

<https://doi.org/10.3799/dqkx.2019.060>



湖北泉水河流域水化学特征和硝酸盐来源示踪

李 严^{1,2}, 曹明达^{1,2}, 靳孟贵^{1,2*}, 张 结^{1,2}, 黄 鑫^{1,2}

1. 中国地质大学盆地水文过程与湿地生态恢复学术创新基地, 湖北武汉 430074
2. 中国地质大学环境学院, 湖北武汉 430074

摘要: 目前针对喀斯特山区及平原过渡带天然河流硝酸盐的来源识别与追踪的研究鲜有报道, 也较少考虑湿润气候区反季节性干旱气候特征对硝酸盐迁移规律的影响. 以汉江二级支流泉水河流域为例, 分析了从源头喀斯特地区、中间过渡区、平原区地表水和地下水硝酸盐含量及组成的空间变化, 采用氮氧同位素识别地表水和地下水硝酸盐来源, 利用 SIAR 模型定量计算各污染源的贡献率. 结果表明: 土壤有机氮、污水粪便、化肥和大气沉降对地下水硝酸盐来源贡献占比分别为 31.4%、20.0%、29.6% 和 19.0%, 对地表水硝酸盐来源的比例分别为 32.0%、30.0%、25.0% 和 13.0%, 污水粪便对地表水硝酸盐贡献比例较地下水增高; 坝上水样因水体较大, 自净能力较强, 受污水粪便的影响很小(仅为 9.0%), 坝上水样硝酸盐土壤有机氮、大气沉降和化肥的贡献占比分别为 43.0%、11.0% 和 37.0%. 枯水期河水主要由地下水缓慢补给, 无地表径流汇入, 土壤有机氮为河流主要的硝酸盐来源, 河流中下游更易受人类活动影响, 生活污水和化肥对河流硝酸盐贡献增大.

关键词: 硝酸盐污染; 氮、氧同位素; 来源识别; SIAR 模型; 泉水河; 水文地质.

中图分类号: P641.3

文章编号: 1000-2383(2020)03-1061-10

收稿日期: 2019-02-13

Hydrochemical Characteristics and Tracing of Nitrate Sources in Quanshui River Catchment, Hubei Province

Li Yan^{1,2}, Cao Mingda^{1,2}, Jin Menggui^{1,2*}, Zhang Jie^{1,2}, Huang Xin^{1,2}

1. Laboratory of Basin Hydrology and Wetland Eco-Restoration, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

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

Abstract: There are few studies on the source identification of nitrate in the natural rivers in karst area, and even fewer on the influence of the anti-seasonal arid climate on the nitrate transportation. In this paper, $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ isotopic tracing method is used to analyze the source of nitrate in surface water and groundwater of Quanshui River, a branch of Hangjiang River and to determine the biological and chemical transformation process of nitrate. The contribution rate of each pollution terminal element was determined quantitatively by using the model of Stable Isotope Analysis in R (SIAR). The results show that soil organic nitrogen, sewage manure, fertilizer and atmospheric subsidence contributed 31.4%, 20.0%, 29.6% and 19.0% respectively to the nitrate source of groundwater, and the proportion of nitrate source to surface water was 32.0%, 30.0%, 25.0% and 13.0%. The contribution of sewage manure to surface water nitrate is significantly higher than that of groundwater. Due to the large water body, the water in the reservoir has strong self-purification ability and is almost unaffected by sewage manure (only 9.0%). The contribution of soil organic nitrogen, atmospheric subsidence and fertilizer in the nitrate soil of the reservoir was 43.0%, 11.0% and 37.0%, respectively. In dry season, groundwater is mainly recharged slowly by groundwater. Because groundwater is affected

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (Nos. 41672246, 41877192).

作者简介: 李严 (1996—), 男, 硕士研究生, 主要从事水环境方面的研究. ORCID: 0000-0003-0286-4067. E-mail: cugliyan1996@163.com

***通讯作者:** 靳孟贵, ORCID: 0000-0002-0125-4286. E-mail: mgjin@cug.edu.cn

引用格式: 李严, 曹明达, 靳孟贵, 等, 2020. 湖北泉水河流域水化学特征和硝酸盐来源示踪. 地球科学, 45(3):1061-1070.

by soil in vadose zone, soil organic nitrogen is the main source of nitrate in the river. The downstream of the river is more susceptible to human activities, and the contribution of domestic sewage and chemical fertilizer to nitrate in rivers increases.

Key words: nitrate pollution; nitrogen and oxygen isotopes; source identification; SIAR model; Quanshui River; hydrogeology.

0 引言

随着城镇化和工农业发展进程的加快,人类活动导致的水质问题日益严重,排放的硝酸盐污染物总量远远超过了自然界的自净能力,河流硝酸盐污染愈加严重(Liu *et al.*, 2013).近 20 年来,我国多个地区都出现了地下水和地表水硝酸盐含量严重超标的现象(冯锦霞等, 2006).由于硝酸盐对人体和牲畜存在潜在的毒性,河流中硝酸盐含量升高威胁着人类生活用水安全(Liu *et al.*, 2006).河流硝酸盐污染防治已成为亟待解决的热点问题,识别水体硝酸盐来源是建立有效防治硝酸盐污染对策的基础.

