

张海林, 王重, 林广奇, 等. 济南趵突泉泉域岩溶水硝酸盐污染特征及其来源识别[J]. 中国岩溶, 2022, 41(6): 998-1006.

DOI: 10.11932/karst20220611

济南趵突泉泉域岩溶水硝酸盐污染特征及其来源识别

张海林^{1,2}, 王重^{1,2}, 林广奇^{1,2}, 徐源^{1,2}, 马雪莹^{1,2}, 关琴^{1,2}

(1. 山东省地质矿产勘查开发局八〇一水文地质工程地质大队(山东省地矿工程勘察院), 山东 济南 250014;

2. 山东省地下水环境保护与修复工程技术研究中心, 山东 济南 250014)

摘要: 为有效防治硝酸盐污染, 保障区域饮用水安全, 识别硝酸盐的污染来源, 在系统分析济南趵突泉水文地质条件的基础上, 进行岩溶水取样调查, 采用N、O双同位素技术, 识别其泉域内硝酸盐的主要污染来源, 并利用IsoSource模型定量计算各污染来源的贡献率。结果表明: 趵突泉泉域岩溶水中硝酸盐主要污染来源有动物粪便与污水、土壤有机氮、化肥中的 NH_4^+ ; 其中动物粪便与污水来源贡献率最大, 均值达到51.07%, 其次是土壤有机氮和化肥, 均值分别为25.21%、23.71%。

关键词: 硝酸盐; 氮氧同位素; 岩溶水; 趵突泉泉域

中图分类号: X523 文献标识码: A

文章编号: 1001-4810(2022)06-0998-09

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



0 引言

近年来, 随着工农业的迅速发展, 工业生产、农业种植以及生活废弃物排放等活动导致济南岩溶水受到不同程度的污染。其中, 以硝酸盐面状污染较为突出, 岩溶水硝酸盐污染关系到区域内水环境安全和人类健康。在济南泉域曾开展过大量与岩溶水环境质量相关的研究, 取得一定效果, 但精准判断岩溶水中污染物的来源研究尚有欠缺。要控制硝酸盐污染, 首先就要确定硝酸盐的来源, 目前国内外学者多采用氮氧稳定同位素技术来识别地下水中的硝酸盐来源, 氮氧同位素技术示踪水体中硝酸盐污染是目前新兴的一种溯源手段。最早研究使用 ^{15}N 示踪技术的是Kohl等^[1], 其利用 ^{15}N 同位素估算美国伊利诺伊州玉米种植区化肥硝酸盐污染来源的贡献率; Bottcher等^[2]利用氧氮同位素研究氧氮同位素相关关系可反映出反硝化作用的强弱, 且溯源更精确; Johannsen等^[3]利用氮氧双氧

同位素识别德国5条河流的氮污染来源。周爱国等^[4]在国内首次应用 ^{15}N 、 ^{18}O 双同位素研究河南安阳地区食管癌高发区 NO_3^- 的来源。随着研究的深入, 硝酸盐来源的识别从定性研究逐步推进到数学模型定量研究, 取得很好成果。卢丽等^[5]应用 ^{15}N 、 ^{18}O 双同位素结合IsoSource模型定量分析桂林寨底地下河硝酸盐来源; 尹玉龙等^[6]对西安市浅层地下水中硝酸盐来源贡献率进行计算; 寇馨月等^[7]通过测定氮、氧同位素进行溯源, 运用SIAR模型量化污染源的贡献率。综合利用传统的水化学分析法, 结合氮氧同位素特征值及定量的源解析模型, 能实现更准确的硝酸盐污染来源的定性及定量识别^[8-10]。在前人研究基础上, 本文依托“济南岩溶地下水污染机理研究与风险评价”项目成果, 利用济南趵突泉泉域岩溶水氮氧同位素测试资料, 识别硝酸盐的主要来源, 并采用IsoSource模型定量估算硝酸盐来源的贡献率, 以为泉域岩溶水硝酸盐污染治理提供科学依据。

资助项目: 山东省地质勘查优选“济南岩溶地下水污染机理研究及风险评价”(2015-34)

第一作者简介: 张海林(1980—), 女, 正高级工程师, 主要从事水文地质与环境地质勘查工作。E-mail: hl_z826@sina.com。

收稿日期: 2021-09-23

1 研究区概况

济南趵突泉泉域是指济南市区四大泉群直接和间接接受大气降水、地表水补给并汇集排泄的范围。泉域的东、西边界是以两条近平行的北北西向的东坞断裂和马山断裂为界,北边以奥陶纪灰岩顶板埋深400 m界线为界,南部以地表分水岭为界,面积约1 659 km²。趵突泉泉域在南高北低地形及北倾单斜构造控制下,岩溶水在南部山区接受补给,沿岩溶裂隙由南向北流动,岩溶水径流到北部山前遇到隐伏的火成岩岩体受阻,形成泉水^[11]。

根据岩溶水的补给、径流和排泄特征,将泉域分为间接补给区、直接补给区和汇集排泄区(图1)。间接补给区指泉域上游所有靠大气降水补给形成的地表水、地下水,均以地表径流、地下径流形式进入、补给直接补给区的地区,主要位于济南市南部和西南部的玉符河、北大沙河流域的上游地区;直接补给区指大气降水、地表水直接入渗补给泉水汇流系统的地区,根据岩溶含水岩组的空间展布及不同含水岩组岩溶地下水与泉水的关系,将炒米店组以上分布区划为泉域的直接补给区;汇集排泄区指整个泉域系统下游岩溶地下水汇集、储存、排泄的地区。

