o} \times \delta^{13} C_{o} + P_{c} \times \delta^{13} C_{c} = \delta^{13} C_{DIC}.$$
⁽⁷⁾

2 结果与讨论

2.1 基于 BIOSCREEN 模型的石油类有机物自然 衰减特征

针对研究区石油类有机物的污染历史,1994年 7月在污染源检测出的石油类有机物浓度值最大, 表明此之前污染源未查明,污染物持续进入岩溶含 水层中;之后随着有效措施的实施以及岩溶裂隙含 水系统本身的自然修复能力,污染源区石油类有机 物浓度逐渐降低到2019年的0.36 mg/L.研究区污 染源持续释放石油类有机物进入到岩溶裂隙含水 层中,同时也受到含水系统本身的自然修复作用, 污染源区石油类有机物浓度是随着时间变化的,而 BIOSCREEN模型中将污染源设置为垂直于地下 水流向、恒定浓度、持续释放的矩形面源(张小茅 等,2019);因此,通过改变 BIOSCREEN 模型中污染源的输入方式,可更精准地反映真实情景.本次研究将石化厂区所在位置不同时期检测的地下水石油类有机物浓度值作为初始浓度值,开展石油类有机物的自然衰减过程研究.

本次模拟分为1994—1999年(a)、1999—2009 年(b)和2009-2019年(c)3个阶段,分别利用1999 年、2009年和2019年的野外实测数据验证3个阶段 的模拟结果.石油类有机物厌氧生物降解过程消耗 电子受体的顺序是 $NO_3^- \rightarrow Mn^{4+} \rightarrow Fe^{3+} \rightarrow SO_4^{2-} \rightarrow$ HCO₃⁻. 由于区内岩溶裂隙含水介质岩性简单, 矿 物种类较少,即方解石、白云石及少量石膏杂质,水 溶液元素中Fe和Mn含量微小.结合Guo et al. (2020)的分析结果,本次模拟重点考虑NO₃⁻和 SO4²⁻电子受体的生物降解,基于污染源区NO3⁻和 SO_4^{2-} 浓度值与背景值的差值($\Delta NO_3^{-} \pi \Delta SO_4^{-}$)利 用式(2)计算生物降解量.模型所需输入的水文地 质参数及相关实测值详见表1和表2.图2展示的是 不同时期地下水水流方向上的模拟结果,横坐标是 与污染源之间的距离,纵坐标是石油类有机物的浓 度值.BIOSCREEN模型模拟结果包括无降解过程、 一级衰减过程和混合反应过程,其中混合反应过程 包括水动力条件影响的对流、弥散和稀释等物理过 程(一级衰减过程)以及消耗各种电子受体的生物 降解过程,对比3种模拟情景可知,混合反应过程模 拟结果能够较准确地显示岩溶裂隙含水层中石油 类有机物的迁移转化过程.受控于BIOSCREEN模 型中污染源输入特征的影响,靠近污染源的模拟结 果偏大,其下游模拟结果越来越接近实测值,

NO3⁻被证实是区内岩溶裂隙含水层中石油类 有机物厌氧生物降解过程主要的电子受体,基于水

Table 1Parameter values for the model						
序号	参数	取值	序号	参数	取值	
1	模拟面积长度(m)	18 000	9	土壤密度(g/m ³)(刘姝媛,2016)	2.43	
2	模拟面积宽度(m)	7 000	10	分配系数(mL/g)(刘姝媛,2016)	0.12	
3	污染源宽度(m)	2 000	11	一级衰减系数(d ⁻¹)(Guo et al., 2010)	3.76×10^{-3}	
4	污染源深度(m)(刘新华等,1996)	20	12	$\Delta {\rm NO_3}^-({\rm mg}/{\rm L})$	(a):14.86;(b):44.97;(c):10.06	
5	纵向弥散度(m)	5	13	$\Delta SO_4^{-}(mg/L)$	(a):50.13;(b):9.89;(c):1.97	
6	横向弥散度(m)	0.5	14	$\mathrm{UF}_{\mathrm{NO}_3}(\mathrm{Guo}\ et\ al., 2020)$	4.81	
7	垂向弥散度(m)	0.05	15	UFso ₄ (Guo <i>et al.</i> , 2020)	4.65	
8	渗透速度(m/d)(Zhu et al., 2000)	152.70	16	$C_0(mg/L)$	(a):51.86;(b):10.26;(c):3.52	