硝酸盐和特征离子(如 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+})之间的相关性统计方法已被用于定位和理解硝酸盐的来源,但由于受时间和空间等因素的干扰,这一方法的结果常具多解性(Petitta *et al.*, 2009).稳定同位素技术对氮源识别及判别河流系统中硝酸盐的迁移转化有着重要作用(Williard *et al.*, 2001; Elizabeth *et al.*, 2002),因地表水—地下水系统中不同来源的含氮物质具有显著的氮、氧同位素组成特征, $\delta^{15}\text{N}$ 被用以示踪识别硝酸盐的来源(Heaton, 1986).然而不同来源硝酸盐中 $\delta^{15}\text{N}$ 有时具有一定的重叠,氮源的识别可能存在不确定性,利用硝酸盐 $\delta^{18}\text{O}$ 可以弥补 $\delta^{15}\text{N}$ 的不足,从而解决仅利用 $\delta^{15}\text{N}$ 值识别导致的多解性(吴文欢, 2016).近年来,我国学者开始利用不同污染来源的氮、氧同位素特征值的差异性原理,针对各地区不同气候类型有效识别计算了地表水、地下水硝酸盐来源贡献:李思亮等(2005)、肖化云等(2004)利用 $\delta^{15}\text{N}$ 分别对贵阳地下水、贵州红枫湖的氮污染进行了初步的定性识别;Liu *et al.*(2013)、Yue *et al.*(2014)利用氮、氧同位素分别识别了松花江流域、黄河流域的硝酸盐来源;邢萌和刘卫国(2016)测定了西安市东部补给水源(泾河、灞河)的氮氧同位素组成,并结合 Bayesian 模型定量识别了 2 条河流的硝酸盐来源比例.然而,绝大多数研究主要针对大流域尺度河流在丰水期的硝酸盐来源,研究区主要为城市重污染区、农业平原区等硝酸盐氮污染较为严重的区域.关于喀斯特山区及平原过渡带天

然河流硝酸盐的来源识别与追踪的研究鲜有报道,也较少考虑湿润气候区反季节性干旱气候特征对硝酸盐迁移规律的影响.

本文选取湖北汉江二级支流泉水河流域作为研究区,选取 2018 年 6~7 月夏季湿润气候区反季节性干旱时期作为研究时段.根据水样中的离子含量,初步判断河流水化学特征及其可能来源.利用氮、氧同位素示踪,定性分析泉水河流域地表水和地下水硝酸盐来源,判断硝酸盐的生物、化学转化过程.利用稳定同位素分析模型(Stable Isotope Analysis in R, 缩写为 SIAR)定量判别各污染端元的贡献率(Parnell *et al.*, 2010).

1 研究区概况

泉水河发源于湖北省北部大洪山区,沿程由地下泉水补给,自西北向东南汇入大富水,为大富水主要支流,其主要流经区域为荆门市京山市宋河镇辖区范围.研究区($\text{E}112^{\circ}43' \sim 113^{\circ}29'$, $\text{N}30^{\circ}42' \sim 31^{\circ}27'$)地处江汉平原北端,属于北亚热带季风性气候区,光照充足,雨量充沛但分布不均.年平均降水量 1 083.6 mm,一般主要集中在夏季的 6~9 月(占 40%~45%);年平均气温 16.3 $^{\circ}\text{C}$.

研究区出露的基岩地层岩性主要为震旦系上统灯影组(Z_2dn)中厚层硅质白云岩、陡山沱组(Z_2d)炭质页岩及中厚层白云岩,寒武系上统三游洞组(C_3s)灰色厚层白云岩及其下伏假整合寒武系下统石龙洞组(C_1sh)浅灰色块状白云岩,奥陶系下统红花园组(O_1h)灰色鲕状灰岩、中统宝塔组(O_2b)厚层泥质灰岩(黄文成, 2010;张元培等, 2010).第四系松散沉积物主要分布于山间河谷盆地及山前平原.研究区上游源头区以喀斯特地貌为主,表层土壤主要为林地石灰岩土和林地黄棕壤;下游为非喀斯特平原区,土质以页岩风化形成的黄棕壤性水稻土和潮土为主,河流沿程出露岩层以碳酸盐岩为主.

研究区在 2018 年 7 月雨季降雨量极少,在野外安置的美国 Rainlog 全自动雨量计监测结果显示其月最大日降雨量为 1.46 mm,未达到气象有效降雨标准(2 mm),总降雨量为 23.20 mm.对比该地区历

史月平均降雨量,研究区2018年7月处于异常干旱时期,且达到了大旱标准,属于湿润气候区反季节性干旱.

2 样品采集及分析方法

笔者于2018年7月从泉水河源头到汇入大富水沿河共设置4个采样点,分别采集河水、地下水及4个水坝坝体上下部分水样(分为坝上水样a和坝下水样b),所有样点均以GPS定位(图1).

取河水样1.5 L,利用WTW3630型多参数水质分析仪,在野外现场测定水体pH、水温(T)、电导率(EC)和氧化还原电位(ORP)等理化指标.采用德国Merck公司的碱度和钙度试剂盒现场滴定水样中的 HCO_3^- 和 Ca^{2+} ,精度分别为0.01 mmol/L和

2 mg/L.水样过0.45 μm 滤膜,过滤后的水样在4 $^{\circ}\text{C}$ 下冷藏保存,用于阴阳离子、三氮和同位素的测定(阳离子水样加 HNO_3^- 固定pH).水样阴阳离子含量测定在中国地质大学(武汉)盆地水文过程与湿地生态恢复学术创新基地完成,阴离子采用美国Dionex公司生产的IS90型离子色谱仪测定.阳离子通过美国Varian公司生产的VBTA MPX型电感耦合等离子体-光发射光谱仪测定.三氮含量测定用分光光度计在长江大学农学院完成.氮、氧同位素的测定在自然资源部第三海洋研究所完成,用美国Thermo公司的Gas-Bench-MAT 253稳定同位素质谱仪联机测试 N_2O 气体的氮、氧同位素值后由氦气带入IRMS测定氮、氧同位素比值.所测水样的阴阳离子电荷平衡误差在5%以内. $\delta^{15}\text{N}$ 值和 $\delta^{18}\text{O}$ 值的分析精度均为0.3‰.