2 研究方法

2.1 样品采集与测试

本次研究的样品于2016年5月底至6月初采集,根据以往水化学资料及泉域水文地质条件,样品沿岩溶水流方向布设氮氧同位素样品14组,且在羊头峪及大辛河附近采集2组有代表性污染源的生活及工业污水及1组大气降水的氮氧同位素,作为确定硝酸盐污染源同位素的对比值。硝酸盐样品21组布设跨间接补给区、直接补给区和汇集排泄区,取样层位为寒武纪、奥陶纪灰岩含水层(图2)。

样品水化学成分由山东省地矿工程勘察院实验室完成测试,氮氧同位素测试由中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所稳定同位素实验室完成。氮氧同位素分析方法:样品用反硝化细菌法结合痕量气体分析仪进行测试,利用特异性的反硝化细菌将NO₃⁻转化为N₂O气体,利用TraceGas结合同位素质谱完成N₂O的N、O同位素的测定。采用USGS32、

USGS34、USGS35为标准,用2点校正的方法对测定的气体进行校正。

2.2 ¹⁵N、¹⁸O的氮源识别

不同来源NO₃⁻具有不同的 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值。据国内外相关的研究成果:土壤有机氮产生的硝酸盐中 $\delta^{15}\text{N}$ 值为+4‰~+9‰^[12],无机化肥产生的硝酸盐中 $\delta^{15}\text{N}$ 值为-4‰~+4‰^[13],粪便或含粪便的污水中 $\delta^{15}\text{N}$ 值为+5‰~+25‰,合成肥料的 $\delta^{15}\text{N}$ 值为-2‰~+4‰^[5],大气沉降的硝酸盐中 $\delta^{15}\text{N}$ 值为-7.7‰~+5.8‰^[14],大气沉降(NH₄⁺) $\delta^{15}\text{N}$ 值为-11.1‰~+2.3‰^[14];来源于大气沉降硝酸盐的 $\delta^{18}\text{O}$ 值为+23‰~+75‰^[14],化肥中的硝酸盐的 $\delta^{18}\text{O}$ 值一般为+18‰~+22‰,而微生物硝化作用形成的硝酸盐中的 $\delta^{18}\text{O}$ 值为-10‰~+10‰^[6]。本次测试2组污水样中硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 值在8.54‰~21.26‰, $\delta^{18}\text{O}$ 值在0.3‰~+10.54‰,测试大气降水样品中硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 值和 $\delta^{18}\text{O}$ 值分别为:1.59‰,58.92‰,与文献中的氮氧同位素结果较为一致。

2.3 反硝化作用

研究区是否发生反硝化作用是硝酸盐污染源识别的前提条件。反硝化作用是反硝化菌将硝酸盐还原为氮气的过程,它使硝酸盐的 $\delta^{15}\text{N}$ 值随NO₃⁻浓度的减少而呈指数增加,且酸度下降,改变了硝酸盐中氮氧同位素的初始组成。根据以往的研究成果,反硝化作用引起的氮氧同位素之比接近2:1^[15],王松等^[16]利用氮氧同位素研究桂林寨底地下河硝酸盐来源的研究中显示 $\delta^{15}\text{N}$ 与 $\delta^{18}\text{O}$ 线性比在1.3~2.0之间反硝化作用明显,因而可根据 $\delta^{15}\text{N}$ 与 $\delta^{18}\text{O}$ 值的变化来识别是否发生反硝化作用。

另外,反硝化作用的发生是在厌氧条件下,水中溶解氧(DO)的含量可作为判别指标之一。根据文献资料发现,DO浓度<0.2 mg·L⁻¹的条件下,反硝化速率最理想^[15],而Gillham等^[17]经调查研究发现在地下水环境中,反硝化作用的DO上限是2.0 mg·L⁻¹,Desimone等^[18]对地下水NO₃-N污染晕监测分析时发现,DO浓度在2~6 mg·L⁻¹区间内,仍有反硝化作用的存在,但是其反硝化作用的速率很小^[19]。