表1 模型输入值

表2 不同时期石油类有机物实测浓度值

Table 2	The measured concentrations of petroleum hydro
	carbons in different periods

在仏(a)	石油类有机物浓度(mg/L)					
平历(ā)	D4	D5	D7	D12	D13	
1999	14.60	12.40	7.56	6.70	1.20	
2009	1.577	0.361	0.018	0.008	0.004	
2019	_	0.356	0.011	0.005	0.001	

体中δ¹⁵N_{NOs}和δ¹⁸O_{NOs}的分析结果可知区内地下水 中NO₃⁻具有稳定的补给来源,且人类活动是造成 NO₃⁻浓度变化的主要原因(Guo et al., 2020).污 染源区地下水中NO₃⁻浓度从1999年的17.58 mg/L 逐渐上升到2019年的56.71 mg/L.齐鲁石化公司成 立初,防污和防渗等设备较差,污废水腐蚀性较强, 导致排污管道破裂致使20世纪90年代地下水中石 油类有机物浓度值最高;地下水的大量开采导致水 动力场发生明显地改变,水力坡度较大(尚宇宁, 2013),水动力作用较强,物理过程对石油类有机物 衰减的贡献率较大(表3).20世纪90年代人类活动 对地下水NO₃⁻的影响初步显现,NO₃⁻值较低,生物 降解强度较弱且其对石油类有机物衰减的贡献率 也较低,但仍然高于物理过程的衰减贡献率(表3). 基于不同时期3种情景的模拟结果可计算出近30 年不同时期一级衰减过程以及生物降解过程对石 油类有机物衰减贡献率的平均值分别为31.53%和 68.47%(表3),由于生物降解过程是不可逆的且能 够有效降低石油类有机物浓度,因此生物降解作用 是岩溶裂隙含水层自然修复能力的主要机制,可为 解决岩溶裂隙含水系统中石油类有机物污染问题 提供科学依据.岩溶裂隙含水系统中NO₃ 浓度值 越高,其自身修复石油类有机物的能力越强,但也 会导致NO₃ 污染,此次研究可为地下水中石油类 有机物的自然修复技术研发提供理论依据.

2.2 基于水文地球化学方法的石油类有机物的生物降解机制

2.2.1 石油类有机物的生物降解特征 生物降解过 程是降低地下水石油类有机物浓度的主要机制,地 下水系统中水文一生物一地球化学过程往往涉及 多种不同的元素,基于水化学离子、石油类有机物 和环境同位素之间的内在联系,可解译地下水系统 中石油类有机物的生物降解机制.NO₃⁻⁻作为区内石 油类有机物厌氧生物降解过程中主要的电子受体, 对其开展区内石油类有机物的生物降解机制研究, 在地下水有机污染修复技术领域具有重要的科学 价值.本次研究选取 NO₃⁻⁻和 HCO₃⁻⁻分别作为优先 利用的电子受体和石油类有机物生物降解产物的



Fig.2 Simulation results

a.1994—1999年;b.1999—2009年;c.2009—2019年

表3 一级衰减过程和生物降解过程贡献率汇总

Table 3 The summary of contribution rates of first-decay processes and mixing reaction processes

贡献率	1994—1999年 平均值	1999—2009年 平均值	2009—2019年 平均值	总平均值
一级衰减过程(%)	47.15	22.02	25.43	31.53
生物降解过程(%)	52.85	77.98	74.57	68.47



