https://doi.org/10.3799/dqkx.2021.043



豫北山前平原深层地下水硫酸盐来源与污染途径的 同位素示踪

邹 霜1,张 东1*,李小倩2*,吴洋洋1,李玉红1,

朱双双1,刘运涛3.4,段慧真1,郭文静1

1. 河南理工大学资源环境学院,河南焦作 454000

2. 中国地质大学环境学院,湖北武汉 430074

3. 河南省地质矿产勘查开发局第五地质勘查院,河南郑州 450001

4. 河南省水文地质应用工程技术研究中心,河南郑州 450001

摘 要:豫北山前冲洪积平原深层地下水硫酸盐(SO₄²⁻)呈现持续增高趋势,但其机制仍不清楚.为探讨深层地下水SO₄²⁻来 源与污染机制,选择山前冲洪积平原不同赋存条件深层地下水作对比分析,借助水体水化学、氢氧同位素($\delta D_{H20} \pi \delta^{18}O_{H20}$)、硫 酸盐硫和氧同位素($\delta^{34}S_{804} \pi \delta^{18}O_{804}$),示踪人类活动影响下深层地下水SO₄²⁻的来源、污染途径及硫酸盐细菌还原过程.结果表 明:深层地下水水化学、 $\delta D_{H20} \pi \delta^{18}O_{H20}$ 以及 $\delta^{34}S_{804} \pi \delta^{18}O_{804}$ 组成月际变化相对稳定,但不同地点的地下水组成呈现显著空间差 异.研究区未受人为影响的深层地下水SO₄²⁻来源包括大气降水、黄铁矿氧化以及石膏溶解,且经历细菌还原作用;人为输入 对深层地下水的影响表现为两种不同的途径和过程,一种是在山前补给区,因无显著的隔水层,在降水入渗和河水侧渗作用 下,深层地下水显著受到人类活动来源硫酸盐(工业废水)影响.另一种是在排泄区,由于深层地下水过量开采导致地下水水 位下降,上伏浅层咸水产生越流补给,造成深层地下水的SO₄²⁻浓度显著增加.研究结果很好地揭示了焦作山前冲洪积平原深 层地下水受污染的机制,为我们有效管理和保护深层地下水资源提供重要科学依据.

关键词:硫酸盐来源;地下水硫酸盐细菌还原;硫和氧同位素示踪;贝叶斯同位素混合模型;山前冲洪积平原;水文地质 **中图分类号:** X523;P595 **文章编号:** 1000-2383(2022)02-700-17 **收稿日期:**2021-04-19

Sources and Pollution Pathways of Deep Groundwater Sulfate Underneath the Piedmont Plain in the North Henan Province

Zou Shuang¹, Zhang Dong^{1*}, Li Xiaoqian², Wu Yangyang¹, Li Yuhong¹, Zhu Shuangshuang¹, Liu Yuntao^{3,4}, Duan Huizhen¹, Guo Wenjing¹

1. School of Resource and Environment, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China

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

3. The Fifth Institute of Geo-Exploration, Henan Bureau of Geo-Exploration & Mineral Development, Zhengzhou 450001, China

基金项目:国家自然科学基金项目(Nos.42073009,41573095,41103053);河南省地质矿产勘查开发局青年科技创新项目(No. 豫地矿青科创 [2020]8号).

作者简介:邹霜(1996-),女,硕士,主要从事环境地球化学方面的研究.ORCID:0000-0003-3752-5356,E-mail:Zs110718@163.com * 通讯作者:张东,ORCID:0000-0002-2168-5278.E-mail:zhangdong@hpu.edu.cn

引用格式:邹霜,张东,李小倩,吴洋洋,李玉红,朱双双,刘运涛,段慧真,郭文静,2022.豫北山前平原深层地下水硫酸盐来源与污染途径的同位素示踪.地球科学,47(2):700-716.

Citation: Zou Shuang, Zhang Dong, Li Xiaoqian, Wu Yangyang, Li Yuhong, Zhu Shuangshuang, Zheng Mingkai, Duan Huizhen, Guo Wenjing, 2022. Sources and Pollution Pathways of Deep Groundwater Sulfate Underneath the Piedmont Plain in the North Henan Province. *Earth Science*, 47 (02):700-716.

4. Henan Province Research Center on Applied Engineering Technology of Hydrogeology, Zhengzhou 450001, China

Abstract: Deep groundwater sulfate in the piedmont alluvial plain in Jiaozuo had been increasing, however, the mechanism is still unclear. To illustrate the pollution mechanism of deep groundwater, deep groundwater in different hosting conditions was sampled to compare, and hydro-chemical compositions, hydrogen and oxygen isotopes (δD_{H2O} and $\delta^{18}O_{H2O}$), sulfate sulfur and oxygen isotopes ($\delta^{24}S_{SO4}$ and $\delta^{18}O_{SO4}$) were determined to constrain the sulfate sources, pollution pathways and sulfate bacterial reduction processes with the presence of anthropogenic activities. The results indicated that there were small variations of monthly hydro-chemical and isotope compositions in respective deep groundwaters, but large spatial differences were found in the hydro-chemical composition, pyrite oxidation and gypsum dissolution, and the bacterial sulfate reduction obviously occurred; There were two kinds of pollution pathways and processes in the polluted deep groundwater. First was that in the piedmont where deep groundwater was recharged, due to no obvious aquifuge between them, the precipitation and river water containing industrial wastes could easily infiltrate into deep groundwater sulfate was related with leapfrog recharge from the above aquifer where sulfate was rich, and the leapfrog recharge from the above aquifer where sulfate was rich, and the leapfrog recharge from the above aquifer where sulfate was rich, and the leapfrog recharge from the above aquifer where sulfate pollution mechanism in deep groundwater underneath the piedmont alluvial plain in Jiaozuo, and provided vitally scientific evidences on effective management and protection of deep groundwater source.

Key words: sulfate sources; groundwater bacterial sulfate reduction; sulfur and oxygen isotope tracing; Bayesian isotope mixing model; Piedmont alluvial plain; hydrogeology.

0 引言

地下水是华北平原经济社会发展重要支柱,过 量开采引发环境地质问题一直备受关注(石建省 等,2014;薛肖斌等,2018;李文鹏等,2020;王雨婷 等,2021).华北平原浅层地下水咸化严重,水质普遍 较差,深层地下水是当地重要的生产和生活用水来 源(张兆吉等,2012).然而,深层地下水的过量开采 造成华北平原地下水水位下降,甚至在局部地区形 成地下水降落漏斗(李文鹏等,2020),导致华北平 原地下水咸淡水界面下移(宋海波等,2007),深层 地下水水质受到严重影响,威胁区域居民饮用水安 全.硫酸盐是华北平原地下水主要的阴离子,含量 处于较高水平,其中河北石家庄山前平原浅层和深 层地下水 SO4²⁻浓度均值分别为 2.06 mmol•L⁻¹和 0.89 mmol·L⁻¹ (Zhou *et al.*, 2016),济源盆地浅层 和深层地下水 SO42-浓度均值分别为 2.20 mmol·L-1 和 0.72 mmol•L⁻¹(焦艳军等, 2014). 焦作山前平原 浅层和深层地下水 SO42~浓度呈逐年增加趋势,其 中 2003 年和 2010 年均值分别为 0.94 mmol•L⁻¹和 1.99 mmol·L⁻¹ (Zhang et al., 2015; 贾新生等, 2016), 2014 年部分浅层地下水 SO4²⁻浓度高达 11.09 mmol·L⁻¹(刘运涛等, 2017),同时深层地下水 SO4²⁻浓度均值从 0.82 mmol·L⁻¹(2003年) 增加至 1.63 mmol·L⁻¹(2010年)(Zhang et al., 2015; 贾新生 等,2016),2014年部分深层地下水SO4²⁻浓度高达 8.58 mmol·L⁻¹(刘运涛等,2017),远高于石家庄和 济源地区.焦作山前平原深层地下水SO4²⁻浓度升 高严重影响深层地下水可持续有效利用,但是引起 SO4²⁻浓度升高的原因尚不清楚.