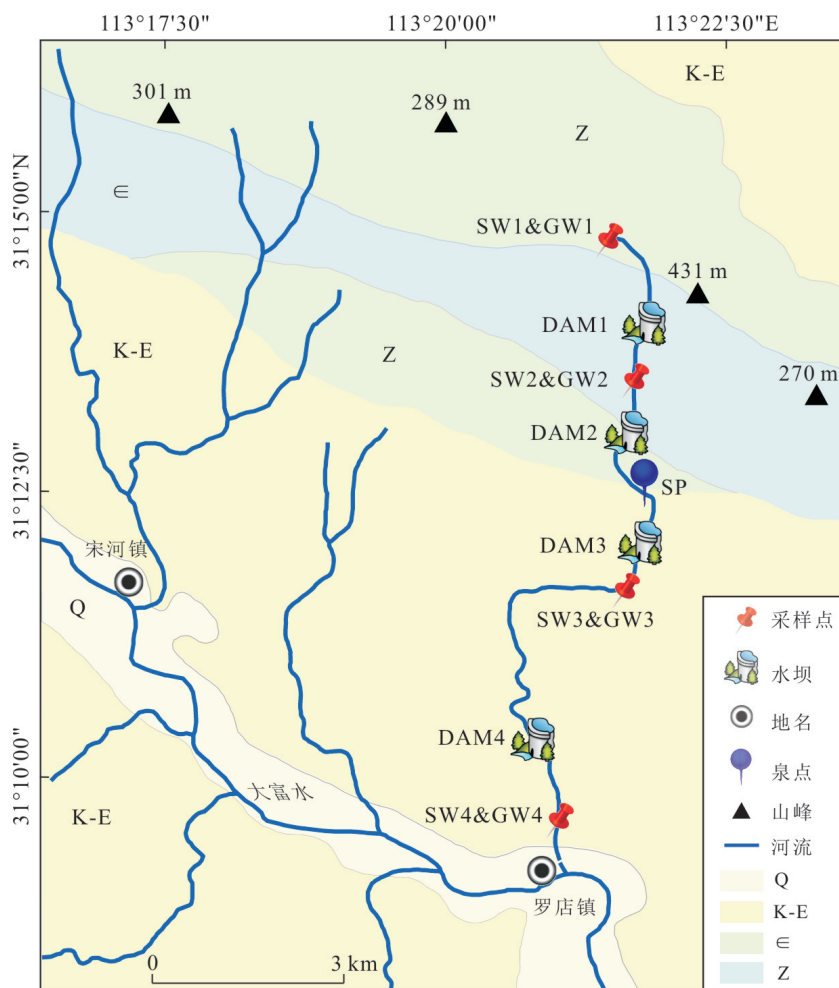


图1 研究区地质背景及采样点分布

Fig. 1 Geological background and the distribution of sampling points in the study area

Q. 第四系; E. 古近系; K. 白垩系; E. 寒武系; Z. 震旦系

3 结果与讨论

3.1 流域水化学特征

研究区地表水和地下水采样分析结果如表 1 所示. 地表水和地下水均呈中性环境, pH 值范围为 6.66~7.92; 泉水河地表水电导率(EC)的变化范围为 496~862 $\mu\text{s}/\text{cm}$, 溶解性总固体(TDS)为 309~519 mg/L; 地下水电导率(EC)的变化范围为 572~993 $\mu\text{s}/\text{cm}$, 溶解性总固体(TDS)的浓度为 319~555 mg/L(表 1).

为了直观地比较各类水样的化学组成、形成原因及彼此间的相互关系, 将研究区河水和地下水样离子均值绘制于 Gibbs 图中(图 2). Gibbs 图可以比较直观地反映河水主要组分是“降水控制类型”、“岩石风化类型”或是“蒸发浓缩类型”, 是定性分析地下水化学成因的一种重要手段(Gibbs, 1970; 於昊天等, 2017). 由图 2 可以看出, 样品的离子含量投点绝大多数落于 Gibbs 图左侧中部, 即 $\text{Na}^+(\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ 或者 $\text{Cl}^-(\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$ 的比值小于 0.5 的范围内, 说明其离子成分主要来源于岩石的风化.

由图 3 可以看出, 研究区水样主要离子中, 阴离子含量以 HCO_3^- 最高, 浓度范围为 262.3~469.7 mg/L, 毫克当量百分数平均值为 82.4%; 其次为 SO_4^{2-} , 浓度为 21.51~60.55 mg/L, 毫克当量百分数平均值为 10.7%; Cl^- 含量最低, 浓度范围为 6.96~66.29 mg/L, 毫克当量百分数平均值为 5.5%. 阳离子以 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 为主, 浓度范围分别为 82~149 mg/L、20.77~40.53 mg/L, 毫克当量百分数平均值分别为 74.5%、19.6%; Na^+ 、 K^+ 含量较低, 浓度仅为 3.72~10.59 mg/L、0.90~2.45 mg/L. 说明泉水河流域地表水和地下水的离子组成主要来源于碳酸盐岩的风化, 水样中 SO_4^{2-} 含量占比达 10.7%, 可能有硫酸盐参与了岩石的风化; 而 SO_4^{2-} 的来源可能为与白云岩伴生的石膏岩层, 降水和大气沉降也可能为 SO_4^{2-} 的来源(苏春利等, 2019).

3.2 流域氮素空间分布特征

研究区地表水水样中的硝态氮、氨氮和亚硝态氮毫克当量百分数平均值分别占无机氮总量的 67.2%、31.9% 和 0.9%; 地下水水样中的硝态氮、氨氮和亚硝态氮毫克当量百分数平均值分别占无机氮总量的 96.9%、2.8% 和 0.3%. 由此可知泉水河地表水和地下水的氮素形态均以硝态氮为主.

从表 2 可知, 泉水河源头(SW1)位于喀斯特山

区, 其硝态氮含量极低, 基本未受到农业化肥和污水粪便的污染. 位于泉水河中游的 SW3 处于喀斯特山区和平原的过渡带, 受农业化肥和动物粪便的影响, 硝态氮含量升高. 河流下游为典型平原农耕区(SW4、SW5), 农业肥料以及生活污水的排放使河水硝态氮浓度达到最高值. 泉水河河水硝态氮浓度呈现从喀斯特山区源头到山区平原过渡带再到农业平原区逐渐升高的趋势, 而氨氮沿河流的变化不大, 这与前人的研究结果相似(Vuorenmaa *et al.*, 2002; Xing and Liu, 2016; 沈帅等, 2017; 李耕等, 2019). 而坝体上部水样的硝态氮并未有明显的富集规律, 其硝态氮浓度较流动河水低; 这可能是由于坝体使河流水位升高, 河水流速减缓, 储水量增大且水面呈静止状态, 伴随生长有大量的水生植物, 以挺水植物和水生维管植物为主, 所以在稀释作用和植物同化吸收作用的双重影响下, 硝态氮浓度降低(董慧峪, 2014; 平雪等, 2018). 在水坝的影响下, 坝体上游和坝下水样中氮素呈下降趋势, 各种形态氮的占比也有明显差异; 库区水中氨氮含量占比上升, 而硝态氮含量占比下降(Bayram, 2012). 地下水中硝态氮浓度较地表水高很多, 可能由于研究区 6~8 月份降雨量极少, 大量的含氮农业肥料和农药残留物未随地表径流排入河流, 而是在垂直方向上入渗补给地下水.