 $\label{eq:rescaled} Fig.3 \quad Graphs \ of \ correlations \ among \ hydrochemical \ ions \ and \ isotopes \\ a.NO_3^- - \delta^{15}N_{NO_3}; b.NO_3^- - \delta^{18}O_{NO_3}; c.\delta^{15}N_{NO_3} - \delta^{18}O_{NO_3}; d.HCO_3^- - NO_3^-; e.HCO_3^- - \delta^{13}C_{DIC}; f.NO_3^- - \delta^{13}C_{DIC}; g.HCO_3^- - \delta^{15}N_{NO_3}; h.\\ \delta^{15}N_{NO_4} - \delta^{13}C_{DIC}; i.\delta^{18}O_{NO_4} - \delta^{13}C_{DIC} \\ \end{array}$

代表,基于 HCO₃⁻、NO₃⁻、δ¹⁵N_{NO3}、δ¹⁸O_{NO3}和δ¹³C_{DIC} 之间的相关关系(图3)来解译岩溶裂隙含水系统中 石油类有机物的生物降解机制.

石油类有机物的生物降解过程中微生物会倾 向于利用电子受体的轻同位素,致使地下水电子受 体的重同位素较富集(Lv et al., 2018).地下水 $\delta^{15}N_{No_{3}}$ 和 $\delta^{18}O_{No_{3}}$ 随着 NO₃⁻浓度的升高而降低(图 3a,3b)且具有正相关关系(图 3c),表明区内石油类 有机物的生物降解过程具有消耗 NO₃⁻的厌氧呼吸. 石油类有机物¹³C偏负,其生物降解产物 CO₂溶于水 形成 HCO₃⁻会降低 $\delta^{13}C_{DIC}$.NO₃⁻浓度值越低,表明 生物降解过程消耗的 NO₃⁻浓度值越低,表明 大, $\delta^{13}C_{DIC}$ 值越低, $\delta^{15}N_{No_{3}}$ 越高;因此区内地下水中 HCO₃⁻随着 NO₃⁻浓度值的降低而升高(图 3d), $\delta^{13}C_{DIC}$ 随着 HCO₃⁻的升高而降低(图 3e), $\delta^{13}C_{DIC}$ 随 着 NO₃⁻浓度值的降低而降低(图 3f), $\delta^{15}N_{No_{3}}$ 随着 HCO₃⁻的升高而升高(图 3g), $\delta^{13}C_{DIC} = \delta^{15}N_{NO_3}$ 和 $\delta^{18}O_{NO_3}$ 呈现负相关(图 3h,3i). 假如区内石油类有机 物的生物降解具有产甲烷过程的发生,分馏作用使 得 CH₄中¹³C 亏损,CO₂中的¹³C 较富集,导致地下水 $\delta^{13}C_{DIC}$ 值较高(Kendall,1998);而区内 $\delta^{13}C_{DIC}$ 随着 HCO₃⁻的升高而降低表明石油类有机物的厌氧生 物降解无产甲烷过程的发生(图 3e).

石油类有机物的生物降解过程是一系列的氧 化还原反应,本次研究利用消耗NO₃⁻电子受体过 程影响的水化学和同位素特征,可清晰地解译出岩 溶裂隙含水层中石油类有机物的厌氧生物降解机 制,也进一步证实了区内石油类有机物的厌氧生物 降解过程主要利用NO₃⁻电子受体.

2.2.2 定量计算石油类有机物的生物降解机制研究 区地下水中NO₃⁻具有铵肥、土壤氮和污废水3种来 源(Guo *et al.*, 2020),污染源区地下水中 $\delta^{15}N_{NO_{3}}$ 和 $\delta^{18}O_{NO_{3}}$ 的平均值分别为 6.42%和 9.62%,利用 Ken-

表4 3种 NO3 来源的同位素变化范围及其来源比例统计

Table 4	Isotopic variation ranges and	l contribution	rates of	ĺ
	three sources for $\mathrm{NO_3}^-$			