硫酸盐硫和氧同位素(δ³⁴S_{s04}和δ¹⁸O_{s04})可以示踪 地下水硫酸盐来源以及混合过程 (Fouillac et al., 1990; 郎赟超等, 2008;杨郧城等, 2008; Xie et al., 2009; Li et al., 2010, 2020a, 2020b; Xie et al., 2013;黄奇波等, 2014),因此可以借助δ³⁴S_{so4}和δ¹⁸O_{so4}来说明上述问题. 地下水硫酸盐潜在来源包括大气降水输入、岩石风化 (石膏溶解和黄铁矿氧化)以及人为输入(生活污水、 工业废水和化学肥料等)(郎赟超等,2008;杨郧城等, 2008;张海林等, 2019; Zhang et al., 2020),这些硫酸 盐潜在来源具有不同的 δ34Sso4 和 δ18Oso4 组成. 大气降 水δ³⁴S₅₀₄组成与当地煤燃烧紧密联系,我国北方大气 降水 δ³⁴S_{s04}均值 7.3‰(洪业汤等, 1994), 南方大气降 水δ³⁴S₅₀₄偏负,如贵阳地区雨水δ³⁴S₅₀₄均值在-4.9‰ 左右(肖化云等,2003).海相沉积石膏矿物具有较高 的δ³⁴S_{so4}组成,如前寒武石膏δ³⁴S_{so4}值高达31‰,邯郸 中奥陶石膏δ³⁴S_{so4}值在20‰~24‰范围(王艳娟等, 2011). 白垩纪至今, 石膏 634Sso4 值在 20% 左右(王恒纯, 1991),陆相石膏矿物δ³⁴S_{so4}组成一般低于海相沉积, 如鄂尔多斯地区上覆新近系石膏δ³⁴S_{so4}组成为10.2‰ (杨郧城等, 2008).沉积岩中黄铁矿δ³⁴S组成较低,如 我国不同地区煤层中黄铁矿δ³⁴S值范围3.4%至10.2‰, 均值为6.6% (Xiao and Liu, 2011), 岩浆岩黄铁矿 8³⁴S 值范围在-5%至5%之间,均值为0%(王艳娟等, 2011;张东等, 2019b). 人为输入硫酸盐 834Ssout 和 818Osout 组成变化范围大,化学肥料δ³⁴S₅₀₄值范围在-3.1%至 20.7‰之间,均值为4.9‰,δ¹⁸O_{s04}值范围为7.5‰~ 20%,均值为12.6% (Zhang et al., 2015);生活污水 $\delta^{34}S_{S04}$ 值范围在 4.2% 至 11.6% 之间,均值为 8.7%, δ¹⁸O₅₀₄值范围为8.5%-17.7%,均值为10.8% (Zhang et al., 2015). 影响地下水 δ³⁴S_{S04}和 δ¹⁸O_{S04}组成的重要 过程是硫酸盐细菌还原,不但降低地下水硫酸盐含量, 而且剩余硫酸盐硫和氧同位素值(δ³⁴S₅₀₄和δ¹⁸O₅₀₄)增 加(Li et al., 2011; Zhang et al., 2015; Guo et al., 2016), 硫和氧同位素分馏系数(ϵ^{34} S和 ϵ^{18} O)比值在1.4 :1.0~4.0:1.0之间(Tuttle et al., 2009).除了硫酸盐 细菌还原,黄铁矿氧化过程也会导致地下水δ³⁴S₅₀₄和 δ¹⁸O₅₀₄组成发生变化,δ³⁴S值分馏很小,约为1‰左右 (Balci et al., 2007),产物 δ¹⁸O_{s04}与水体 δ¹⁸O 分馏系数 在3.5% 左右, 与空气δ¹⁸O分馏系数在-10% 左右(Balci et al., 2007),造成产物 6¹⁸O_{s04}值降低.同样地,如果硫 酸盐细菌还原产物硫化氢发生二次氧化,导致地下水 δ¹⁸O_{so4}值会因水氧参与而显著降低,这一点类似于湖 泊或者近海洋壳水一沉积物界面发生的硫酸盐细菌 还原以及二次氧化过程(Holser et al., 1979; Gilhooly *et al.*, 2016).

鉴于不同地下水硫酸盐潜在来源 δ³⁴S_{so4}和 $\delta^{18}O_{so4}$ 组成差异,因此可以借助地下水 $\delta^{34}S_{so4}$ 和 δ¹⁸Oso4组成来说明焦作山前平原深层地下水硫酸盐 来源.已有的研究表明,石家庄地区深层地下水(第 三和第四含水层, 埋深 80~400 m)δ³⁴S₅₀₄值偏正, 均 值为 20.0‰), δ¹⁸O_{so4}均值为 10.2‰ (Zhou et al., 2016), 而焦作山前平原深层地下水(埋深 60~180 m)δ³⁴S_{so4}均值为15.3‰,δ¹⁸O_{so4}均值为8.5‰ (Zhang et al., 2015),相比于石家庄地区,焦作地区深层地 下水 $\delta^{34}S_{so4}$ 和 $\delta^{18}O_{so4}$ 组成较低(Zhang *et al.*, 2015). 结合焦作深层地下水 SO4²⁻浓度逐年升高的趋势, 在前期研究基础上,分别在焦作山前平原不同水文 地质赋存特征区域布设深层地下水监测点,逐月采 集地下水样品,同时借助水体氢氧同位素来识别地 下水来源及其与地表水之间的联系,利用水体 δ³⁴S_{so4}和δ¹⁸O_{so4}组成阐明深层地下水硫酸盐来源及 硫酸盐细菌还原过程,最后结合贝叶斯同位素混合 模型,量化焦作山前平原深层地下水不同来源的混 入比例,说明硫酸盐污染途径和过程,为保护深层 地下水资源提供科学依据.

1 研究方法

1.1 研究区概况

研究区位于南太行山前平原地带,出露第四系 地层(图1a),下伏地层有石炭一二叠系灰岩、砂岩、 页岩以及煤层,北部山区主要出露地层寒武系、奥 陶纪以及石炭纪碳酸盐岩类、砂页岩类(图 1a).第 四系厚度在山麓地点不足100m,在平原区为180~ 320 m, 自下而上依次为下更新统(Q₁)、中更新统 (Q_2) 、上更新统 (Q_3) 以及全新统 (Q_4) .下更系统岩 性多为棕红、棕褐、灰绿色厚层粘土、亚粘土夹灰 绿、锈黄色粉细砂层,底板埋深100~320m,厚50~ 240 m (图 1b). 中更新统以坡洪积、冲洪积和冲积为 主,岩性为棕红色、棕黄色亚粘土和亚砂土以及黄 棕、棕黄色、黄色黄土状亚粘土、棕黄色亚砂土及厚 层中细砂.上更新统主要有冲洪积和冲积物构成, 太行山前冲洪积物多呈扇体或扇裙,扇体之间和河 谷两侧有黄土状亚砂层和黄土状亚粘土分布.全新 统在山麓地带大面积未接受沉积,只在一些河谷中 有薄层的砂砾石堆积(图1a).区内深层地下水补给 区、径流区以及排泄区分别位于山前冲洪积扇扇 顶、扇裙以及与黄沁冲积平原交接洼地(图1b) (Zhang et al., 2015;刘运涛等, 2017).研究区第四 系地下水可分为4个含水组,其中第一和第二含水 组为浅层地下水(埋深小于60m),第三含水组(埋 深60~200 m)和第四含水组(>200 m)为深层承压 地下水.本次研究地下水主要集中在第三含水组 (图1b).

1.2 野外采样与分析

为对比分析不同水文地质赋存条件下深层地 下水硫酸盐来源以及污染途径,本研究在前期工作 基础上(Zhang et al., 2015),分别在研究区深层地下 水补给区、径流区和排泄区分别布设4个深层地下 水监测点(图1).A点位于研究区西北部,深层地下 水流动方向的上游,石河冲洪积扇靠近扇顶部分, 靠近石河,井深100m左右;B点位于研究区东北 部,更靠近山前(图1),代表径流区深层地下水,井 深80m;C点和D点位于研究区南部,代表排泄区 深层地下水,井深分别为60m和180m.本研究布设 4个深层地下水监测点均为民井,井深不同,不属于 同一含水层,由于缺乏详细的建井资料,仅在图1b



Fig.1 The geological map and schematically hydrogeological map in the studied area

中大致厘定其含水层位置.鉴于这些深层地下水是 当地重要饮用水水源,研究其硫酸盐来源和污染途 径具有重要的环境意义.

野外4个深层地下水监测点每月定期采样一 次,采样时间从2012年10月持续到2013年10月. 现场抽取地下水,待电导率值稳定后收集水体样 品,现场测定水体pH值,电导率(EC)值,溶解氧 (DO)值以及氧化还原电位(Eh)值.前处理包括水 样过滤及分装,水样经0.45 μm水系滤膜过滤后,分 装50 mL与塑料离心管内,其中用于阳离子测试的 样品加入2滴优级纯浓硝酸保存,用于阴离子测试 的样品不加任何保护剂,密封后置于4℃冰箱内保 存.水体碱度24 h内采用滴定法测定,滴定用盐酸 浓度为0.025 mol·L⁻¹(张东等,2015;秦勇等, 2016).分装10 mL水样于玻璃瓶内,不留空隙,用于 水体氢氧同位素测试;分装1.5 L水样于塑料瓶内, 加入1 mL优级纯浓盐酸,确保pH小于2(张东等, 2013;张东等, 2019b), 0.5 h 后加入 10 mL饱和 Ba-Cl₂溶液,静置过夜.产生BaSO₄沉淀经0.22 μm 滤膜 过滤后,置于马弗炉内,850 ℃烘干2h待测(张东 等, 2019b).

水体阴离子、阳离子,氢氧同位素以及硫酸盐 硫同位素测试工作在中国科学院地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室完成,其中阳离子采 用等离子原子吸收光谱仪(ICP-AES)测定,阴离子 采用离子色谱仪(IC-90)测定(何姜毅等,2017),精 密度分别优于8%和5%(Fan et al.,2014;范百龄 等,2017).氢氧同位素采用LGR液态水同位素分 析仪测定,外精度分别优于0.12‰和0.07‰(Fan et al.,2014;范百龄等,2017),测量结果相对于国际 标准VSMOW表示.硫酸盐硫同位素采用元素分析 仪(Carlo Erba 1108)和同位素质谱仪(IRMS, Isoprime 100)测试,国际标准NBS127(δ³⁴S= 20.3‰,VCDT)以及实验室硫酸钡标准插入序列, 硫同位素测试精度优于 0.2‰ (Zhang et al., 2015). 硫酸盐氧同位素测试工作在河南理工大学生物遗 迹与成矿过程省级重点实验室完成,硫酸盐氧同位 素测试采用元素分析仪(Flash 2000 HT)联合稳定 同位素质谱仪(MAT-253,赛默飞世尔公司),通过 连续流样品制备专用接口(ConFlo IV)导入稳定同 位素质谱仪测定,选择国际标准 NBS127(δ¹⁸O= 8.6‰, VSMOW)校准样品,测试精度优于 0.5‰ (张东等, 2019a).