2.4 IsoSource模型定量计算硝酸盐来源

IsoSource模型以质量守恒定律为基础,估算不同硝酸盐来源对地下水硝酸盐污染的贡献率。该方法将地下水中硝酸盐来源(假定为3种)中的氮氧同

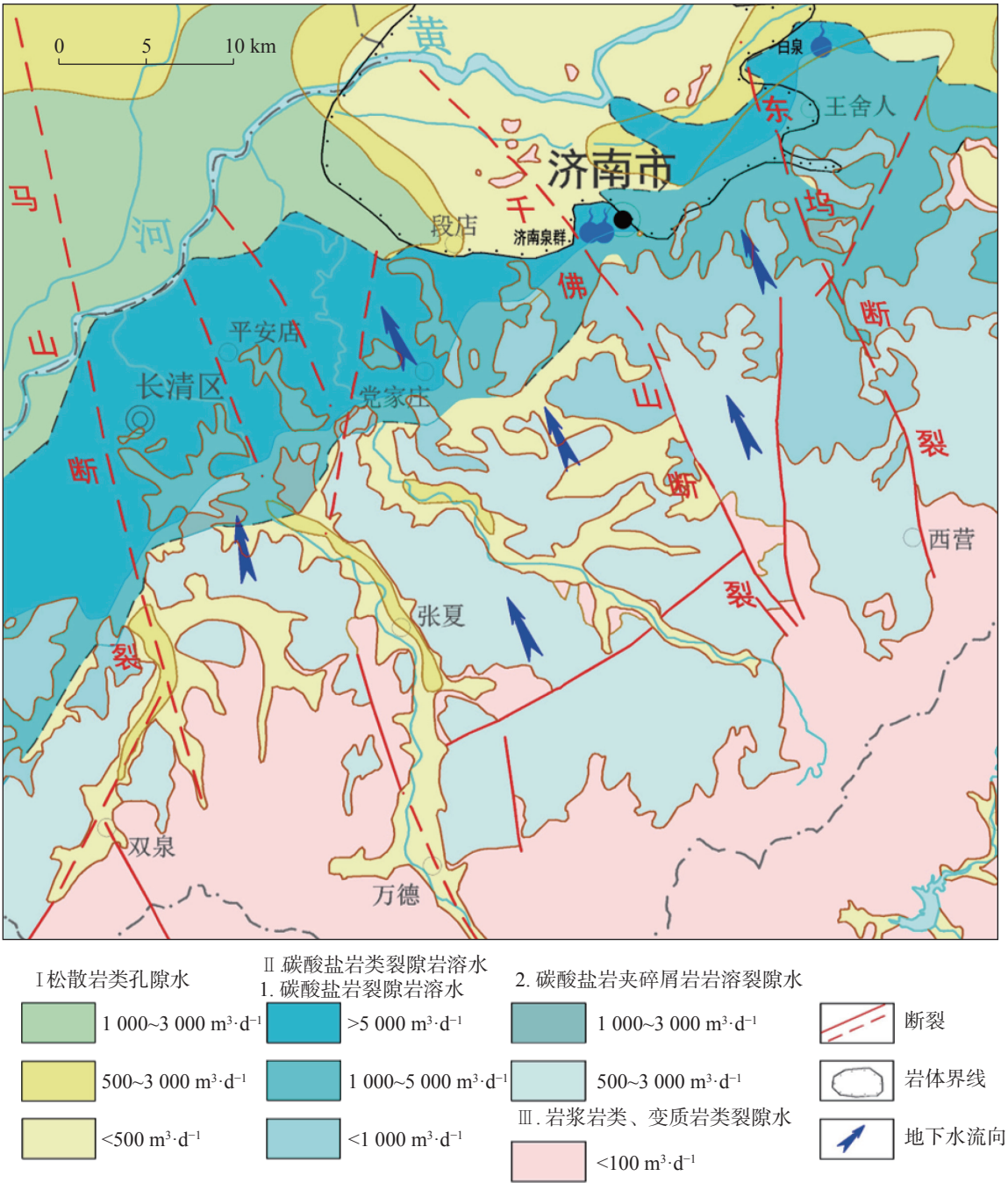


图1 泉域水文地质略图

Fig. 1 Hydrological geological map

位素数值输入, 构建质量守恒模型。

$$\delta^{15}N = f_1 \times \delta^{15}N_1 + f_2 \times \delta^{15}N_2 + f_3 \times \delta^{15}N_3 \quad (1)$$

$$\delta^{18}O = f_1 \times \delta^{18}O_1 + f_2 \times \delta^{18}O_2 + f_3 \times \delta^{18}O_3 \quad (2)$$

$$1 = f_1 + f_2 + f_3 \quad (3)$$

式中: f_1 、 f_2 、 f_3 代表不同硝酸盐来源所占的比例; N_1 、 N_2 、 N_3 代表不同来源氮同位素值; O_1 、 O_2 、 O_3 代表不同来源氧同位素值; $\delta^{15}N$ 与 $\delta^{18}O$ 代表某点水样测试的氮氧同位素值。

3 结果与分析

3.1 研究区硝酸盐浓度分布

根据样品测试数据, 硝酸盐浓度统计结果见表1, NO_3^- 浓度在 $3.47 \sim 215.45 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 其离子含量平均值分别为 $62.93 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 最大值在JS16采样点。 NO_3^- 在空间分布上的离散程度较大, 变异系数为80%, 说明其受水文地质条件、人类活动等因素的影响较大。