3.3 流域硝酸盐来源定性分析

河水中硝酸盐的主要来源有降水、化肥、粪肥、土壤有机氮以及污水(Viswanathan, 2016). 大气中的硝酸盐沉降主要通过降雨实现, 其 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 的值域为 $-15\text{‰} \sim +15\text{‰}$ (Kendall *et al.*, 2007). 无机化学肥料的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 取值范围通常在 $-8\text{‰} \sim +7\text{‰}$ 之间(Kendall *et al.*, 2007). 有机肥料和粪便与无机肥相比拥有较高的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 比值, 通常达到 $+2\text{‰} \sim +30\text{‰}$ (Otero *et al.*, 2004). 由于大气沉降 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 的范围与化学肥料等其他污染源重叠, 故同时用 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 进行硝酸盐源识别. 相比于大气沉降 ($+63\text{‰} \sim +94\text{‰}$) 和无机肥 ($+17\text{‰} \sim +25\text{‰}$), 有机肥料和粪便具有较低的 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值 ($-5\text{‰} \sim +15\text{‰}$). 根据各污染源同位素值域绘制硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 、 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 分布图如图 4 所示.

由图 4 可见, 泉水河河水 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 变化范围为 $-5.18\text{‰} \sim +8.24\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 变化范围为 $+4.85\text{‰} \sim +23.30\text{‰}$. 地下水 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 变化范围为 $-5.49\text{‰} \sim +15.51\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 变化范围

表 1 泉水河流域水体物理和化学指标及硝酸盐氮氧同位素组成

Table 1 Physical and chemical parameters and nitrate nitrogen and oxygen isotope composition of groundwater and surface water in Quanshui River catchment

样点	温度 (°C)	EC (μs/cm)	DO (mg/L)	pH	N-NH ₄ ⁺ (mg/L)	N-NO ₃ ⁻ (mg/L)	N-NO ₂ ⁻ (ug/L)	δ ¹⁵ N-NO ₃ ⁻ (‰)	δ ¹⁸ O-NO ₃ ⁻ (‰)	Ca ²⁺ (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	K ⁺ (mg/L)	Si (mg/L)	Na ⁺ (mg/L)
SW1	25.7	496	3.84	7.79	0.410	0.10	7	-5.18	20.16	86	280.6	21.77	6.96	48.10	2.45	4.08	3.72
GW1	21.1	993	2.06	7.08	0.410	14.11	19	7.42	15.54	149	469.7	44.52	66.29	60.55	1.54	4.25	6.21
SW2	25.2	750	6.58	7.57	0.376	2.20	9	8.24	4.85	116	420.9	36.74	22.76	60.52	1.24	4.60	4.45
GW2	19.0	779	2.32	7.31	0.239	7.06	26	15.51	-5.76	136	463.6	27.42	11.89	42.42	1.66	5.19	5.34
SW3	25.5	623	4.92	7.58	0.205	2.40	2	-1.64	23.30	96	335.5	29.35	26.86	41.34	1.62	3.97	6.05
GW3	18.8	752	1.74	7.18	0.222	10.33	47	3.42	9.92	126	372.1	30.27	34.65	59.19	1.38	4.60	5.73
SW4	29.8	585	9.39	7.54	0.462	3.20	3	-0.19	13.73	82	274.5	27.17	38.30	37.15	1.35	5.10	8.79
GW4	18.7	574	3.03	6.66	0.313	9.76	6	-5.49	22.61	98	262.3	20.77	31.17	51.33	0.90	10.36	10.59
SP	21.9	572	3.41	7.83	0.125	1.34	2	7.07	1.87	96	378.2	25.45	9.08	21.51	1.29	5.64	6.29
DAM1a	29.7	811	8.15	7.91	0.313	0.46	7	3.18	15.91	100	384.3	31.81	15.81	40.84	1.00	3.66	3.16
DAM1b	27.4	619	9.07	7.98	0.085	0.88	7	-0.24	8.90	96	347.7	31.60	14.25	44.38	1.08	3.81	3.41
DAM2a	26.7	662	8.95	7.85	0.085	2.03	22	4.42	2.77	112	372.1	32.76	20.62	42.65	1.54	3.99	4.48
DAM2b	27.1	811	8.38	7.81	0.382	1.72	15	-0.37	9.98	120	384.3	32.42	21.23	46.00	1.66	4.16	4.27
DAM3a	28.5	862	6.82	7.74	0.114	0.00	2	-1.13	26.56	106	353.8	29.79	23.47	50.24	1.48	5.13	5.23
DAM3b	26.8	764	7.88	7.78	0.245	0.29	6	2.27	10.31	99	341.6	27.66	18.70	40.52	1.49	5.26	4.81
DAM4a	27.8	747	7.72	7.97	0.194	0.21	9	1.76	17.48	98	341.6	26.98	23.97	42.40	1.68	4.54	4.98
DAM4b	26.1	589	7.93	7.73	0.228	0.50	7	3.08	20.15	88	323.3	26.22	23.95	41.80	1.57	4.61	5.27

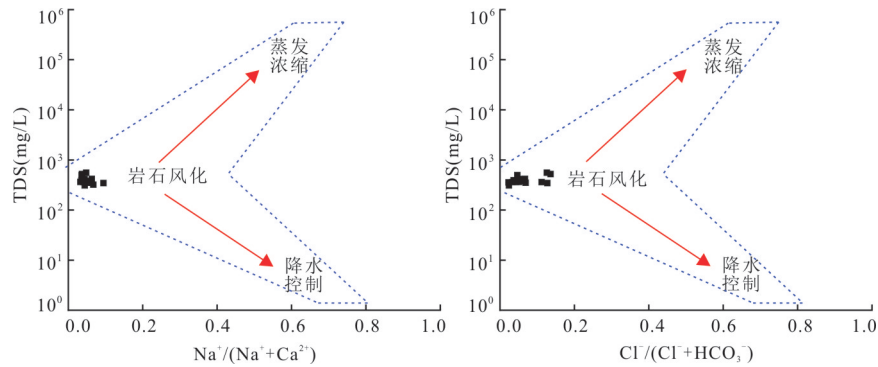


图2 泉水河流域地表水和地下水 Gibbs 图

Fig. 2 Gibbs figures of the surface water and groundwater samples in the Quanshui River catchment