2 研究结果

2.1 研究区水体水化学组成

研究区水体水化学组成以及同位素组成统计 如表1所示.研究区4个深层地下水水化学月际组 成相对稳定,但从补给区到排泄区空间差异显著. 补给区A地下水pH均值为7.4,EC均值为1139 μ S· cm⁻¹;径流区B地下水pH均值为7.5,EC均值为 728 μ S·cm⁻¹;排泄区C地下水pH均值为7.5,EC均 值为1910 μ S·cm⁻¹,D地下水pH均值为7.7,EC均 值为1012 μ S·cm⁻¹.研究区四个深层地下水SO₄²⁻ 均值分别为146.53 mg·L⁻¹、64.19 mg·L⁻¹、302.65 mg·L⁻¹和156.55 mg·L⁻¹(表1).

深层地下水(A)水化学类型为HCO₃-SO₄-Cl-Ca-Mg型;深层地下水(B)水化学类型为HCO₃-Mg-Ca型;深层地下水(C)水化学类型为HCO₃-SO₄-Na-Mg,深层地下水(D)水化学类型为HCO₃-SO₄-Cl-Na-Mg.

2.2 研究区深层地下水同位素组成

补给区深层地下水A的 $\delta^{18}O$ 和 δD 均值分别 为-9.2‰和-68‰(表1),氘盈余(*d*-excess= δD -8× $\delta^{18}O$)均值为5.8‰;径流区深层地下水B的 $\delta^{18}O$ 和 δD 均值分别为-10.3‰和-75‰(表1),氘盈余 均值为7.0‰;排泄区深层地下水C的 $\delta^{18}O$ 和 δD 均 值分别为-8.5‰和-62‰(表1),氘盈余均值为 6.0‰,深层地下水D的 $\delta^{18}O$ 和 δD 均值分别为-10.9‰和-81‰(表1),氘盈余均值为6.5‰.深层地 下水A、B、C和D中硫酸盐的硫和氧同位素($\delta^{34}S_{so4}$ 和 $\delta^{18}O_{so4}$)均值分别为13.3‰和7.9‰、19.4‰和 9.4‰、11.6‰和8.0‰以及21.9‰和10.0‰(表1).

3 讨论

3.1 研究区深层地下水的来源

借助深层地下水水体氢氧同位素组成可以说 明深层地下水来源、地表水与地下水之间是否存在 水力联系以及不同埋深地下水之间是否具有水力 联系,进而为后续研究深层地下水硫酸盐来源以及 污染途径提供重要研究基础.

3.1.1 研究区深层地下水氢氧同位素组成时空变 化特征 研究区4个地下水埋深不同,氢氧同位素 组成差异显著.4个地下水δ¹⁸O以及d-excess值月际 变化如图2a所示,研究区深层地下水A、B和D的 δ¹⁸O值月际变化相对稳定, d-excess 值多数在5%和 9‰之间波动,研究区深层地下水C的δ¹⁸O值月际 变化相对较大,其中11月至3月以及6月比较接近, 而4月和5月以及7月至9月与深层地下水A的δ¹⁸O 值接近(图 2a).但是4个地下水 δ¹⁸O 值差异明显,其 中深层地下水D的δ¹⁸O值最偏负(图2b),其次是深 层地下水B,埋深最浅的深层地下水C的ô¹⁸O值偏 正.值得指出的是,研究区4个地下水补给区均在南 太行山山前,如果是现代大气降水补给,那么4个深 层地下水δ¹⁸O值应该比较接近.引起氢氧同位素组 成差异的原因可能包括两个方面,一是4个地下水 接受大气降水补给的年代不同;二是大气降雨在入 渗补给后二次蒸发作用.山东德州地区深层承压水 (底板埋深大于400m)δ¹⁸O均值为-10.2‰,归为末 次冰期盛期大气降水补给(杨丽芝等, 2013),研究 区深层地下水B和D的δ¹⁸O均值分别为-10.3‰ 和-10.9‰(表1),有可能二者接受寒冷时期大气降 水补给,保存至今.研究区深层地下水A和C的ô¹⁸O 均值分别为-9.2%和-8.5%(表1),前人报道焦作 山前平原大气降水 ô¹⁸O 均值为-9.5‰ (裴建国等, 1993),表明二者接受现代大气降水补给,同时接受 经历蒸发的地表水或者浅层地下水补给.

3.1.2 研究区深层地下水来源 结合当地大气降 水直线,可以说明深层地下水的来源.研究区北部 山区大气降水直线方程($\delta D = 8.03 \times \delta^{18}O + 12.68$) 与全球大气降水直线($\delta D = 8 \times \delta^{18}O + 10$)斜率基本 相同(裴建国等,1993).深层地下水B和D的 δD 和 $\delta^{18}O均靠近全球大气降水直线,说明二者接受经历$ 微弱蒸发作用的大气降水补给.深层地下水A和C $的 <math>\delta D$ 和 $\delta^{18}O$ 组成开始偏离当地大气降水直线,证明 深层地下水A和C有可能混入现代大气降水或者

	\sim	_
1	()	5
	v	υ.

Table.1 Hydrochemical and isotopic compositions of deep groundwater in studied area										
ut la	. 1	T * H+	EC值	DO值	Eh值	K^+	Na ⁺	Ca^{2+}	Mg^{2+}	HCO ₃ ⁻
地点	内容	pH值	$\mu S \boldsymbol{\cdot} cm^{-1}$	$mg \cdot L^{-1}$	mv	$mg \cdot L^{-1}$	$mg \cdot L^{-1}$	$mg \cdot L^{-1}$	$mg \cdot L^{-1}$	$mg \cdot L^{-1}$
	最大值	7.7	1253	8.0	223	1.50	54.54	126.52	66.61	340.87
А	最小值	7.2	972	4.5	63	0.55	40.23	91.61	52.52	322.56
(100 m)	均值	7.4	1139	5.9	141	0.96	48.36	111.88	58.66	331.57
	标准偏差	0.1	85	1.2	48	0.29	4.59	10.81	3.36	5.26
	最大值	7.7	792	8.8	208	0.59	57.06	70.39	76.91	390.35
В	最小值	7.0	610	2.3	93	0.09	37.10	41.85	47.62	356.29
(80 m)	均值	7.5	728	5.6	139	0.27	48.82	62.83	53.51	369.57
	标准偏差	0.2	57	2.3	42	0.23	7.04	7.72	9.67	11.08
	最大值	7.7	2290	8.3	343	4.67	248.10	75.64	110.17	673.94
С	最小值	7.1	1762	2.9	-49	0.14	210.00	67.39	97.98	579.30
(60 m)	均值	7.5	1910	4.8	82	2.41	221.42	70.72	102.69	618.66
	标准偏差	0.1	139	1.6	117	2.00	10.26	2.97	3.58	27.52
	最大值	7.9	1064	6.7	122	0.73	127.66	52.85	77.46	264.53
D	最小值	7.5	882	3.1	-13	0.08	106.56	48.00	44.00	250.39
(180 m)	均值	7.7	1012	5.2	67	0.32	121.53	50.84	52.22	257.23
	标准偏差	0.1	46	1.2	47	0.28	6.80	1.43	11.77	5.57
تل بليل	山穴	$\mathrm{SO}_4^{\ 2-}$	$C1^{-}$	$NO_3^{-}-N$	NICB*	$\delta^{18} O$	δD	$\delta^{34}S_{\rm SO4}$	$\delta^{18}O_{\rm SO4}$	
地点	内谷	$mg \cdot L^{-1}$	$mg \cdot L^{-1}$	$mg \cdot L^{-1}$	%	%0	%	%	%	
	最大值	166.90	149.07	7.97	13.21	-9.0	-67	14.1	9.4	
А	最小值	117.22	72.64	3.19	-12.17	-9.5	-69	12.4	7.1	
(100 m)	均值	146.53	108.86	5.62	4.91	-9.2	-68	13.3	7.9	
	标准偏差	13.19	20.96	1.44	6.80	0.1	1	0.6	0.8	
	最大值	103.00	33.57	4.02	21.66	-9.9	-73	20.2	10.6	
В	最小值	40.16	9.72	0.39	11.61	-10.4	-76	16.8	8.5	
(80 m)	均值	64.19	18.94	1.95	16.82	-10.3	-75	19.4	9.4	
	标准偏差	19.84	6.13	1.19	3.07	0.1	1	0.9	0.6	
	最大值	363.00	270.63	8.21	8.29	-7.6	-58	12.4	9.0	
С	最小值	269.94	79.68	3.74	-1.97	-9.3	-67	10.8	6.9	
(60 m)	均值	302.65	144.66	5.58	3.79	-8.5	-62	11.6	8.0	
	标准偏差	28.20	48.44	1.97	3.95	0.7	4	0.5	0.7	
	最大值	171.64	170.41	2.58	17.76	-10.2	-78	22.4	11.6	
D	最小值	127.00	90.43	0.94	6.80	-11.3	-82	21.3	8.9	
(180 m)	均值	156.55	109.09	2.08	12.05	-10.9	-81	21.9	10.0	
	标准偏差	13.83	31.11	0.64	3.48	0.3	1	0.3	0.8	

表1 研究区深层地下水水化学以及同位素组成

注:*. NICB=(TZ⁺-TZ⁻)/TZ⁺×100%, TZ⁺=2Ca²⁺+2Mg²⁺+Na⁺+K⁺, TZ⁻=2SO₄²⁻+HCO₃⁻+Cl⁻+NO₃⁻.

经历二次蒸发的地表水或者浅层地下水.

深层地下水A靠近石河,位于石河冲洪积扇前 缘,石河 ôD 和 ô¹⁸O 值分别为-58‰ 和-7.4‰(刘运 涛等,2017),显示其水体经历比较明显蒸发作用 (刘运涛等,2017).如果石河河水下渗补给地下水, 会导致深层地下水A的 ôD 和 ô¹⁸O 值升高,借助大气 降水、石河河水 ô¹⁸O 组成,可以粗略计算石河河水 对深层地下水A的补给比例,如公式(1)所示: $\delta^{18}O_{A} = (1-x) \times \delta^{18}O_{P} + x \times \delta^{18}O_{R}, \qquad (1)$

式中:A代表地下水A;P代表大气降水;R代表石 河河水; x代表河水的补给比例,其中 $\delta^{18}O_A = -$ 9.2‰, $\delta^{18}O_P = -9.5\%$ (裴建国等,1993), $\delta^{18}O_A = -7.4\%$ (刘运涛等,2017).结果表明石河河水的侧 渗补给比例为14.3%.