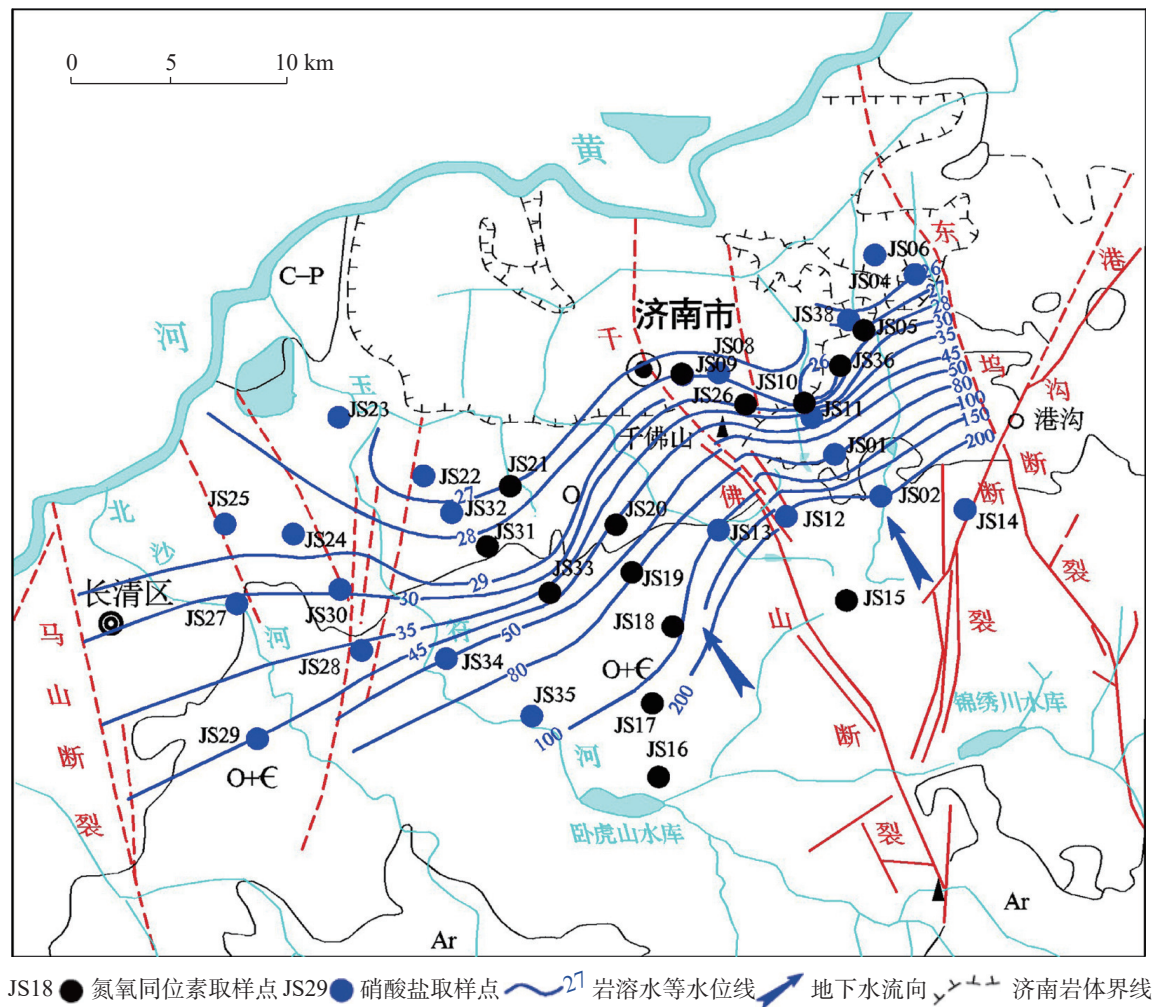


图 2 采样点分布图

Fig. 2 Sampling sites in the study area

表 1 岩溶水 NO_3^- 浓度测试结果统计 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

Table 1 Test results of nitrate concentration ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

	最大值	最小值	均值	标准差	变异系数
2016年枯水期	215.45	3.47	62.93	50.65	0.80

硝酸盐浓度大于 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的区域主要分布在党家庄镇北—井家沟附近、济南东部环境监测总站—政法学院一带以及南部仲宫镇西部附近；硝酸盐浓度在 $40 \sim 60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的区域主要分布在市区东郊一带和西南十六里河—炒米店一带 (图 3)。

3.2 研究区硝酸盐的 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 组成

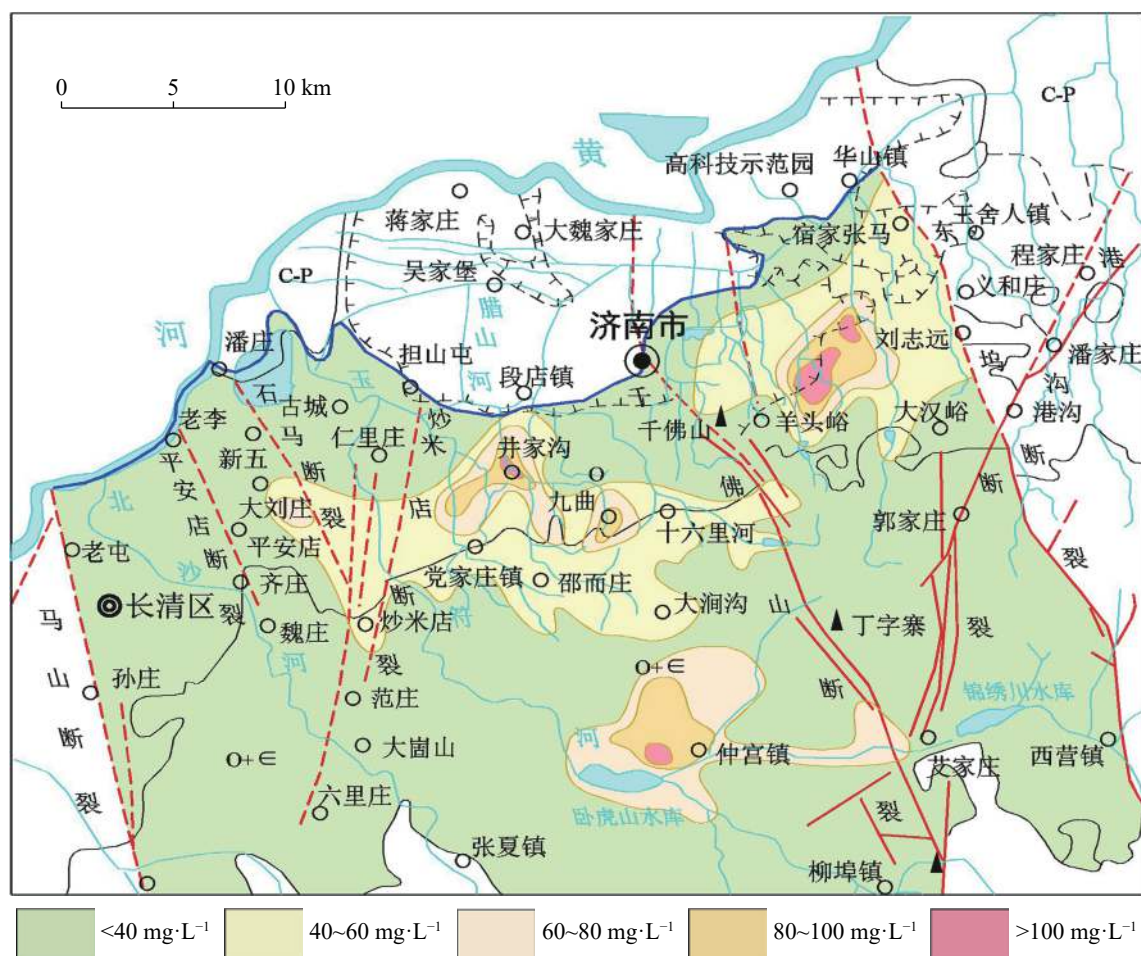
研究区硝酸盐的 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 测试结果见表 2。 $\delta^{15}\text{N}$ 值分布范围在 $5.14\text{‰} \sim 12.76\text{‰}$ 之间，平均值为 9.15‰ ；氧同位素 $\delta^{18}\text{O}$ 值分布在 $-2.08\text{‰} \sim 4.03\text{‰}$ 之间，平均值为 2.15‰ 。从总体趋势来看，沿地下水流动方向上 $\delta^{15}\text{N}$ 呈增大趋势。