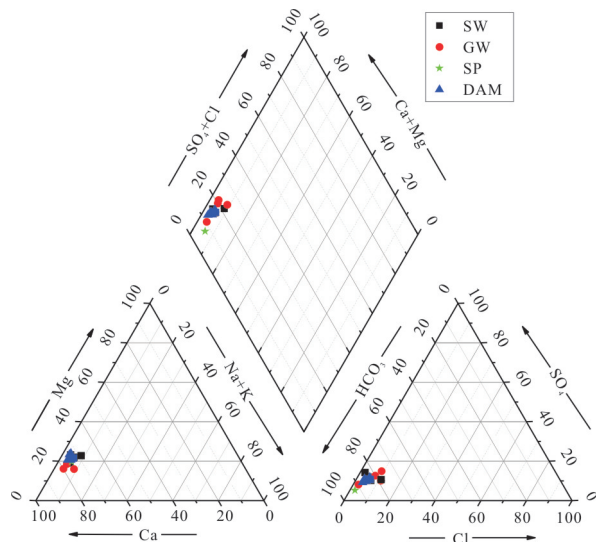


图3 泉水河流域地表水和地下水 piper 三线图

Fig. 3 Piper diagram of the surface water and groundwater samples in the Quanshui River catchment

SW 代表河水, GW 代表地下水, SP 为泉水, DAM 为坝体上下部河水

为 $-5.76\text{‰} \sim +22.61\text{‰}$ 。因为 SW1 地处森林地区且为河流源头, 故笔者认为其未受到人类活动的污染, 为天然状态下该流域内水体硝酸盐同位素的初始本底值 (-5.18‰)。研究区中下游水样同位素组成较源头有所升高但沿河流并未呈现明显富集的现象, 与以往研究结果不同 (Yue *et al.*, 2014; Viswanathan *et al.*, 2016)。造成此现象的原因可能是泉水河沿河流逐级修建拦水堤坝, 中断了河流连续性, 使得上游污染物无法输入至中下游, 使水样同位素组成贫化。研究区土地利用类型和人类活动严重影响了河水 NO_3^- 的浓度及同位素的组成。图 4 显示, 泉水河地下水 NO_3^- 主要受土壤有机质和化肥的影响, 这是由于采样时期较为干旱, 地下水受

表2 泉水河源头至下游地表水和地下水硝态氮、氨氮浓度变化

Table 2 Changes in nitrate nitrogen and ammonia nitrogen concentration of surface water and groundwater from the source to the downstream of the Quanshui River catchment

样点	N- NO_3^- (mg/L)	N- NH_4^+ (mg/L)	N- NO_2^- (ug/L)
SW1	0.10	0.410	7
SW2	2.20	0.376	9
SW3	2.40	0.205	2
SW4	3.20	0.462	3
SP	1.34	0.125	2
GW1	14.11	0.410	19
GW2	7.06	0.239	26
GW3	10.33	0.222	47
GW4	9.76	0.313	6
DAM1a	0.46	0.313	7
DAM1b	0.88	0.085	7
DAM2a	2.03	0.085	22
DAM2b	1.72	0.382	15
DAM3a	0.00	0.114	2
DAM3b	0.29	0.245	6
DAM4a	0.21	0.194	9
DAM4b	0.50	0.228	7

人类活动干扰少, 其硝酸盐主要来源于土壤有机氮和少量入渗的化肥 (李思亮等, 2005)。河水源头为喀斯特森林区, 人迹罕至, 土壤有机氮为其主要硝酸盐来源; 中下游主要为农业区, 河流两岸多为农业耕地, 人类活动干扰大, 硝酸盐污染主要为化肥和人类生活污水。

硝酸盐氮、氧同位素不仅能区分氮污染物来源, 同时也能辅助判断硝酸盐是否发生反硝化作用。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

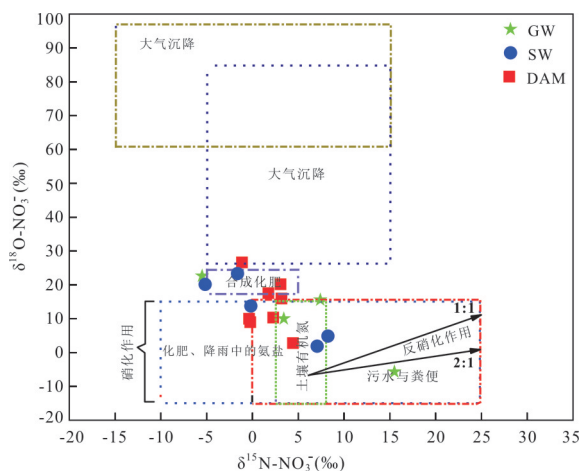


图4 典型硝酸盐来源氮、氧同位素范围及泉水河流域水体硝酸盐氮、氧同位素特征值分布

Fig.4 General NO_3^- source fingerprints in a diagram of $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$, and characteristics of NO_3^- in waters of Quanshui River catchment

SW代表河水, GW代表地下水, DAM为坝体上下部河水

发生同时富集, $\delta^{15}\text{N}/\delta^{18}\text{O}$ 比值大约为 2 (Kendall, 1998). 微生物的反硝化作用会引起更加显著的氮同位素分馏, 从而使得地下水中硝态氮浓度减少, $\delta^{15}\text{N}$ 值上升 (Heaton, 1986). 研究区地下水硝态氮浓度较高, 并未减少, 且 $\delta^{15}\text{N}$ 值偏低, 不符合反硝化作用的特征; 同时, 由图 4 可以看出, 泉水河水样的 $\delta^{15}\text{N}/\delta^{18}\text{O}$ 比值并未在 1~2 之间 (Michener and Lajtha, 2007). 说明泉水河水体并未发生明显的反硝化作用. 造成这一现象的原因可能是因为研究区采样时间处于夏季干旱时期, 水温较高且水中溶解氧趋于饱和, 不利于反硝化作用的发生.