深层地下水C位于地下水流动方向下游, δ^{18} O 值范围-9.3‰至-7.6‰(表1),表现为富集 δ^{18} O.



Fig.2 The spatial-temperal variations of δ^{18} O and d_{excess} values of deep groundwater in studied area

焦作地区现代大气降水 δ¹⁸O 均值为-9.5‰ (图 3), 深层地下水 C 接受现代大气降水的同时,还可能接 受上伏浅层地下水的补给.由于缺少深层地下水 C 所在地浅层地下水氢氧同位素组成数据,其富集 δ¹⁸O 的原因仍需要进一步证实.前期研究表明,焦作 地区浅层地下水(井深小于 30 m) δ¹⁸O 值范围为-9.1‰至-8.8‰ (刘运涛等, 2017),显示其经历蒸 发作用,虽然一次采样不能代表研究区所有浅层地 下水 δ¹⁸O 组成,但是研究区浅层地下水由于埋藏浅 (排泄区浅层地下水普遍埋深小于 2 m),其水体因 蒸发作用富集 δ¹⁸O 到一定高值是可能的.因此深层 地下水 C 富集 δ¹⁸O 可能与上伏浅层地下水越流补给 有关.

从研究区深层地下水水体 ôD 和 ô¹⁸O 组成来看, 深层地下水 B 和 D 的 ôD 和 ô¹⁸O 偏负,显示寒冷时期 大气降水补给特征,说明深层地下水 B 和 D 与现代 大气降水联系不密切,地表污染物亦不易到达深层 地下水 B 和 D;深层地下水 A 和 C 的 ôD 和 ô¹⁸O 偏 正,其中深层地下水A可能受到附近地表水下渗影 响,而深层地下水C可能受到上伏浅层地下水越流 补给影响.

3.2 研究区深层地下水水化学组成控制因素

深层地下水水化学组成主要受自然过程以及 人为活动输入影响,通过识别这些控制因素,有利 于我们弄清楚地下水溶解性组分的来源,与3.3部 分结合δ³⁴S和δ¹⁸O识别硫酸盐来源结论相互印证, 证明我们前面提出的研究假设.四个深层地下水水 化学类型差异显著,除与人为输入直接或间接改变 水化学类型外,还与补给区到排泄区水化学类型演 变规律有关,这些演变规律受水一岩作用、阳离子 交换、硫酸盐细菌还原以及不同含水层之间越流补 给等过程影响.

3.2.1 水-岩作用参与水一岩作用的媒介包括碳酸和硫酸等,参与反应的岩石类型主要包括碳酸盐岩和硅酸盐岩,同时蒸发岩盐溶解也会释放部分水溶解性组分,它们的反应方程式如下所示:



图 3 研究区水体氢氧同位素组成 Fig.3 Hydrogen and oxygen isotope composition of groundwater in studied area

碳酸:CO₂+H₂O↔H₂CO₃, (2)碳酸溶解方解石: $CaCO_3 + H_2CO_3 \leftrightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^{-}$, (3)碳酸溶解白云石: $CaMg(CO_3)_2 + 2H_2CO_3 \leftrightarrow Ca^{2+} + Mg^{2+} + 4HCO_3^{-}, (4)$ 硫酸溶解方解石: $2CaCO_3 + H_2SO_4 \rightarrow 2Ca^{2+} + 2HCO_3^{-} + SO_4^{2-}, (5)$ 硫酸溶解白云石: $CaMg(CO_{3})_{2}+H_{2}SO_{4}\rightarrow Ca^{2+}+Mg^{2+}+2HCO_{3}^{-}+SO_{4}^{2-}, (6)$ 碳酸溶解硅酸钙: $CaSiO_3 + 2H_2CO_3 + H_2O \rightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^- + H_4SiO_4$, (7) 硫酸溶解硅酸钙: $CaSiO_3 + H_2SO_4 + H_2O \rightarrow Ca^{2+} + SO_4^{2-} + H_4SiO_4$, (8) 石膏溶解:CaSO₄↔Ca²⁺+SO₄²⁻, (9)岩盐溶解:NaCl→Na⁺+Cl⁻, (10)黄铁矿氧化: $4FeS_2 + 15O_2 + 8H_2O \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8H_2SO_4.$ (11) 上述水一岩相互作用影响着地下水中溶解性 组分的含量水平.如果地下水溶解组分仅受碳酸侵 蚀方解石和白云石溶解,则地下水中HCO3⁻/Ca²⁺

摩尔浓度比值介于2:1和4:1之间(图4a),位于方 解石溶解线右下方的地下水Ca²⁺增加可能与石膏 溶解、反向阳离子交换以及人为输入有关(Liu et al., 2020),而位于白云石溶解线左上方的地下水 Ca²⁺离子减少可能与阳离子交换(见3.2.2部分)和 碳酸钙沉淀(式3)有关, HCO。⁻增加可能与有机质 氧化产生CO₂溶于水有关.研究区深层地下水A靠 近方解石溶解线,地下水B和D靠近白云石溶解线, 而地下水C则位于白云石溶解线左上方,可能与阳 离子交换、碳酸钙沉淀以及有机质氧化有关(地下 水C的 ô¹³C_{DIC} 均值为-10.18‰,未发表数据).考虑 石膏溶解以及硫酸参与碳酸盐岩和硅酸盐岩化学 风化,地下水中Ca²⁺和Mg²⁺当量浓度可以用SO₄²⁻ 和HCO3⁻当量浓度去平衡,如图4b所示,地下水B 和D以及当地岩溶地下水均位于二者1:1平衡线附 近,说明上述水一岩相互作用控制地下水溶解线组 分,地下水C位于平衡线右下方,说明地下水中 Ca²⁺和 Mg²⁺ 当量浓度降低或者 SO₄²⁻和 HCO₃⁻增 加,可能与阳离子交换和人为输入SO42-和有机质 有关,与图4a得出的结论基本一致.地下水A位于 平衡线左上方,说明地下水中Ca²⁺和Mg²⁺当量浓度 增加或者 SO42-减少,可能与反向阳离子交换和硫 酸盐细菌还原过程有关.如果区内地下水受石膏溶 解影响明显,则地下水溶解组分应该靠近石膏溶解 线(图4c),从图4c可以看出,地下水D位于石膏溶 解线附近,说明石膏溶解的影响不可忽视,而地下



图 4 研究区深层地下水 Ca²⁺和 HCO₃^{-(a)}, [Ca²⁺+Mg²⁺]和[SO₄²⁻+HCO₃⁻](b), Ca²⁺和 SO₄²⁻(c)和 Cl⁻和 Na⁺(d)关系 Fig.4 Relations between Ca²⁺ vs. HCO₃^{-(a)}, [Ca²⁺+Mg²⁺] vs. [SO₄²⁻+HCO₃⁻⁻](b), Ca²⁺ vs. SO₄²⁻(c), and Cl⁻ vs. Na⁺(d)

水 A 和 B 位于石膏溶解线右下方,说明地下水中 Ca²⁺不能被 SO4²⁻平衡,一个原因可能是 Ca²⁺有其他 潜在来源,如方解石和白云石的溶解等;另一个原 因是 SO4²⁻降低,可能与硫酸盐细菌还原过程有关. 地下水 C 位于石膏溶解线左上方,说明地下水中 SO4²⁻仍有其他来源,如人为输入等.盐岩溶解是地 下水中 Na⁺和 Cl⁻重要来源,从图 4d 可以看出,区内 地下水基本不靠近盐岩溶解线,地下水 B、C 和 D 位 于盐岩溶解线左上方,说明地下水中 Na⁺不能被 Cl⁻ 平衡,存在其他 Na⁺来源,如阳离子交换以及人为输 入等.结合图 4c 可知,地下水 C 中可能存在人为输 入的 Na₂SO4. 地下水 A 位于盐岩溶解线右下方,说 明地下水 Cl⁻不能被 Na⁺平衡,存在其他人为源输入 的 Cl⁻,结合图 4a,地下水 A 中可能存在人为输入的 CaCl₂.

综上所述,研究区深层地下水溶解组分受水-岩相互作用影响,其中深层地下水A受方解石溶 解、反向阳离子交换以及人为输入影响较大;深层 地下水B受白云石溶解、阳离子交换影响以及潜在 硫酸盐细菌还原影响;深层地下水C受阳离子交换、 碳酸钙沉淀、人为输入SO4²⁻和有机质输入等影响; 深层地下水D受白云石溶解、石膏溶解以及阳离子 交换等影响.研究区地下水A经历反向阳离子交 换,其余地下水经历阳离子交换,具体讨论见3.2.2 部分,但对于地下水溶解性硫酸盐来说,深层地下 水B可能受硫酸盐细菌还原过程影响,深层地下水 C受人为输入Na₂SO4影响,深层地下水D受石膏溶 解的影响.

3.2.2 阳离子交换作用 深层地下水容易发生阳 离子交换作用(刘运涛等,2017),含水层介质黏土 矿物吸附某些阳离子进入矿物表面,而原来吸附在 矿物表面的阳离子被交换到水溶液中去,反应方程 式如(12)所示.

 $Na_2X + xCa^{2+} + (1-x)Mg^{2+} \leftrightarrow Ca_xMg_{1-x}X + 2Na^+$, (12)

地下水阳离子交换结果导致地下水中Ca²⁺和 Mg²⁺含量降低,而Na⁺和K⁺含量增加.反向阳离子 交换是阳离子交换的逆反应,结果导致地下水中 Ca²⁺和Mg²⁺含量升高,而Na⁺和K⁺含量降低.