样品测试结果 (表 2) 显示，研究区内岩溶水的 DO 浓度在 $2.24 \sim 5.02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间，均值为 $3.82 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，DO 浓度在此范围内，反硝化作用速率较低，对岩溶水中硝酸盐的氮同位素影响很小^[20]。另外， $\delta^{15}\text{N}$ 和 NO_3^- 浓度关系如图 4 所示，随着 $\delta^{15}\text{N}$ 值逐渐增加， NO_3^- 浓度没有随之降低，两者相关性较差，且 $\delta^{15}\text{N}$ 与 $\delta^{18}\text{O}$ 的比值不等于 $2:1$ (图 5)。由此可见，研究区内反硝化作用并不强烈， $\delta^{15}\text{N}$ 与 $\delta^{18}\text{O}$ 测试数据无需校正，可直接用来判断硝酸盐的来源。

将测试数据投影到 N、O 同位素的典型值域图上 (图 6)，大部分点落于动物粪便与污水区域，部分点投影位置与土壤有机氮区域重叠。结合污染源调查情况，研究区内岩溶水中硝酸盐主要污染来源是动物粪便与污水、土壤有机氮，其次是化肥中的 NH_4^+ 。

3.3 硝酸盐来源贡献率计算

利用 IsoSource 模型计算研究区内各采样点硝酸

图3 岩溶水硝酸盐浓度分区图 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)Fig. 3 Nitrate concentration distribution in the study area ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

盐污染来源的贡献率(表3),其中动物粪便与污水来源贡献率最大,均值达到51.07%;其次是土壤有机氮和化肥,均值分别为25.21%、23.71%。市区东部羊头峪以东一带与市区西南部井家沟至仲宫一带采样点的硝酸盐污染来源贡献率存在较明显的差异。

市区东南部区域硝酸盐的来源以动物粪便与污水为主,大多数样品动物粪便与污水来源比例在50%以上,均值为61.50%;土壤有机氮和化肥中的 NH_4^+ 来源的比例相对较小,土壤有机氮来源比例均值为24.33%,化肥中的 NH_4^+ 来源比例均值为14.16%。其分布规律与该区域的实际情况密切相关:据调查,研究区东南部山区工业企业污染源较少,主要污染源为污水(包括降水对固体废物的淋滤产生的淋滤液)和面源生活污染;该区地势较高,农田分布较少,化肥施用量较少,因此化肥来源的比例不高;东南部岩溶水含水岩组主要为寒武纪炒米店组—奥陶纪马家沟组,其岩性为厚层纯灰岩、灰质白云岩、白云质

灰岩、白云岩和泥质灰岩,岩溶裂隙发育,且彼此连通,导水性强,局部地段有灰岩裸露,这极易造成污染物进入岩溶水含水层,引起岩溶水污染。市区采样点位于山前垃圾污染源条带的下游,降雨带来的垃圾滤液对该地段影响较大;直接补给区分布多个渗漏带,这为大气降水入渗提供了更加有利的条件,也为污染物迁移提供通道,通常在降水多的情况下,污染物进入含水层的量增加,地下水中污染物的含量增加,污染程度加重;另外,市区东部的部分排污河道中的污水渗入包气带,从而进入潜水含水层,入渗到岩溶水含水层中。

西南部区域硝酸盐主要污染源为农业活动和面源生活污染。硝酸盐来源贡献率由南部向北部山前平原发生明显变化。南部山区的样品,土壤有机氮来源比例较大,均值为46%;其次是动物粪便与污水,比例均值为32%;化肥比例相对较小,均值为22%,这与山区农田分布较少有关。至直接补给区,沟谷

表 2 岩溶水硝酸盐氮氧同位素水样测试结果（2016 年枯水期）
Table 2 Test results of nitrogen and oxygen isotopes during the dry season of 2016

采样时间	编号	$\delta^{15}\text{N}/\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}/\text{‰}$	$\text{NO}_3^-/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{DO}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
2016.5	JS15	8.38	3.26	65.1	3.51
2016.5	JS10	11.49	2.83	110.15	2.24
2016.5	JS26	10.17	1.64	49.51	4.09
2016.5	JS36	12.76	2.67	105.47	5.02
2016.5	JS09	10.97	0.89	34.22	3.21
2016.5	JS05	10.15	3.45	61.02	3.55
2016.6	JS16	5.14	-2.08	215.45	3.92
2016.5	JS17	9.37	1.35	83.75	4.35
2016.5	JS18	8.13	0.48	40.17	3.57
2016.5	JS19	7.36	3.60	37.92	5.02
2016.5	JS20	9.13	4.03	96.45	3.67
2016.5	JS31	8.76	3.63	42.72	4.36
2016.5	JS33	9.12	3.12	51.70	3.60
2016.5	JS21	7.11	1.29	168.30	3.42