	同位素变	来源比例(%)			
类型	$\delta^{15}N_{\rm NO_3}$	$\delta^{18} O_{\rm NO_3}$	最小值	平均值	最大值
铵肥	-7.08~5.09	$-5.42 \sim 14.79$	10.44	37.50	48.62
土壤氮	$-2.31 \sim 8.30$	$-5.42 \sim 14.79$	16.78	42.13	66.87
污废水	0~24.72	$-5.42 \sim 14.79$	16.45	20.37	22.70

dall(1998)统计出的铵肥、土壤氮和污废水的 $\delta^{15}N_{No_3}$ 和 $\delta^{18}O_{No_3}$ 的变化范围,基于多源线性混合模型(方程3、4和5)计算地下水中NO₃⁻⁻来自铵肥、土壤氮和污废水的平均比例分别为37.50%、42.13%和20.37%(表4).铵肥被农作物利用,经硝化过程使得 $\delta^{15}N_{No_3}$ 和 $\delta^{18}O_{No_3}$ 落在土壤氮范围内,而土壤氮是稳定氮源;污废水随着人类活动的变化而变化,即使贡献率较低,但其在地下水NO₃⁻⁻来源及石油类有机物的生物降解过程中发挥着重要作用.

石油类有机物生物降解消耗 NO₃⁻电子受体过 程中的分馏作用,使得 $\delta^{15}N_{NO_3}$ 随着 NO₃⁻浓度值的 降低而升高,而 $\delta^{18}O_{NO_3}$ 受此过程的影响不大. 铵肥、 土壤氮和污废水三种污染源 $\delta^{15}N_{NO_3}$ 和 $\delta^{18}O_{NO_3}$ 的相 关关系线性方程分别为 $\delta^{18}O_{NO_3}=1.66 \delta^{15}N_{NO_3}+$ 6.33、 $\delta^{18}O_{NO_3}=3.37 \delta^{15}N_{NO_3}-13.21$ 和 $\delta^{18}O_{NO_3}=$ 0.82 $\delta^{15}N_{NO_3}-5.42$ (Kendall, 1998),结合计算出的 3 种污染源的混合比例,区内地下水 $\delta^{15}N_{NO_3}$ 和 $\delta^{18}O_{NO_3}$ 的线性方程为 $\delta^{18}O_{NO_3}=2.21 \delta^{15}N_{NO_3}-4.30$. 受到石 油类有机物生物降解过程消耗 NO₃⁻电子受体的影 响,当前地下水中 $\delta^{15}N_{NO_3}$ 和 $\delta^{18}O_{NO_3}$ 的线性方程为 $\delta^{18}O_{NO_3}=1.33 \delta^{15}N_{NO_3}-0.28$ (图 3c).基于生物降解前 后两个线性方程斜率值间的差异计算出石油类有 机物生物降解作用影响 $\delta^{15}N_{NO_4}$ 的程度为 39.82%.

碳酸盐岩矿物 δ^{13} C 值的平均值是 -2.00%, 有 机物的 δ^{13} C 值为 -26.60% (Parker *et al.*, 2012); 区 内岩溶地下水 δ^{13} C_{DIC} 的变化范围是 -12.45%~ -9.04%, 平均值是 -10.35%.利用方程(6)和(7) 计算得出石油类有机物生物降解贡献地下水 HCO₃⁻⁻的百分率变化范围是 28.62%~42.48%, 平 均值是 33.93%; 表明碳酸盐岩的溶解仍是区内地下 水中HCO₃⁻的主要来源,与郭永丽等(2020)利用主 成分分析方法计算结果一致.假如区内没有石油类 有机物生物降解消耗NO₃⁻,综合图 3i中的 δ^{13} C_{DIC}= -0.12 δ^{18} O_{NO3}-8.33方程和3种来源混合的 δ^{18} O_{NO3}= 2.21 δ^{15} N_{NO3}-4.30方程,获得 δ^{13} C_{DIC}和 δ^{15} N_{NO3}间的 线性方程为 δ^{13} C_{DIC}=-0.26 δ^{15} N_{NO3}-7.82.当前地下 水系统中 δ^{13} C_{DIC}和 δ^{15} N_{NO3}的线性方程为 δ^{13} C_{DIC}= -0.34 δ^{15} N_{NO3}-7.43(图 3h).基于生物降解前后两 个线性方程斜率值间的差异计算石油类有机物生 物降解作用消耗NO₃⁻影响 δ^{13} C_{DIC}的贡献率为 30.77%.进一步与石油类有机物生物降解对水体 HCO₃⁻的贡献率相结合,消耗NO₃⁻电子受体的生 物降解占总生物降解的90.69%,更进一步证实了 NO₃⁻是区内石油类有机物厌氧生物降解过程主要 的电子受体.