地下水阳离子交换程度可以用氯碱指数量化 (Liu et al., 2020),公式如(13)和(14)所示.

$$CAI-1=(CI^{-}-Na^{+}-K^{+})/(CI^{-},$$
(13)
$$CAI-2=(CI^{-}-Na^{+}-K^{+})/(SO_{4}^{2-}+HCO_{3}^{-}+NO_{3}^{-}).$$
(14)

如果氯碱指数大于0,说明地下水中Na⁺和K⁺ 与含水层介质中Ca²⁺和Mg²⁺发生交换,导致地下水 Na⁺和K⁺含量降低,而Ca²⁺和Mg²⁺含量升高.如果 氯碱指数小于0,则相反,并且氯碱指数越大,阳离 子交换吸附作用程度越强.如图5所示,深层地下水 A氯碱指数大于0,说明地下水A发生反向阳离子 交换,地下水Ca²⁺和Mg²⁺含量升高,Na⁺和K⁺含量 降低.其余深层地下水氯碱指数均小于0,说明这些 地下水中的Ca²⁺和Mg²⁺含量角度低,而Na⁺和K⁺含量 量升高.这一结论与前述3.2.1部分讨论结论一致, 因此阳离子交换和反向阳离子交换是控制地下水 溶解性组分的重要控制因素.

3.2.3 人为输入 由前述 3.2.1 可知, 研究区深层地 下水硫酸盐来源与人为输入有关. 研究区人为污染 物进入地下水的途径与地下水的补给途径基本一 致,主要包括以下 4个方面:(1)大气降水在补给区 入渗的过程中会携带大量地表污染物,如NO₃-N和 Cl⁻进入地下水;(2)河水如果侧渗补给地下水,河 水中组分也会进入地下水;(3)浅层地下水越流补 给深层地下水,导致浅层地下水中溶解组分带入深 层地下水.

Cl⁻作为一种保守元素,在下渗补给深层地下水的过程中不会发生降解,是一种天然示踪剂.研究区深层地下水Cl⁻和SO₄²⁻具有较好的正相关关系(R^2 =0.81)(图 6a),说明SO₄²⁻与Cl⁻是同源的,如生活污水;但是NO₃-N与SO₄²⁻的正相关性要差一些(R^2 =0.22)(图 6b),一个方面可能是二者不同源,如含氮化学肥料,另一个方面可能与NO₃-N在迁移过程中被微生物优先利用有关.

研究区深层地下水A和C的NO₃-N含量均值 分别为5.62 mg•L⁻¹和5.58 mg•L⁻¹(表1),显著高于 深层地下水B和D的NO₃-N含量均值(分别为1.92 mg•L⁻¹和2.08 mg•L⁻¹)(表1).虽然深层地下水还原 性条件有利于硝酸盐被反硝化细菌还原,但是深层







Fig. 6 The relations between Cl^{-} and SO_{4}^{2-} (a) and between NO_{3}^{-} -N and SO_{4}^{2-} (b)

第47卷

潜在来源	$\delta^{34}\mathrm{S}(\%_0)$			$\delta^{18}O(\%)$			\L6
	范围	均值	标准偏差	范围	均值	标准偏差	又献
焦作大气降水	3.5~9.2	5.9	1.8	6.2~12.2	9.3	1.6	Zhang <i>et al.</i> (2015)
焦作土壤硫酸盐	3.9~8.5	5.6	1.8	$-2.4{\sim}12.7$	7.0	5.5	Zhang <i>et al.</i> (2015)
岩浆岩黄铁矿	$-5 \sim +5$	0	5.0	/	/	/	王艳娟等(2011);张东等(2019b)
沉积岩黄铁矿	3.4~10.2	6.6	/	/	/	/	Xiao and Liu(2011)
石膏	/	10	0	/	15	5	杨郧城等(2008); Turchyn et al.(2013)
邯郸中奥陶石膏	20~24	/	/	/	/	/	王艳娟等(2011)
化学肥料	$-3.1 \sim +20.7$	4.9	6.7	7.5~20.0	12.6	3.3	Zhang <i>et al.</i> (2015)
生活污水	4.2~11.6	8.7	2.4	8.5~17.7	10.8	2.3	Zhang <i>et al.</i> (2015)
浅层咸水体	/	16.8	/	/	10.9	/	本研究
石河地表水	9.2~11.4	10.2	1.1	6.6~13.2	9.0	3.6	Zhang <i>et al.</i> (2015)

表 2 研究区深层地下水潜在硫酸盐来源δ³⁴S和δ¹⁸O组成

地下水A和C的NO₃-N处于较高水平,仍旧显示上 伏人为输入可以顺利到达深层地下水A和C,二者 与地表污染物之间存在便利硝酸盐传输通道.深层 地下水B的NO₃-N含量低,结合前述3.2.1结论,深 层地下水B少受人为输入影响,其水化学组成主要 受水一岩相互作用、阳离子交换和硫酸盐细菌还原 过程控制.深层地下水D的NO3-N含量与深层地下 水B的NO₃-N含量相当,结合前述3.2.1部分,深层 地下水D受人为输入影响也不大,其水化学组成可 能受石膏溶解影响,比较高的Cl⁻含量水平(均值为 109.09 mg·L⁻¹)(表1),与所处地层含有较多蒸发岩 有关(宋小庆等,2019).

结合前述3.1部分讨论内容,深层地下水A氢 氧同位素值升高可能与附近石河河水侧渗有关,河 水中硫酸盐也会进入深层地下水A中;深层地下水 C硫酸盐升高,与上伏受人为输入影响的浅层地下 水越流补给有关.深层地下水D的硫酸盐含量也比 较高,但其水体氢氧同位素显示其含水层地下水少 受地表水或者河水等干扰,故硫酸盐来源与石膏等 蒸发岩溶解有关,在接下来3.3部分进行详细讨论.

3.3 研究区深层地下水硫酸盐来源及混入比例

3.3.1 研究区深层地下水硫酸盐潜在来源及其同 位素组成 研究区深层地下水硫酸盐可能来源主 要包括大气降水、土壤硫酸盐溶解、黄铁矿氧化、石 膏溶解、化学肥料、生活污水、上伏浅层水体中硫酸 盐以及石河地表水等,其 634Sso4 和 618Oso4 组成如下 表2所示,其中大气降水硫酸盐、土壤硫酸盐、化学 肥料、生活污水以及石河地表水等 634Sso4 和 618Oso4 组成范围为前期工作成果(Zhang et al., 2015),同 时对2014年12月采集的部分浅层地下水和深层地

表 3 研究区浅层地下水和深层地下水硫酸盐含量及δ³⁴S和 δ¹⁸O 组成

Fable 3	Concentrations and $\delta^{*}S$ coupled with $\delta^{*}O$ values of
	sulfate in shallow and deep groundwater in studied area

. . . 10 -

ID	类型	$Cl^{-}(mmol \cdot L^{-1})^{*}$	$SO_4^{2-}(mmol \cdot L^{-1})^*$	$\delta^{34}S(\%_0)$	$\delta^{18}O(\%_0)$
1	浅层地下水	1.12	1.89	9.0	3.1
2	浅层地下水	4.39	2.66	10.7	5.2
3	深层地下水	2.28	0.99	16.3	6.6
4	深层地下水	2.47	0.77	18.6	8.4
6	浅层地下水	0.95	0.76	11.2	4.3
7	浅层地下水	0.92	1.19	10.9	5.7
10	深层地下水	1.81	8.58	19.1	9.0
13	浅层地下水	3.70	9.53	16.8	10.9

注:*数据引自文献刘运涛等(2017).

下水δ³⁴S_{s04}和δ¹⁸O_{s04}进行测试,结果如表3所示,其 中上伏浅层地下水 δ34Sso4和 δ18Oso4组成为 13号点数 据(表3),选择该点作为上伏浅层地下水代表性点 原因包括两个方面,一是该点靠近地下水C采样点, 空间位置一致;二是该点地下水 Cl⁻和 SO₄²⁻含量 高,是引起深层地下水Cl⁻和SO²⁻含量升高的重要 潜在来源.

3.3.2 研究区深层地下水硫酸盐来源及迁移转化 过程 深层地下水A位于研究区地下水上游方向, 其潜在硫酸盐来源包括大气降水、黄铁矿氧化、石 膏溶解、土壤硫酸盐、化学肥料、生活污水以及石河 河水等,在3.2.1水一岩相互作用部分仅识别出潜在 人为输入CaCl₂的贡献,但石河地表水的SO₄²⁻含量 很高(28.30 mmo•L⁻¹)(刘运涛等, 2017),如果根据 3.1.2部分计算得出的14.3%的混入比例,那么深层



地下水A中SO4²⁻含量至少在4mmol·L⁻¹,但深层地 下水A的SO4²⁻均值仅为1.5mmol·L⁻¹左右,造成这 一差异的原因可能包括:(1)前期混入地下水A的 石河河水SO4²⁻含量不高;(2)硫酸盐在深层地下 水A中发生部分细菌还原,从而SO4²⁻浓度降低.结 合前述3.2.3部分,A点地下水NO3-N含量较高,显 示A所占地下水环境是开放系统,硫酸盐细菌还原 过程不容易发生.因此结合图7a可以看出,除了大 气降水、黄铁矿氧化和石膏溶解外,应该还有一个 硫酸盐来源,它的重要特征是SO4²⁻含量较高,研究 区内符合这一特征的只有石河河水.