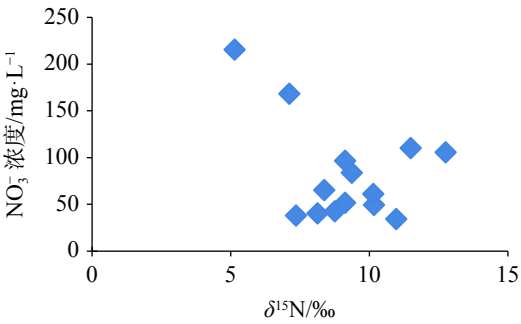


图 4 $\delta^{15}\text{N}$ 与 NO_3^- 的相关关系图
Fig. 4 Relationship between $\delta^{15}\text{N}$ - NO_3^- and NO_3^-

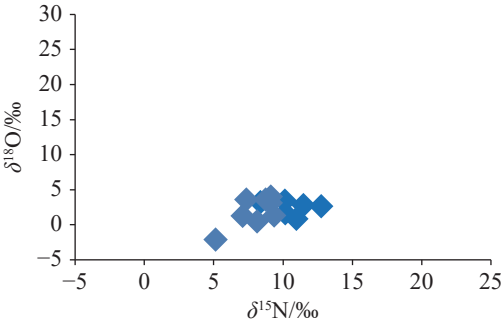


图 5 $\delta^{15}\text{N}$ 与 $\delta^{18}\text{O}$ 的相关关系图
Fig. 5 Relationship between $\delta^{15}\text{N}$ - NO_3^- and $\delta^{18}\text{O}$ - NO_3^-

至山前地带农业耕种较为集中,化肥施用量较多,化肥中 NH_4^+ 来源比例升高,均值为 36%;同时该地段居民区较多,污水排放量较大,区内分布大涧沟渗漏带、邵而—展村渗漏带等多个渗漏带,污染物极易沿岩

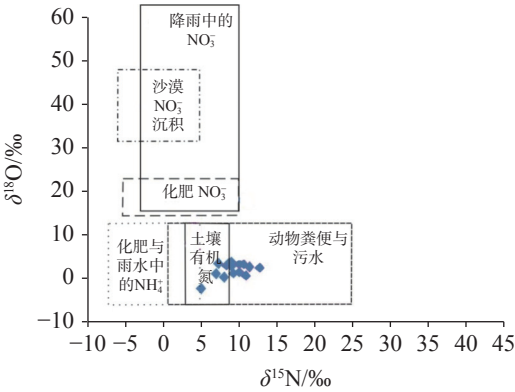


图 6 研究区 NO_3^- 的 $\delta^{15}\text{N}$ 与 $\delta^{18}\text{O}$ 值特征分布图^[5,13]
Fig. 6 Distribution of nitrate, nitrogen and oxygen isotope characteristics in study area

溶裂隙进入岩溶水含水层,随着地下水径流方向迁移。

4 结 论

- (1)本次 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 同位素岩溶水水样沿地下水水流方向选取,根据 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 值的分布特征确定研究区内硝酸盐主要污染来源为:动物粪便与污水、土壤有机氮、化肥中的 NH_4^+ 。
- (2)采用 IsoSource 模型定量计算各污染来源的贡献率。其中动物粪便与污水来源贡献率最大,均值达到 51.07%;其次是土壤有机氮和化肥,均值分别

表 3 研究区硝酸盐污染源贡献率计算结果一览表

Table 3 Proportions of nitrate pollution sources in the study area

	编号	污水/%	土壤/%	化肥/%
东部	JS15	51	13	36
	JS10	68	22	10
	JS26	55	32	13
	JS36	75	25	0
	JS09	57	41	2
	JS05	63	13	24
西部	JS16	9	63	28
	JS17	49	34	17
	JS18	38	41	21
	JS19	46	8	46
	JS20	59	6	35
	JS31	55	9	36
	JS33	55	15	30
	JS21	35	31	34

为 25.21%、23.71%，表明人类活动是该区域地下水中硝酸盐升高的主要因素。

(3)市区东南部与西南部采样点的硝酸盐污染源比例存在较明显的差异。东部区域硝酸盐的来源以动物粪便与污水为主；西南部区域硝酸盐主要来源除动物粪便与污水外，化肥中的 NH_4^+ 来源比例升高，从南向北土壤有机氮来源逐渐转变为山前平原的化肥来源。

参考文献

[1] Kohl D H, Shearer G B, Commoner B. Fertilizer nitrogen contribution to nitrate in surface water in a corn belt watershed[J]. *Science*, 1971, 174(4016): 1331-1334.

[2] Böttcher J, Strebel O, Voerkelius S, Schmidt H L. Using isotope fractionation of nitrate-nitrogen and nitrate-oxygen for evaluation of microbial denitrification in a sandy aquifer[J]. *Journal of Hydrology*, 1990, 114(3-4): 413-424.

[3] Johannsen A, Daehnke K, Emeis K. Isotopic composition of nitrate in five German rivers discharging into the North Sea[J]. *Organic Geochemistry*, 2008, 39(12): 1678-1689.