3 结论与展望

(1)基于 BIOSCREEN 模型模拟结果可知岩溶 裂隙含水层中石油类有机物的自然衰减过程包括 对流、弥散和稀释等物理过程以及消耗各种电子受 体的生物降解过程,近30年生物降解作用对石油类 有机物降解的贡献率为68.47%,是岩溶裂隙含水层 自然修复能力的主要机制.

(2)区内地下水中石油类有机物厌氧生物降解 无产甲烷过程的发生,NO₃⁻是区内石油类有机物厌 氧生物降解过程中重要的电子受体,通过线性质量 守恒定律计算可知区内地下水中NO₃⁻浓度来源于 铵肥、土壤氮和污废水的平均比例分别为37.50%、 42.13%和20.37%,石油类有机物生物降解作用影 响δ¹⁵N_{No3}的程度为39.82%.

(3)有机物降解产物贡献水体中HCO₃⁻的平均 百分率为33.93%,石油类有机物生物降解作用消耗 NO₃⁻影响δ¹³C_{DIC}的贡献率为30.77%,NO₃⁻电子受 体的消耗占总生物降解的90.69%.

(4)数值模拟技术和水文地球化学方法相结 合不仅可模拟石油类有机物的自然衰减过程,也 可定量计算石油类有机物的自然衰减机制,在研 发地下水石油类有机污染修复技术领域具有重要 的指导意义.

References

Atteia, O., Höhener, P., 2012. Fast Semi-Analytical Approach

to Approximate Plumes of Dissolved Redox - Reactive Pollutants in Heterogeneous Aquifers. 1. BTEX. Advances in Water Resources, 46:63-73.https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2011.10.003

- Chiu, H.Y., Verpoort, F., Liu, J.K., et al., 2017. Using Intrinsic Bioremediation for Petroleum-Hydrocarbon Contaminated Groundwater Cleanup and Migration Containment: Effectiveness and Mechanism Evaluation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 72: 53-61. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.01.002
- Gao, Z.J., Sun, J.F., Lu, T.M., et al., 2019. Types and Assessment of Organic Pollutants in Groundwater of Dawu Source Area in Zibo. *Journal of Shandong University of Science and Technology (Natural Science)*, 38(4):1-9(in Chinese with English abstract).
- Guo, Y.L., Quan, X.Q., Wang, Q.G., et al., 2020. Hydrochemical Characteristics of Groundwater and Its Influencing Factors in Dawu Karst Water Source. South to North Water Transfers and Water Science & Technology, 18 (4):130-140(in Chinese with English abstract).
- Guo, Y. L., Wen, Z., Zhang, C., et al., 2020. Contamination and Natural Attenuation Characteristics of Petroleum Hydrocarbons in a Fractured Karst Aquifer, North China. *Environmental Science and Pollution Research International*, 27(18): 22780-22794. https://doi.org/10.1007/ s11356-020-08723-2
- Guo, Y.L., Wu, Q., Zhai, Y.Z., et al., 2018. Characteristics of Typical Organic Pollutant in a Groundwater Source. *Yellow River*, 40(10): 61–65, 81(in Chinese with English abstract).
- Jiang, W.N., 2020. Study on Identification of Natural Attenuation of Pollutants in Groundwater in Petrochemical Contaminated Site (Dissertation). Jilin University, Changehun, 58(in Chinese with English abstract).
- Jin, B., Rolle, M., Li, T., et al., 2014. Diffusive Fractionation of BTEX and Chlorinated Ethenes in Aqueous Solution: Quantification of Spatial Isotope Gradients. *Environmental Science and Technology*, 48(11):6141-6150.https:// doi.org/10.1021/es4046956
- Karanovic, M., Neville, C. J., Andrews, C. B., 2007. BIO-SCREEN-AT:BIOSCREEN with an Exact Analytical Solution. Groundwater, 45(2):242-245.https://doi.org/ 10.1111/j.1745-6584.2006.00296.x
- Kendall, C., 1998. Tracing Nitrogen Source and Cycling in Catchments. In: Kendal, C., McDonee, J.J., eds., Isotope Traces in Catchment Hydrology. Elsevier Science B.V., The Netherland, Amsterdam, 519-576.
- Lee, T.H., Cao, W.Z., Tsang, D.C.W., et al., 2019. Emulsi-