深层地下水 B 与 C 和 D 相比,更靠近山前,其 SO4²⁻含量较低,与北部山区部分岩溶地下水 SO4²⁻ 含量相当(图 7a),但是 δ³⁴S 值要高出许多,表明平原 地带深部孔隙地下水环境有利于硫酸盐细菌还原, 造成深层地下水 SO4²⁻含量降低,同时 δ³⁴S 和 δ¹⁸O 值 升高(图 7a 和 7b),同时与人为输入源的硫酸盐同位 素组成距离远,显示其少受人为输入影响,这与 3.1 部分氢氧同位素讨论结果一致.

深层地下水C的SO₄²⁻含量最高,但是δ³⁴S和 δ¹⁸O值并没有明显升高,从图7b可以看出,深层地 下水C的同位素组成更靠近这些人为源,结合前述 3.2.3部分,其过高的SO₄²⁻含量与上伏浅层咸水的 越流补给密切联系.

深层地下水D的SO4²⁻含量偏高,与深层地下水A的SO4²⁻含量相当(图7a),但是二者 δ³⁴S值差异明显(图7a),结合前述 3.2.1部分,深层地下水D受石膏溶解影响,同时还伴有硫酸盐细菌还原过程(图7b),造成深层地下水D的SO4²⁻含量以及 δ³⁴S和 δ¹⁸O值升高,上伏浅层咸水对其影响不大.目前未获

取该地层石膏同位素组成,第四纪以来海水 $\delta^{34}S_{so4}$ 和 $\delta^{18}O_{so4}$ 值为 21% 和 6% 左右 (Markovic *et al.*, 2016),但研究区没有受到海侵的记录,因此海水的 影响也不大.如果是陆相石膏的影响,其 $\delta^{34}S_{so4}$ 值应 该在 + 10% 左右 (杨郧城等, 2008),很显然深层地 下水 D 含水层存在明显的硫酸盐细菌还原过程.因 此在贝叶斯混合模型计算时,石膏来源的 $\delta^{34}S_{so4}$ 值 为 + 10% 左右 (杨郧城等, 2008).

研究区深层地下水B和D明显经历硫酸盐细菌 还原过程(图7b),位于硫和氧同位素分馏系数比值 范围 1.4:1.0~4.0:1.0(Tuttle et al., 2009). 前期研 究得出的结果表明,研究区深层地下水硫酸盐还原 过程硫和氧同位素分馏系数比值约在2.4:1.0左右, 其中硫同位素分馏值约-12%,氧同位素分馏值 约-5% (Zhang et al., 2015). 深层地下水 A 靠近地 下水B(图7b),同时深层地下水A位于研究区地下 水流动方向的上游,其NO3-N处于较高水平,因此 硫酸盐细菌还原过程在地下水A中不明显,这一结 论从它们的硫酸盐硫和氧同位素组成可以看出(表 1). 在接下来的贝叶斯同位素混合模型计算时对于 地下水A不再考虑硫酸盐细菌还原过程的影响,而 主要针对地下水B和D考虑硫酸盐细菌还原过程的 影响,硫和氧同位素分馏系数分别为-12‰和-5‰(Zhang *et al.*, 2015).

3.3.3 基于贝叶斯同位素混合模型的深层地下水 硫酸盐混入比例 据前述内容,研究区深层地下水 主要受不同硫酸盐来源混合以及硫酸盐细菌还原 过程的控制,因此可以通过稳定同位素混合模型来 量化不同来源的混入比例.贝叶斯稳定同位素混合 模型(SIAR)主要基于多元端源的稳定同位素组成, 来计算不同来源的贡献比例(Xue et al., 2012),其 基本原理如下列公式所示:

$$X_{ij} = \sum_{k=1}^{k} Pk \left(S_{jk} + C_{jk} \right) + \varepsilon_{ij}, \qquad (15)$$

$$S_{jk} \sim N(\mu_{jk}, \omega_{jk}^2), \qquad (16)$$

$$C_{jk} \sim N\left(\lambda_{jk}, \tau_{jk}^{2}\right), \tag{17}$$

$$\boldsymbol{\varepsilon}_{ij} \sim N(\sigma_i^2),$$
 (18)

式中:k代表潜在来源的个数, $k=1, 2, 3, \dots, K; i$ 代表混合物样品的个数, $i=1, 2, 3, \dots, N; j$ 代表 稳定同位素的种类, $j=1, 2, 3, \dots, J; X_{ij}$ 代表第i个混合物中j同位素的组成.Pk代表各潜在来源的 混入比例,是该模型最终计算得出的结果.

对于多元端源同位素的组成,模型要求输入各 潜在来源k中第j个同位素的组成范围 S_{jk} ,用均值 μ_{ik} 和标准偏差 ω_{jk} 表示.对于从来源到混合物过程中的 同位素分馏的界定,模型要求输入各潜在来源k中 第j个同位素的分馏系数 C_{jk} ,用均值 λ_{jk} 和方差 τ_{jk} 表 示.如果从源到混合物的过程中没有任何同位素分 馏产生,则 C_{jk} 可以忽略 $.\epsilon_{ij}$ 表示单个混合物i中额外 的不能量化的一些区别,一般用均值0和方差 σ_{j} 表 示(Parnell *et al.*, 2010;Egbi *et al.*, 2020).

据前述 3.3.1 内容, 深层地下水 C, 没有受到明 显的硫酸盐细菌还原过程影响,地下水硫酸盐来源 可以认为是多来源混合的结果,来源包括大气降 水、土壤硫酸盐、黄铁矿氧化、石膏溶解、化学肥料、 生活废水以及浅层咸水入渗等.对于研究区深层地 下水A来说,除大气降水、土壤硫酸盐、黄铁矿氧 化、石膏溶解、化学肥料、生活废水外,还需要加入 石河河水作为一个重要硫酸盐来源,同时不再考虑 硫酸盐细菌还原过程的影响.深层地下水B硫酸盐 来源包括大气降水、黄铁矿氧化、土壤硫酸盐、石膏 溶解等,同时考虑硫酸盐细菌还原过程.深层地下 水D硫酸盐来源包括大气降水、黄铁矿氧化、土壤 硫酸盐、石膏溶解,同时考虑硫酸盐细菌还原过程. 研究区深层地下水硫酸盐不同来源硫和氧同位素 值范围如表2所示,黄铁矿氧化产生的硫酸盐氧同 位素值范围与水体氧同位素值有关联,二者分馏系 数在 3.5‰ 左右(Balci et al., 2007).

基于R语言的贝叶斯的稳定同位素混合模型 (stable isotope mixing models in R, SIMMR)是稳定 同位素混合模型(stable isotope analysis in R, SIAR)安装包的升级版,人机交互界面更友好 (http://cran.r-project.org/web/packages/simmr/ vignettes/simmr.html).利用该方法计算得出的研

表4 研究区深层地下水硫酸盐来源混入比例计算结果

Fig.4 The mixing ratios of variable sulfate sources in deep groundwater in studied area

TT ME	深层地下	深层地下	深层地下	深层地下	
	水A	水Bª	水C	水 D^a	
木你	均值土标	均值土标	均值土标	均值土标	
	准偏差(%)	准偏差(%)	准偏差(%)	准偏差(%)	
大气降水	19.4 ± 14.2	36.1 ± 15.7	6.4 ± 4.0	32.7 ± 21.6	
土壤硫酸盐	9.0 ± 6.2	13.1 ± 9.1	8.3 ± 4.7	9.7 ± 7.9	
黄铁矿	$13.1 {\pm} 4.3$	31.5 ± 5.2	15.0 ± 2.4	21.3 ± 12.1	
石膏	9.3 ± 6.4	19.3 ± 11.6	3.8 ± 2.5	36.2 ± 34.8	
化学肥料	9.6 ± 6.9	/	3.5 ± 2.0	/	
生活污水	20.3 ± 13.2	/	6.0 ± 4.1	/	
石河河水	19.2 ± 13.5	/	/	/	
浅层咸水		/	57.1 ± 3.3	/	

注:a. 硫和氧同位素分馏系数取值分别为-12%和-5%.

究区深层地下水硫酸盐来源的混入比例结果如下 表4所示.

由表4可以看出,对于深层地下水A的硫酸盐 混入比例来说,黄铁矿氧化贡献为13.1%±4.3%, 石河河水的贡献为19.2%±13.5%,生活污水的贡 献为20.3%±13.2%,但石膏的贡献仍较低,仅为 9.3%±6.4%,化学肥料的贡献为9.6%±6.9%.这 一计算结果得出的石河河水的贡献比例与前述 3.1.2的计算结果比较接近.深层地下水B的硫酸盐 含量低,同时Cl⁻含量低(均值仅为18.94 mg•L⁻¹) (表1),显示其受自然过程控制的结果,硫酸盐来源 主要是大气降水硫酸盐入渗,混入比例高达 36.1%±15.7%,其次是黄铁矿氧化,混入比例为 31.5%±5.2%, 石膏的混入比例仅为19.3%± 11.6%. 深层地下水 C 硫酸盐主要来自上部浅层咸 水体,混入比例为57.1%±3.3%,黄铁矿氧化和石 膏溶解的贡献不大,化学肥料和生活污水所占比例 也较低.深层地下水C的Cl⁻含量均值为144.66 mg• $L^{-1}(表 1)$, 与上部浅层咸水体 Cl⁻含量高(355.20) mg•L⁻¹)有关(表3).深层地下水D硫酸盐主要来自 石膏溶解,混入比例为36.2%±34.8%,其次是雨水 和黄铁矿氧化,混入比例分别为32.7%±21.6%和 21.3%±12.1%, 深层地下水D的Cl含量均值为 109.09 mg·L⁻¹(表1), 与当时蒸发环境中Cl⁻富集 有关.

4 结论

南太行山山前平原深层地下水具有良好的水

化学分带性,靠近山前深层地下水B水化学类型为 HCO₃-Mg-Ca型,而受污染的深层地下水A水化学 类型转变为HCO₃-SO₄-Cl-Ca-Mg型.平原地带受上 伏浅层咸水体影响的深层地下水C水化学类型转变 演变为HCO₃-SO₄-Na-Mg型,而受石膏溶解影响的 深层地下水D水化学类型为HCO₃-SO₄-Cl-Na-Mg型.