[4] 周爱国, 陈银琢, 蔡鹤生, 刘存富, 杨琰. 水环境硝酸盐氮污染研究新方法: ^{15}N 和 ^{18}O 相关法[J]. *地球科学—中国地质大学学报*, 2003, 28(2): 219-224.

ZHOU Aiguo, CHEN Yinzhuo, CAI Hesheng, LIU Cunfu, YANG Yan. New way in NO_3^- -N contamination study of water

environment: Correlative method of ^{15}N & ^{18}O [J]. *Earth Science-Journal of China University of Geosciences*, 2003, 28(2): 219-224.

[5] 卢丽, 李文莉, 裴建国, 王喆. 基于IsoSource的桂林寨底地下河硝酸盐来源定量研究[J]. *地球学报*, 2014, 35(2): 248-254.

LU Li, LI Wenli, PEI Jianguo, WANG Zhe. A quantitative study of the sources of nitrate of Zhaidi underground river in Guilin based on IsoSource[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 2014, 35(2): 248-254.

[6] 尹玉龙, 王周峰, 王文科, 陈立, 邢萌, 刘卫国. 利用氮氧同位素定量识别地下水中硝酸盐来源[J]. *水资源与水工程学报*, 2015, 26(5): 104-108.

YIN Yulong, WANG Zhoufeng, WANG Wenke, CHEN Li, XING Meng, LIU Weiguo. Quantitative identification of nitrate source in groundwater by using nitrogen and oxygen isotope[J]. *Journal of Water Resources & Water Engineering*, 2015, 26(5): 104-108.

[7] 寇馨月, 丁军军, 李玉中, 毛丽丽, 李巧珍, 徐春英, 郑欠, 庄姗. 青岛市农区地下水硝态氮污染源解析[J]. *环境科学*, 2021, 42(7): 3232-3241.

KOU Xinyue, DING Junjun, LI Yuzhong, MAO Lili, LI Qiaozhen, XU Chunying, ZHENG Qian, ZHUANG Shan. Identifying the sources of groudwater NO_3^- -N in agricultural region of Qingdao[J]. *Environmental Science*, 2021, 42(7): 3232-3241.

[8] 杨延梅, 张田, 郑明霞, 苏婧, 孙源媛, 傅雪梅. 基于水化学及当地稳定同位素的地下水硝酸盐污染空间分布特征及污染源解析[J]. *环境科学研究*, 2021, 34(9): 2164-2172.

YANG Yanmei, ZHANG Tian, ZHENG Mingxia, SU Jing, SUN Yuanyuan, FU Xuemei. Spatial distribution characteristics and pollution source analysis of nitrate pollution in groundwater based on hydrochemisty and local stable isotopes[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2021, 34(9): 2164-2172.

[9] 孙亚乔, 王晓冬, 校康, 段磊, 吕梓昊. 淡水环境中氮污染同位素示踪的研究进展[J]. *生态环境学报*, 2020, 29(8): 1693-1702.

SUN Yaqiao, WANG Xiaodong, XIAO Kang, DUAN Lei, LV Zihao. Research progress of nitrogen pollution isotope tracing in freshwater environment[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2020, 29(8): 1693-1702.

[10] 吴锡松, 张强, 姜光辉, 郭芳, 吴华英, 骆俊晖. 桂林甑皮岩岩溶地下水硝酸盐来源与转化[J]. *中国岩溶*, 2020, 39(2): 164-172.

WU Xisong, ZHANG Qiang, JIANG Guanghui, GUO Fang, WU Huaying, LUO Junhui. Sources and transformation of nitrate in karst groundwater of Zengpiyan site, Guilin[J]. *Carsologica Sinica*, 2020, 39(2): 164-172.

[11] 孙斌, 邢立亭, 彭玉明, 李常锁. 济南十大泉群特征、形成模式及水循环差异性浅析[J]. *中国岩溶*, 2021, 40(3): 409-419.

SUN Bin, XING Liting, PENG Yuming, LI Changsuo. Characteristics, formation models and water cycle differences of ten