fied Polycolloid Substrate Biobarrier for Benzene and Petroleum-Hydrocarbon Plume Containment and Migration Control: A Field–Scale Study. *Science of the Total Environment*, 666:839–848.https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.160

- Li, M.R., Wang, W.S., Ren, S.J., et al., 2014. Screening Typical Pollutants by Modified Comprehensive Evaluation Method: A Case Study of Typical Pollutants Screening in Groundwater of Dawu Water Source. *Environmental Pollution & Control*, 36(11): 72-77(in Chinese with English abstract).
- Li, P.Y., 2016. Groundwater Environment under Human Intervention and the Methodological System for Research in This Field. South-to-North Water Transfers and Water Science & Technology, 14(1): 18-24(in Chinese with English abstract)
- Liu, S. Y., 2016. Dynamic Assessment on Pollution Risk of Groundwater Source in Dawu (Dissertation).Beijing Normal University, Beijing, 80-94(in Chinese with English abstract).
- Liu, X.H., Fu, J.M., Shen, Z.L., et al., 1996. Hydrogeochemical Change Induced by Oil Sewage Leakage: A Case of the Groundwater Source in Zibo City, Shandong Province, China. *Geochimica*, 25(4): 331-338(in Chinese with English abstract).
- Lü, H., Su, X. S., Wang, Y., et al., 2018. Effectiveness and Mechanism of Natural Attenuation at a Petroleum– Hydrocarbon Contaminated Site. *Chemosphere*, 206: 293-301. https://doi. org/10.1016/j. chemosphere.2018.04.171
- Lü, H., Wang, Y., Wang, H., 2019. Determination of Major Pollutant and Biogeochemical Processes in an Oil-Contaminated Aquifer Using Human Health Risk Assessment and Multivariate Statistical Analysis. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 25 (3): 505-526. https://doi. org/10.1080/ 10807039.2018.1449099
- Marić, N., Matić, I., Papić, P., et al., 2018. Natural Attenuation of Petroleum Hydrocarbons: A Study of Biodegradation Effects in Groundwater (Vitanovac, Serbia). Environmental Monitoring and Assessment, 190: 89. https://doi. org/10.1007/s10661-018-6462-4
- Müller, J.B., Ramos, D.T., Larose, C., et al., 2017. Combined Iron and Sulfate Reduction Biostimulation as a Novel Approach to Enhance BTEX and PAH Source - Zone Biodegradation in Biodiesel Blend - Contaminated Groundwater. *Journal of Hazardous Materials*, 326: 229–236. https://doi. org/10.1016/j.