南太行山山前平原深层地下水硫酸盐硫和氧 同位素以及基于硫和氧同位素的贝叶斯同位素混 合模型很好地解决了地下水硫酸盐来源问题,指示 该地区地下水污染途径.自然过程主导的深层地下 水硫酸盐来源与大气降水硫酸盐输入、黄铁矿氧化 和石膏溶解有关,人为活动主导的深层地下水硫酸 盐来源包括河水侧渗以及深层地下水过量开采导 致上伏浅层咸水体越流污染两种途径,深层地下水 埋藏越浅,受越流污染越严重,同时深层地下水硫 酸盐细菌还原过程是导致硫酸盐硫和氧同位升高 的重要因素.

References

- Balci, N., Shanks, Iii., W, C., Mayer, B., et al., 2007. Oxygen and Sulfur Isotope Systematics of Sulfate Produced by Bacterial and Abiotic Oxidation of Pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(15): 3796-3811.https://doi.org/ 10.1016/j.gca.2007.04.017
- Egbi, C.D., Anormu, G. K., Ganyaglo, S. Y., et al., 2020. Nitrate Contamination of Groundwater in the Lower Volta River Basin of Ghana: Sources and Related Human Health Risks. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 191: 110227. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.110227
- Fan, B. L., Zhang, D., Tao, Z. H., et al., 2017. Compositions of Hydrogen and Oxygen Isotope Values of Yellow River Water and the Response to Climate Change. *China Environmental Science*, 37(5): 1906-1914(in Chinese with English abstract).
- Fan, B.L., Zhao, Z. Q., Tao, F. X., et al., 2014. Characteristics of Carbonate, Evaporite and Silicate Weathering in Huanghe River Basin: A Comparison among the Upstream, Midstream and Downstream. *Journal of Asian Earth Sciences*, 96: 17-26. https://doi.org/10.1016/j.jseaes. 2014.09.005
- Fouillac, C., Fouillac, A. M., Criaud, A., 1990. Sulphur and Oxygen Isotopes of Dissolved Sulphur Species in Formation Waters from the Dogger Geothermal Aquifer, Paris Basin, France. *Applied Geochemistry*, 5(4): 415–427.https: //doi.org/10.1016/0883-2927(90)90018-Z

- Gilhooly, III. W.P., Reinhard, C.T., Lyons, T.W., 2016. A Comprehensive Sulfur and Oxygen Isotope Study of Sulfur Cycling in a Shallow, Hyper-Euxinic Meromictic Lake. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 189: 1–23. https://doi. org/10.1016/j.gca.2016.05.044
- Guo, H., Zhou, Y., Jia, Y., et al., 2016. Sulfur Cycling-Related Biogeochemical Processes of Arsenic Mobilization in the Western Hetao Basin, China: Evidence from Multiple Isotope Approaches. *Environmental Science & Technolo*gy, 50(23): 12650-12659.https://doi.org/10.1021/acs. est.6b03460
- He, J.Y., Zhang, D., Zhao, Z.Q., 2017. Spatial and Temporal Variations in Hydrochemical Composition of River Water in Yellow River Basin, China. *Chinese Journal of Ecology*, 36(5): 1390-1401(in Chinese with English abstract).
- Holser, W. T., Kaplan, I.R., Sakai, H., et al., 1979. Isotope Geochemistry of Oxygen in the Sedimentary Sulfate Cycle. *Chemical Geology*, 25(1): 1–17. https://doi.org/10.1016/ 0009-2541(79)90079-2
- Hong, Y.T., Zhang, H.B., Zhu, Y.X., et al., 1994. Sulfur Isotopic Composition of Precipitation in China. Advancesin Natural Sciences-Correspondence of State Key Laboratories, 4(6): 741-745(in Chinese).
- Huang, Q.B., Qin, X.Q., Liu, P.Y., et al., 2014. The Characteristics and Influencing Factors of SO₄²⁻ and Sulfate Isotope(8³⁴S) in Different Types of Groundwater in Fenyang, ShanXi Province. *Quaternary Sciences*, 34(2): 364-371(in Chinesewith English abstract).
- Jia, X. S., Zhang, D., Zhao, Z. Q., 2016. Hydrogen and Oxygen Isotopic Compositions of Groundwater and Surface Water in South Piedmont Plain of Taihang Mountain and Its Environmental Significance. *Earth and Environment*, 44(3): 281-289(in Chinesewith English abstract).
- Jiao, Y. J., Wang, G. C., Cui, L. F., et al., 2014. Characteristics of Hydrochemistry and Stable Hydrogen, Oxygen Isotopes in Surface Water and Groundwater in Jiyuan Basin. *Environment Chemistry*, 33(6): 962-968(in Chinese with English abstract).
- Lang, Y. C., Liu, C. Q., Satake, H., et al., 2008.8³⁷Cl and 8³⁴S
 Variations of Cl⁻ and SO₄²⁻ in groundwater and Surface
 Water of Guiyang Area, China. Advances in Earth Science,
 (2): 151-159(in Chinesewith English abstract).
- Li, W. P., Wang, L. F., Yang, H. F., et al., 2020a. The Groundwater Overexploitation Status and Countermeasure Suggestions of the North China Plain. *China Water Resources*, (13): 26-30(in Chinese with English abstract).
- Li, X., Tang, C., Cao, Y., et al., 2020b. A Multiple Isotope (H, O, N, C and S) Approach to Elucidate the Hydrochemical

Evolution of Shallow Groundwater in a Rapidly Urbanized Area of the Pearl River Delta, China. *Science of The Total Environment*, 724: 137930. https://doi.org/10.1016/j. scitotenv.2020.137930

- Li, X., Zhou, A., Gan, Y., et al., 2011. Controls on the δ³⁴S and δ¹⁸O of Dissolved Sulfate in the Quaternary Aquifers of the North China Plain. *Journal of Hydrology*, 400(3-4): 312-322. https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2011.01.034
- Li, X.D., Liu, C. Q., Harue, M., et al., 2010. The Use of Environmental Isotopic (C, Sr, S) and Hydrochemical Tracers to Characterize Anthropogenic Effects on Karst Groundwater Quality: A Case Study of the Shuicheng Basin, SW China. Applied Geochemistry, 25(12): 1924–1936.https: //doi.org/10.1016/j.apgeochem.2010.10.008
- Liu, F., Wang, S., Yeh, T. J., et al., 2020. Using Multivariate Statistical Techniques and Geochemical Modeling to Identify Factors Controlling the Evolution of Groundwater Chemistry in a Typical Transitional Area between Taihang Mountain and North China Plain. *Hydrological Processes*, 34(8): 1888–1905. https://doi.org/ 10.1002/hyp.13701
- Liu, Y. T., Zhang, D., Zhao, Z. Q., 2017. Hydro-Chemical and Isotopic Compositions of Groundwater in Piedmont Plain of the South Taihang Mountain. *Earth and Environment*, 45(2): 203-213(in Chinesewith English abstract).
- Markovic, S., Paytan, A., Li, H., et al., 2016. A Revised Seawater Sulfate Oxygen Isotope Record for the Last 4 Ma. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 175: 239-251.https: //doi.org/10.1016/j.gca.2015.12.005
- 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
- Pei, J. G., Tao, Y.L., Tong, C.S., 1993. Environmental Isotope of Natural Water and Its Application in Karst Hydrogeologyin Jiaozuo Area. *Carsologica Sinica*, 12(1): 45-53(in Chinesewith English abstract).
- Qin, Y., Zhang, D., Zhao, Z. Q., 2016. Spatial and Temporal Variations of Hydrochemical Compositions of River Water in Qinhe Basin. *Chinese Journal of Ecology*, 35(6): 1516– 1524(in Chinese with English abstract).
- Shi, J.S., Li, G.M., Liang, X., et al., 2014. Evolution Mechanism and Control of Groundwater in the North China Plain. Acta Geoscientica Sinica, 35(5): 527-534(in Chinese with English abstract).
- Song, H. B., Zhang, Z. J., Fei, Y. H., et al., 2007. Down⁻ Movement of the Fresh-Saline Groundwater Interface in the Middle of the Hebei Plain under the Condition of Exploitation.*Hydrogeology and Engineering Geology*,(1): 44-

46, 52(in Chinesewith English abstract).