3.4 流域硝酸盐来源定量识别

Parnell *et al.* (2010) 基于贝叶斯框架下构建的逻辑先验分布, 通过马尔科夫链蒙特卡罗 (Markov Chain Monte Carlo) 拟合模型, 估算混合物中各来源贡献的概率分布. 该模型与 Isosouces 模型和质量平衡混合模型相比, 能够考虑更多的潜在来源的影响, 且能够综合同位素分馏作用的影响, 为目前相关研究中较前沿的方法 (Xue *et al.*, 2012).

该模型通过定义 k 个来源 n 个混合物的 j 个同位素, 考虑到上述的不确定性, 混合模型可以表示如下:

$$X_{ij} = \sum_{k=1}^n p_k (S_{jk} + C_{jk}) + \epsilon_{jk}, \quad (1)$$

$$S_{jk} \sim N(\mu_{jk}, \omega_k^2), C_{jk} \sim N(\lambda_{jk}, \tau_k^2), \epsilon_{jk} \sim N(0, \sigma_k^2), \quad (2)$$

式中: X_{ij} 是混合物同位素的 δ 值 ($i = 1, 2, 3 \dots N$; $j = 1, 2, 3 \dots J$); S_{jk} 是第 k 个端元的 j 同位素值 ($k = 1, 2, 3 \dots$), μ_{jk} 为均值, ω_k 为标准偏差; p_k 为端元 k 的贡献比例, 需要根据 SIAR 模型来预测; C_{jk} 是端元 k 在 j 同位素上的分馏因子, λ_{jk} 为分馏因子的均值, τ_k 为标准偏差; ϵ_{ij} 为剩余误差, 代表不同单个混合物之间未能确定的变量, 其均值为 0, 标准偏差为 σ_i .

将 NO_3^- 端元物质来源划分为 4 类: 大气沉降、土壤有机氮、化肥、污水及粪肥. 利用已有的端元组分的典型 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值域, 计算不同组分对不同水体 NO_3^- 的贡献比例. 为了更好地地区分库区水样氮素来源, 特将水库水样分为坝上和坝下两部分进行 SIAR 分析. 利用 SIAR 模型计算端元贡献比例时, 假设公式中的分馏因子 $C_{jk} = 0$, 由分析可知泉水河流域水样不存在微生物反硝化作用, 因此该假设成立.

SIAR 模型输出结果显示 (图 5), 地下水氮素端元贡献中土壤有机氮所占比例最高 (31.4%), 大气沉降贡献比例最低 (19.0%), 化肥和污水粪便的贡献率分别为 29.6% 和 20.0%; 其硝酸盐各污染来源占比较为均匀, 土壤有机氮和化肥对硝酸盐的贡献占比稍大, 这与之前所得结论相似. 河水较地下水易受到人类活动的干扰, 其污水粪便的贡献比例较地下水增高 (达到 30.0%), 而大气沉降、土壤有机氮、化肥端元的贡献比例分别为 13.0%、32.0%、25.0%. 坝体水样中, 坝上水样由于水量充足, 硝酸盐主要污染源为土壤有机氮 (43.0%) 和化肥 (37.0%), 几乎不受污水粪便的影响, 其端元贡献率仅为 9.0%. 而坝下流量较坝上低, 水量也比坝上少, 水量对氮素的稀释作用不明显; 在其硝酸盐端元贡献上, 土壤有机氮 (33.0%) 和化肥 (31.0%) 所占比例有所下降, 污水粪便 (16.0%) 所占比例上升, 导致这一变化的原因是在中游的 DAM3 和 DAM4 之间随着山前平原的展开, 家禽和牲畜养殖量增大, 其在河岸边的粪便排泄导致水体中硝酸盐含量上升. 整体上, 在夏季干旱期泉水河水样硝酸盐污染受大气沉降控制影响很低, 在地下水、河水、坝上、坝下 4 类水样中占比分别为 19.0%、13.0%、11.0%、20.0%, 造成这一现象的原因是采样期间研究区在长时间内很少降雨, 来源于大气沉降的硝酸盐含量相应较少.

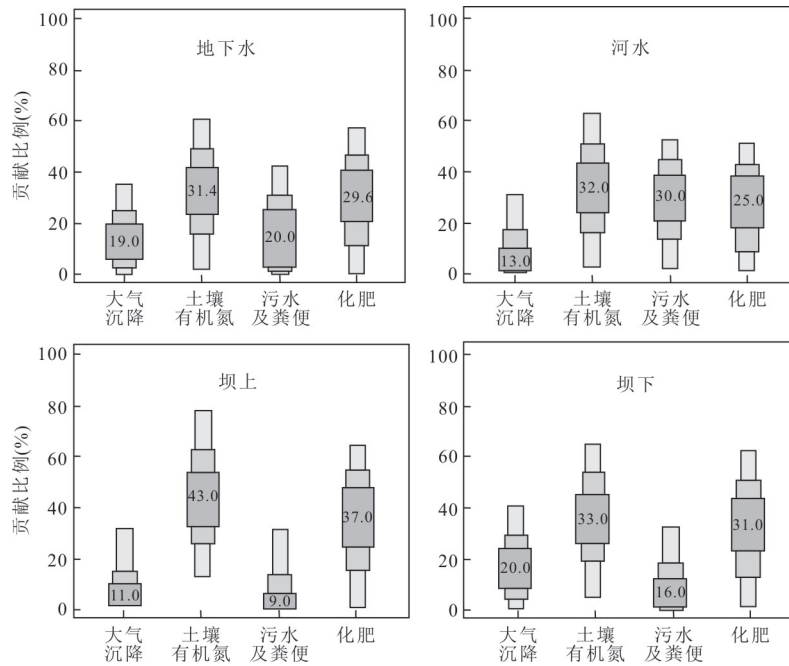


图 5 用 SIAR 计算的泉水河流域地表水、地下水硝酸盐来源四端元贡献占比图

Fig.5 SIAR estimated four potential sources contribution proportion of surface water and groundwater in Quanshui River catchment

箱线图由浅到深分别表示 25%、50%、75% 的比例

4 结论

(1) 泉水河流域地表水和地下水均呈中性—弱碱性, 其水化学类型为 $\text{HCO}_3\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$ 型, 泉水河流域地表水和地下水的离子组成主要来源于碳酸盐岩的风化. 泉水河河水硝酸盐浓度基本呈现从源头到下游逐渐升高的趋势. 泉水河流域源头硝酸盐来源主要为土壤有机氮, 中下游河水硝酸盐主要来源于化肥和人类生活污水.