jhazmat.2016.12.005

- Parker, S.R., Gammons, C.H., Smith, M.G., et al., 2012. Behavior of Stable Isotopes of Dissolved Oxygen, Dissolved Inorganic Carbon and Nitrate in Groundwater at a Former Wood Treatment Facility Containing Hydrocarbon Contamination. *Applied Geochemistry*, 27(6):1101– 1110.https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.02.035
- Pavlovskiy, I., Selle, B., 2015. Integrating Hydrogeochemical, Hydrogeological, and Environmental Tracer Data to Understand Groundwater Flow for a Karstified Aquifer System. *Groundwater*, 53(Suppl. 1): 156-165. https://doi. org/10.1111/gwat.12262
- Shang, Y. N., 2013. Study on Karst Water Level Dynamic Change for Many Years of Dawu Water Resource Area in Zibo City. Shangdong Land and Resources, 29(9):44-47(in Chinese with English abstract).
- Sookhak Lari, K., Davis, G.B., Rayner, J.L., et al., 2019. Natural Source Zone Depletion of LNAPL: A Critical Review Supporting Modelling Approaches. *Water Research*, 157: 630-646.https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.04.001
- Sperfeld, M., Rauschenbach, C., Diekert, G., et al., 2018. Microbial Community of a Gasworks Aquifer and Identification of Nitrate-Reducing Azoarcus and Georgfuchsia as Key Players in BTEX Degradation. Water Research, 132: 146-157.https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.12.040
- Su, C. L., Zhang, Y., Ma, Y. H., et al., 2019. Hydrochemical Evolution Processes of Karst Groundwater in Guiyang City: Evidences from Hydrochemistry and ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr Ratios. *Earth Science*, 44(9): 2829-2838(in Chinese with English abstract).
- Varjani, S. J., Upasani, V. N., 2017. A New Look on Factors Affecting Microbial Degradation of Petroleum Hydrocarbon Pollutants.*International Biodeterioration & Biodegradation*, 120: 71-83. https://doi. org/10.1016/j. ibiod.2017.02.006
- Wang, Z.J., Zhou, H., Qi, L.X., et al., 2020. Method for Characterizing Structure and Hydrological Response in Karst Water Systems: A Case Study in Y-M System in Three Gorges Area. *Earth Science*, 45(12): 4512-4523(in Chinese with English abstract).
- Zhang, X.M., Zhou, J., Xiong, X.F., et al., 2019. Evaluation of Contaminant Transport Modeling Software for Ground-

water Environmental Impact Assessment. Research of Environmental Sciences, 32(1): 10-16(in Chinese with English abstract).

Zhu, X. Y., Liu, J. L., Zhu, J. J., et al., 2000. Characteristics of Distribution and Transport of Petroleum Contaminants in Fracture-Karst Water in Zibo Area, Shandong Province, China. Science in China: Earth Sciences, 43(2): 141-150.

附中文参考文献

- 高宗军,孙金凤,鲁统民,等,2019.淄博市大武水源地地下水 有机污染物种类与分析评价.山东科技大学学报(自然 科学版),38(4):1-9.
- 郭永丽,全洗强,王奇岗,等,2020.大武岩溶水源地地下水水 化学特征及其影响因素.南水北调与水利科技(中英 文),18(4):130-140.
- 郭永丽,吴庆,翟远征,等,2018.某水源地地下水中石油类有 机污染特征.人民黄河,40(10):61-65,81.
- 姜伟男,2020.某石油化工污染场地地下水中污染物自然衰 减识别研究(硕士学位论文).长春:吉林大学,58.
- 李沫蕊,王韦舒,任姝娟,等,2014.运用改进综合评分法筛选 典型污染物的研究——以大武水源地地下水典型污染 物筛选为例.环境污染与防治,36(11):72-77.
- 李培月,2016.人类活动影响下的地下水环境及其研究的方 法体系.南水北调与水利科技,14(1):18-24.
- 刘姝媛,2016.大武地下水水源地污染风险动态评价研究(硕 士学位论文).北京:北京师范大学,80-94.
- 刘新华,傅家谟,沈照理,等,1996.油类污染过程中地下水地 球化学环境的变化——以山东省淄博市某地下水水源 地为例.地球化学,25(4):331-338.
- 尚宇宁,2013.淄博市大武水源地岩溶水水位多年动态变化 分析研究.山东国土资源,29(9):44-47.
- 苏春利,张雅,马燕华,等,2019.贵阳市岩溶地下水水化学演 化机制:水化学和锶同位素证据.地球科学,44(9): 2829-2838.
- 王泽君,周宏,齐凌轩,等,2020.岩溶水系统结构和水文响应 机制的定量识别方法:以三峡鱼迷岩溶水系统为例.地 球科学,45(12):4512-4523.
- 张小茅,周俊,熊小锋,等,2019.地下水环境影响评价中污染 物运移模拟软件的适宜性评估.环境科学研究,32(1): 10-16.