- Song, X. Q., Peng, Q., Wang, W., et al., 2019. Analysis of Environmental Background Valuesof Chloride and Sulfate in Shallow Groundwater in Karst Area of Guizhou. *Earth Science*, 44(11): 3926-3938(in Chinese with English abstract).
- Turchyn, A.V., Tipper, E.T., Galy, A., et al., 2013. Isotope Evidence for Secondary Sulfide Precipitation along the Marsyandi River, Nepal, Himalayas. *Earth and Planetary Science Letters*, 374: 36-46.https://doi.org/10.1016/j. epsl.2013.04.033
- Tuttle, M.L.W., Breit, G.N., Cozzarelli, I.M., 2009. Processes Affecting δ³⁴S and δ¹⁸O values of Dissolved Sulfate in Alluvium along the Canadian River, Central Oklahoma, USA. *Chemical Geology*, 265(3–4): 455–467.https://doi.org/ 10.1016/j.chemgeo.2009.05.009
- Wang, H. C., 1991. Introduction to Isotopic Hydrogeology. Geology Press, Beijing, 191(in Chinese).
- Wang, Y. J., Hu, Y. Y., Sheng, J. F., et al., 2011.Sulfur and Lead Isotope Composition and Tracing for Sources of Ore – Forming Materials in Beiming River Iron Deposits, Southern Taihang Mountains. *Geoscience*, 25(5): 846-852 (in Chinese with English abstract).
- Wang, Y. T., Li, J. X., Xue, X. B., et al., 2021. Similarities and Differences of Main Controlling Factors of Natural High Iodine Groundwater between North China Plain and Datong Basin. *Earth Science*, 46(1): 308-320(in Chinese with English abstract).
- Xiao, H. Y., Liu, C. Q., 2011. The Elemental and Isotopic Composition of Sulfur and Nitrogen in Chinese coals. Organic Geochemistry, 42(1): 84-93. https://doi.org/ 10.1016/j.orggeochem.2010.10.011
- Xiao, H. Y., Liu, C. Q., Li, S. L., 2003. Geochemical Characteristics of Sulfur and Nitrogen Isotopic Compositions in Rains of Guiyang in Summer. *Geochimica*, 32(3):248-254 (in Chinesewith English abstract).
- Xie, X., Ellis, A., Wang, Y., et al., 2009. Geochemistry of Redox-SensitiveElements and Sulfur Isotopes in the High Arsenic Groundwater System of Datong Basin, China. *Science of The Total Environment*, 407(12): 3823-3835. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.01.041
- Xie, X., Wang, Y., Ellis, A., et al., 2013. Multiple Isotope (O, S and C) Approach Elucidates the Enrichment of Arsenic in the Groundwater from the Datong Basin, Northern China. *Journal of Hydrology*, 498: 103–112.https://doi. org/10.1016/j.jhydrol.2013.06.024
- Xue, X. B., Li, J. X., Qian, K., et al., 2018. Spatial Distribution and Mobilization of Iodine in Groundwater System of North

China Plain: Taking Hydrogeological Section from Shijiazhuang, Hengshui to Cangzhou as an Example. *Earth Science*, 43(3): 910-921(in Chinese with English abstract).

- Xue, D., De, Baets. B., Botte, J., et al., 2012. Use of a Bayesian Isotope Mixing Model to Estimate Proportional Contributions of Multiple Nitrate Sources in Surface Water. *Environmental Pollution*, 161: 43-49.https://doi.org/ 10.1016/j.envpol.2011.09.033
- Yang, X. C., Sheng, Z. L., Wen, D. G., et al., 2008. Hydrochemical Characteristics and Sources of Sulfate in Groundwater of the Ordoscretaceous Goundwater Basin. *Acta Geoscientica Sinica*, (5): 553-562(in Chinese with English abstract).
- Yang, L. Z., Qu, W. L., Zhang, Y., et al., 2013. A Discussion on Deep Groundwater Origin of Dezhou in Shandong Province Based on Water Chemical Composition and Environmental Isotopic Information. *Acta Geoscientica Sinica*, 34(4): 463– 469(in Chinese with English abstract).
- Zhang, D., Li, X.D., Zhao, Z.Q., et al., 2015. Using Dual Isotopic Data to Rack the Sources and Behaviors of Dissolved Sulfate in the Western North China Plain. *Applied Geochemistry*, 52: 43-56.https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.11.011
- Zhang, D., Huang, X. Y., Li, C. J., 2013. Sources of Riverine Sulfate in Yellow River and Its Tributaries Determined by Sulfur and Oxygen Isotopes. *Advances in Water Science*, 24(3): 418-426(in Chinesewith English abstract).
- Zhang, D., Li, Y. H., Zhang, H. Y., 2019a. Application of Modified DDARP Method for Purification of Barite in Natural Water Samples. *Rock and Mineral Analysis*, 38(1): 77-84(in Chinese with English abstract).
- Zhang, Q., Wang, H., Lu, C., 2020. Tracing Sulfate Origin and Transformation in an Area with Multiple Sources of Pollution in Northern China by Using Environmental Isotopes and Bayesian Isotope Mixing Model. *Environmental Pollution*, 265: 115105. https://doi.org/10.1016/j.envpol. 2020.115105
- Zhang, D., Liu, C.Q., Wang, F.S., et al., 2015. Inorganic Carbon Cycling in Subsurface Environment Influenced by Agricultural Activities. *China Environmental Science*, 35(11): 3359-3370(in Chinese with English abstract).
- Zhang, D., Yang, J.M., Huang, X.Y., et al., 2019b. Sources of Dissolved Heavy Metals in River Water of the Yiluo River Basin Based on Sulfur Isotope of Sulfate. *China Environmental Science*, 39(6): 2549-2559(in Chinese with English abstract).
- Zhang, H.L., Wang, C., Pang, W., et al., 2019. Using Sulfur and Oxygen Isotope to Trace the Source of Sulphate in Bao-

tuquan Spring Area of Jinan. *Geological Survey of China*,6(1): 75-80(in Chinese with English abstract).

- Zhang, Z. J., Fei, Y. H., Guo, C. Y., et al., 2012. Regional Groundwater Contamination Assessment in the North China Plain. Journal of Jilin University(Earth Science Edition), 42(5): 1456-1461(in Chinese with English abstract).
- Zhou, J., Zhang, Y., Zhou, A., et al., 2016. Application of Hydrochemistry and Stable Isotopes (δ³⁴S, δ¹⁸O and δ³⁷Cl) to Trace Natural and Anthropogenic Influences on the Quality of Groundwater in the Piedmont Region, Shijiazhuang, China. *Applied Geochemistry*, 71: 63-72.https: //doi.org/10.1016/j.apgeochem.2016.05.018

附中文参考文献

- 范百龄,张东,陶正华,等,2017.黄河水氢、氧同位素组成特征 及其气候变化响应.中国环境科学,37(5):1906-1914.
- 何姜毅,张东,赵志琦,2017.黄河流域河水水化学组成的时间 和空间变化特征.生态学杂志,36(5):1390-1401.
- 洪业汤,张鸿斌,朱詠煊,等,1994.中国大气降水的硫同位素 组成特征.自然科学进展:国家重点实验室通讯,4(6): 741-745.
- 黄奇波,覃小群,刘朋雨,等,2014. 汾阳地区不同类型地下水 SO₄²⁻、δ³⁴S的特征及影响因素. 第四纪研究, 34(2): 364-371.
- 贾新生,张东,赵志琦,2016.南太行山山前平原地下水和地表 水氢氧同位素组成及环境意义.地球与环境,44(3): 281-289.
- 焦艳军,王广才,崔霖峰,等,2014.济源盆地地表水和地下水 的水化学及氢、氧同位素特征.环境化学,33(6):962-968.
- 郎赟超,刘丛强,Satake H.,等,2008.贵阳地表水一地下水的 硫和氯同位素组成特征及其污染物示踪意义.地球科学 进展(2):151-159.
- 李文鹏,王龙凤,杨会峰,等,2020.华北平原地下水超采状况 与治理对策建议.中国水利,(13):26-30.
- 刘运涛,张东,赵志琦,2017.南太行山山前平原地下水水化学 以及同位素组成研究.地球与环境,45(2):203-213.
- 裴建国,陶友良,童长水,1993. 焦作地区天然水环境同位素组 成及其在岩溶水文地质中的应用.中国岩溶,12(1):45r53.
- 秦勇,张东,赵志琦,2016. 沁河流域水化学组成的空间和时间 变化特征. 生态学杂志,35(6):1516-1524.
- 石建省,李国敏,梁杏,等,2014.华北平原地下水演变机制与 调控.地球学报,35(5):527-534.
- 宋海波,张兆吉,费宇红,等,2007.开采条件下河北平原中部咸 淡水界面下移.水文地质工程地质,(1):44-46,52.
- 宋小庆,彭钦,王伟,等,2019.贵州岩溶区浅层地下水氯化物 及硫酸盐环境背景值.地球科学,44(11):3926-3938.

王恒纯, 1991. 同位素水文地质概论.北京:地质出版社, 191.

- 王艳娟,胡援越,申俊峰,等,2011.太行山南段北洺河铁矿S、 Pb同位素组成及其对成矿物质来源的示踪.现代地质, 25(5):846-852.
- 王雨婷,李俊霞,薛肖斌,等,2021. 华北平原与大同盆地原生 高碘地下水赋存主控因素的异同.地球科学,46(1): 308-320.
- 肖化云,刘丛强,李思亮,2003.贵阳地区夏季雨水硫和氮同位 素地球化学特征.地球化学,32(3):248-254.
- 薛肖斌,李俊霞,钱坤,等,2018. 华北平原原生富碘地下水系统 中碘的迁移富集规律:以石家庄一衡水一沧州剖面为例. 地球科学,43(3):910-921.
- 杨丽芝, 曲万龙, 张勇, 等, 2013. 基于水化学组分和环境同位素 信息探讨山东德州深层承压地下水起源. 地球学报, 34 (4):463-469.
- 杨郧城, 沈照理, 文冬光, 等, 2008. 鄂尔多斯白垩系地下水盆 地硫酸盐的水文地球化学特征及来源. 地球学报(5):

553-562.

- 张东,黄兴宇,李成杰, 2013. 硫和氧同位素示踪黄河及支流河 水硫酸盐来源.水科学进展, 24(3):418-426.
- 张东,李玉红,张鸿禹,2019a.应用改进DDARP方法纯化天然 水体样品中硫酸钡固体的效果评价.岩矿测试,38(1): 77-84.
- 张东,杨锦娟,黄兴宇,等,2019b.基于硫酸盐硫同位素的伊洛 河流域河水溶解性重金属来源.中国环境科学,39(6): 2549-2559.
- 张东,刘丛强,汪福顺,等,2015.农业活动干扰下地下水无机 碳循环过程研究.中国环境科学,35(11):3359-3370.
- 张海林,王重,逢伟,等,2019. 硫氧同位素示踪污染物来源在 济南岩溶水中的应用.中国地质调查,6(1):75-80.
- 张兆吉,费宇红,郭春艳,等,2012.华北平原区域地下水污染 评价.吉林大学学报(地球科学版),42(5):1456-1461.