(2) 通过 SIAR 模型计算发现, 在干旱条件下, 河水主要由地下水缓慢补给, 地下水受包气带土壤的影响, 故土壤有机氮为泉水河流域硝酸盐的主要来源, 在地下水、河水、坝上、坝下水样中所占比例分别为 31.4%、32.0%、43.0%、33.0%. 河流硝酸盐来源极易受人类活动干扰, 河流源头由于受人类活动影响小, 硝酸盐来源较为单一; 河流下游受农业耕作和城镇影响, 硝酸盐污染源复杂, 化肥和污水的贡献比例加大, 占比分别为 25.0%、30.0%. 坝上由于水体较大, 自净能力较强, 且水库位于源头, 汇水范围主要为树林, 耕地很少, 受污水粪便的影响很小, 其贡献占比仅为 9.0%. 地下水 4 类硝酸盐污染源占比较为平均, 土壤有机氮和化肥贡献占比稍大, 分别为 31.4% 和 29.6%, 污水粪便和大气沉

降的贡献比例分别为 20.0% 和 19.0%.

致谢: 自然资源部第三海洋研究所的尹希杰老师和陈夏莉同学以及长江大学农学院艾天成老师在样品测试工作中给予了大力帮助, 在此一并表示衷心的感谢!

References

- Bayram, A., Önsöy, H. İ., Kömürçü, M., et al., 2012. Effects of Torul Dam on Water Quality in the Stream Harşit, NE Turkey. *Environmental Earth Sciences*, 65 (3): 713–723. <https://doi.org/10.1007/s12665-011-1118-5>
- Dong, H. Y., Wang, W. D., Qiang, Z. M., et al., 2014. In-Situ Remediation of Polluted Hilly River with Permeable Dams. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 8 (10): 4249–4253 (in Chinese with English abstract).
- Elizabeth, W. B., Christine, L. G., Norbert, A. J., et al., 2002. Anthropogenic Nitrogen Sources and Relationships to Riverine Nitrogen Export in the Northeastern U. S. A.. *Biogeochemistry*, 57(1): 137–169. <https://doi.org/10.1023/a:1015709302073>
- Feng, J. X., Zhu, J. J., Chen, L., et al., 2006. Nitrate Contamination of Groundwater and Its Control and Evaluation Forecast Methods. *Ground Water*, 28(4): 58–62 (in Chinese with English abstract).

- Gibbs, R. J., 1970. Mechanisms Controlling World Water Chemistry. *Science*, 170(3962): 1088–1090. <https://doi.org/10.1126/science.170.3962.1088>
- Heaton, T. H. E., 1986. Isotopic Studies of Nitrogen Pollution in the Hydrosphere and Atmosphere: A Review. *Chemical Geology: Isotope Geoscience Section*, 59(2): 87–102. [https://doi.org/10.1016/0168-9622\(86\)90059-x](https://doi.org/10.1016/0168-9622(86)90059-x)
- Huang, W. C., 2010. Study on Structural Deformation Characteristics of Xiangfan - Guangji Fault Zone (Dissertation). Hefei University of Technology, Hefei (in Chinese with English abstract).
- Kendall, C., 1998. Tracing Nitrogen Sources and Cycling in Catchments. In: Kendall, C., McDonnell, J.J., eds., *Isotope Tracers in Catchment Hydrology*. Elsevier, Oxford. <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-81546-0.50023-9>
- Kendall, C., Elliott, E. M., Wankel, S. D., 2007. Tracing Anthropogenic Inputs of Nitrogen to Ecosystems. In: Michener, R. H., Lajtha, K., eds., *Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science*. Blackwell Scientific Publication, Oxford. <https://doi.org/10.1002/9780470691854.ch12>
- Li, G., Han, Z. W., Shen, C. H., et al., 2019. Distribution Characteristics and Causes of Nitrate in Waters of Typical Small Karst Catchment: A Case of the Houzhai River Catchment. *Earth Science*, 44(9): 2899–2908 (in Chinese with English abstract).
- Li, S. L., Liu, C. Q., Xiao, H. Y., et al., 2005. Using $\delta^{15}\text{N}$ to Assess Groundwater Nitrogen Pollution in Guiyang. *Geochimica*, 34(3): 257–262 (in Chinese with English abstract).
- Liu, C. Q., Li, S. L., Lang, Y. C., et al., 2006. Using $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ Values to Identify Nitrate Sources in Karst Ground Water, Guiyang, Southwest China. *Environmental Science & Technology*, 40(22): 6928–6933. <https://doi.org/10.1021/es0610129>
- Liu, T., Wang, F., Michalski, G., et al., 2013. Using $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{17}\text{O}$, and $\delta^{18}\text{O}$ to Determine Nitrate Sources in the Yellow River, China. *Environmental Science & Technology*, 47(23): 13412–13421. <https://doi.org/10.1021/es403357m>
- Michener, R. H., Lajtha, K., 2007. *Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science*. Blackwell Scientific Publication, Oxford.
- Otero, N., Soler, A., Canals, À., 2004. Fertilizer Characterization: Isotopic Data (N, S, O, C, and Sr). *Environmental Science & Technology*, 38(12): 3254–3262. <https://doi.org/10.1021/es0348187>
- Parnell, A. C., Inger, R., Bearhop, S., et al., 2010. Source Partitioning Using Stable Isotopes: Coping with too Much Variation. *PLoS ONE*, 5(3): e9672. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0009672>
- Petitta, M., Fracchiolla, D., Aravena, R., et al., 2009. Application of Isotopic and Geochemical Tools for the Evaluation of Nitrogen Cycling in an Agricultural Basin, the Fucino Plain, Central Italy. *Journal of Hydrology*, 372(1–4): 124–135. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2009.04.009>
- Ping, X., Xian, Y., Jin, M. G., et al., 2018. Influence of Bioclogging on Nitrogen Cycling in a Hyporheic Zone with an Undulate River-Bed. *Earth Science*, 43(S1): 171–180 (in Chinese with English abstract).
- Shen, S., Ma, T., Du, Y., et al., 2017. Dynamic Variations of Nitrogen in Groundwater under Influence of Seasonal Hydrological Condition in Typical Area of Jiangnan Plain. *Earth Science*, 42(5): 674–684 (in Chinese with English abstract).
- Su, C. L., Zhang, Y., Ma, Y. H., et al., 2019. Hydrochemical Evolution Processes of Karst Groundwater in Guiyang City: Evidences from Hydrochemistry and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Ratios. *Earth Science*, 44(9): 2829–2838 (in Chinese with English abstract).
- Viswanathan, V. C., Jiang, Y. J., Berg, M., et al., 2016. An Integrated Spatial Snap - Shot Monitoring Method for Identifying Seasonal Changes and Spatial Changes in Surface Water Quality. *Journal of Hydrology*, 539: 567–576. [doi:10.1016/j.jhydrol.2016.05.017](https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2016.05.017)
- Vuorenmaa, J., Rekolainen, S., Lepistö, A., et al., 2002. Losses of Nitrogen and Phosphorus from Agricultural and Forest Areas in Finland during the 1980s and 1990s. *Environmental Monitoring and Assessment*, 76(2): 213–248. <https://doi.org/10.1023/a:1015584014417>
- Williard, K. W. J., DeWalle, D. R., Edwards, P. J., et al., 2001. ^{18}O Isotopic Separation of Stream Nitrate Sources in Mid - Appalachian Forested Watersheds. *Journal of Hydrology*, 252(1–4): 174–188. [https://doi.org/10.1016/s0022-1694\(01\)00459-0](https://doi.org/10.1016/s0022-1694(01)00459-0)
- Wu, W. H., He, X. J., Su, Y. L., et al., 2016. Review on Identifying Nitrogen Pollution Sources in Water Based on the Nitrogen and Oxygen Stable Isotope. *Environmental Science & Technology*, 39(8): 77–84 (in Chinese with English abstract).
- Xiao, H. Y., Liu, C. Q., 2004. Nitrogen Isotope Studies on Seasonal Nitrogen Pollution of Inflowing Rivers of Hongfeng Lake, Guizhou Province. *Geology-Geochemistry*,