- major spring groups in Jinan City[J]. *Carsologica Sinica*, 2021, 40(3): 409-419.
- [12] Heaton T H E. Isotopic studies of nitrogen pollution in the hydrosphere and atmosphere: A review[J]. *Chemical Geology: Isotope Geoscience Section*, 1986, 59: 87-102.
- [13] 刘君, 陈宗宇. 利用稳定同位素追踪石家庄市地下水中的硝酸盐来源[J]. *环境科学*, 2009, 30(6): 1602-1607.
- LIU Jun, CHEN Zongyu. Using stable isotope to trace the sources of nitrate in groundwater in Shijiazhuang[J]. *Environmental Science*, 2009, 30(6): 1602-1607.
- [14] 张千千, 缪丽萍, 孙继朝, 刘景涛. 稳定同位素识别水体硝酸盐污染来源的研究进展[J]. *长江流域资源与环境*, 2015, 24(5): 742-749.
- ZHANG Qianqian, MIAO Liping, SUN Jichao, LIU Jingtao. Research advances in identifying nitrate pollution sources of water environment by using stable isotopes[J]. *Resources and Environment in the Yangtze Basin*, 2015, 24(5): 742-749.
- [15] 李瑞, 肖琼, 刘文, 郭芳, 潘谋成, 于爽. 运用硫同位素、氮氧同位素示踪里湖地下河硫酸盐、硝酸盐来源[J]. *环境科学*, 2015, 36(8): 2877-2886.
- LI Rui, XIAO Qiong, LIU Wen, GUO Fang, PAN Moucheng, YU Shi. Using $\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$ and $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$, $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ to trace the sources of sulfur and nitrate in Lihu lake underground water, Guangxi, China[J]. *Environmental Science*, 2015, 36(8): 2877-2886.
- [16] 王松, 裴建国, 梁建宏. 利用氮氧同位素研究桂林寨底地下河硝酸盐来源[J]. *地质灾害与环境保护*, 2010, 21(4): 54-56.
- WANG Song, PEI Jianguo, LIANG Jianhong. Using nitrogen and oxygen isotope techniques to identify the sources of nitrate in subterranean stream of Zhaidi, Guilin[J]. *Journal of Geological Hazards and Environment Preservation*, 2010, 21(4): 54-56.
- [17] Gillham R W, Cherry J A. Field evidence of denitrification in shallow groundwater flow systems[J]. *Water Quality Research Journal*, 1978, 13(1): 53-72.
- [18] Desimone, L A, Howes B L. Nitrogen transport and transformations in a shallow aquifer receiving wastewater discharge: A mass balance approach[J]. *Water Resources Research*, 1998, 34(2): 271-285.
- [19] 吴耀国. 地下水环境中反硝化作用[J]. *环境污染治理技术与设备*, 2002, 3(3): 27-31.
- WU Yaoguo. Denitrification in groundwater systems[J]. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control*, 2002, 3(3): 27-31.
- [20] 李扬, 杨桢, 康凤新, 刘金勇, 孙彦伟, 黄静波. 东阿水文地质单元地下水硝酸盐污染来源的同位素分析[J]. *中国岩溶*, 2019, 38(1): 19-27.
- LI Yang, YANG Zhen, KANG Fengxin, LIU Jinyong, SUN Yanwei, HUANG Jingbo. Isotope analysis on the source of nitrate contamination to groundwater in the Dong'e hydrogeologic unit[J]. *Carsologica Sinica*, 2019, 38(1): 19-27.

Nitrate pollution characteristics and identification of nitrate sources in Baotu Spring area of Jinan

ZHANG Hailin^{1,2}, WANG Zhong^{1,2}, LIN Guangqi^{1,2}, XU Yuan^{1,2}, MA Xueying^{1,2}, GUAN Qin^{1,2}

(1. 801 Institute of Hydrogeology and Engineering Geology, Shandong Provincial Bureau of Geology & Mineral Resources, Jinan, Shandong 250014, China; 2. Shandong Engineering Research Center for Environmental Protection and Remediation on Groundwater, Jinan, Shandong 250014, China)

Abstract Under the control of the topography and the geologic structure, karst water in Baotu Spring of Jinan City is supplied in the southern mountain area, and flows from south to north along the karst fractures. In front of the northern mountain, karst water runoff is blocked by the hidden igneous rock mass. Therefore, many famous springs have been formed. Karst is developed in the spring area with the aquifer lithology of primary Cambrian and Ordovician limestone. The geological structure of this area is complex with low mountains in the south and the piedmont sloping plain in the north.

In recent years, with the rapid development of industry and agriculture, activities such as industrial production, agricultural planting and domestic waste discharge have led to different degrees of pollution of karst water in Jinan. Among these different types of pollution, the surface pollution caused by nitrate, one of the main pollutants in the spring area, is more prominent and related to the safety of water environment and local people's health. In order to

effectively identify the sources of nitrate pollution, prevent the pollution, and ensure the safety of local drinking water, we carried out the accurate qualitative and quantitative identification of nitrate pollution sources in this study, according to the traditional water chemical analysis, the values of nitrogen and oxygen isotopes and the quantitative source analysis model.

Based on the systematic hydrogeological analysis of Baotu Spring in Jinan, we collected 21 groups of nitrate samples of karst water, 14 groups of nitrogen and oxygen isotope samples, 2 groups of sewage isotope samples and 1 group of isotope samples for atmospheric precipitation from the end of May to the beginning of June, 2016. According to the analysis of test data, the nitrate concentration presents a large degree of dispersion in spatial distribution, with a coefficient of variation of 80%, which shows that the nitrate concentration is greatly affected by hydrogeological conditions and human activities.

Because nitrates from different sources have different $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values, combined with the investigation of pollution sources, the main sources of nitrate pollution in karst water in the study area are animal manure and sewage, soil organic nitrogen, and NH_4^+ in chemical fertilizers. The contribution rate of each pollution source is calculated quantitatively by IsoSource model. Results show that the contribution rate of animal manure and sewage sources is the largest, with an average of 51.07%, followed by soil organic nitrogen and NH_4^+ in chemical fertilizers, with an average of 25.21% and 23.71% respectively. The study shows that human activities are the main factor of nitrate increase in karst water of this area. The nitrate sources in the east and west of the study area are obviously different. Nitrate in the eastern region mainly comes from animal manure and sewage, with an average of 61.5% occupying more than 50% of the sample. The proportion of NH_4^+ sources in soil organic nitrogen and chemical fertilizers is relatively small, with an average proportion of 24.33% and 14.16% respectively. The main sources of nitrate in the western region are animal manure and sewage, but the proportion of NH_4^+ sources in fertilizers is increasing. In southwest mountainous area, the average proportion of soil organic nitrogen is 46%, and the proportion of chemical fertilizer is relatively small. But due to the intensive agricultural cultivation in the piedmont area, more use of chemical fertilizers results in the increasing proportion (an average of 36.2%) of NH_4^+ sources in fertilizers. From south to north, the source of soil organic nitrogen has been gradually transformed into the source of chemical fertilizers in the piedmont plain.

Key words nitrate, nitrogen and oxygen isotopes, karst water, Baotu Spring area

(编辑 黄晨晖)