- 32(1):71—75 (in Chinese with English abstract).
- Xing, M., Liu, W. G., 2016. Nitrate Source Proportional Contributions in the Chanhe and Bahe Rivers—Using Its Isotopic Ratios in Combination with a Bayesian Isotope Mixing Mode. *Journal of Earth Environment*, 7(1):27—36 (in Chinese with English abstract).
- Xue, D. M., de Baets, B., van Cleemput, O., et al., 2012. Use of a Bayesian Isotope Mixing Model to Estimate Proportional Contributions of Multiple Nitrate Sources in Surface Water. *Environmental Pollution*, 161(1): 43—49. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.09.033>
- Yu, H. T., Ma, T., Deng, Y. M., et al., 2017. Hydrochemical Characteristics of Shallow Groundwater in Eastern Jiangnan Plain. *Earth Science*, 42(5): 685—692 (in Chinese with English abstract).
- Yue, F. J., Liu, C. Q., Li, S. L., et al., 2014. Analysis of $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ to Identify Nitrate Sources and Transformations in Songhua River, Northeast China. *Journal of Hydrology*, 519: 329—339. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2014.07.026>
- Zhang, Y. P., Niu, J. Q., Wang, W., et al., 2010. Geochemical Characteristics and Heat Source of the Geothermal Field in Jingshan Area, Hubei Province. *Geophysical and Geochemical Exploration*, 34(6):806—809, 813 (in Chinese with English abstract).
- 冯锦霞, 朱建军, 陈立, 等, 2006. 我国地下水硝酸盐污染防治及评估预测方法. *地下水*, 28(4):58—62.
- 黄文成, 2010. 襄樊—广济断裂带的构造变形特征研究. 合肥: 合肥工业大学.
- 李耕, 韩志伟, 申春华, 等, 2019. 典型岩溶小流域水体中硝酸盐分布特征及成因: 以普定后寨河流域为例. *地球科学*, 44(9):2899—2908.
- 李思亮, 刘丛强, 肖化云, 等, 2005. $\delta^{15}\text{N}$ 在贵阳地下水氮污染来源和转化过程中的辨识应用. *地球化学*, 34(3): 257—262.
- 平雪, 鲜阳, 靳孟贵, 等, 2018. 河床起伏条件下生物堵塞对潜流带氮素迁移转化的影响. *地球科学*, 43(S1):171—180.
- 沈帅, 马腾, 杜尧, 等, 2017. 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. *地球科学*, 42(5): 674—684.
- 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.
- 吴文欢, 何小娟, 苏跃龙, 等, 2016. 基于氮氧稳定同位素识别水体氮源的研究进展. *环境科学与技术*, 39(8):77—84.
- 肖化云, 刘丛强, 2004. 氮同位素示踪贵州红枫湖河流季节性氮污染. *地球与环境*, 32(1):71—75.
- 邢萌, 刘卫国, 2016. 浚河、濉河硝酸盐端元贡献比例——基于硝酸盐氮、氧同位素研究. *地球环境学报*, 7(1): 27—36.
- 於昊天, 马腾, 邓娅敏, 等, 2017. 江汉平原东部地区浅层地下水水化学特征. *地球科学*, 42(5):685—692.
- 张元培, 牛俊强, 王炜, 等, 2010. 湖北北京山地区地热田地球化学特征及热源分析. *物探与化探*, 34(6):806—809, 813.

附中文参考文献

- 董慧峪, 王为东, 强志民, 等, 2014. 透水坝原位净化山溪性污染河流. *环境工程学报*, 8(10):4249—4253.