

DOI:10.16030/j.cnki.issn.1000-3665.2019.04.10

北京西山岩溶水中硝酸盐来源及迁移特征

李露^{1,2}, 秦大军^{1,2,3}, 郭艺^{1,2}, 孙杰^{1,2}

(1. 中国科学院地质与地球物理研究所/中国科学院页岩气与地质工程重点实验室, 北京 100029;
2. 中国科学院大学地球与行星科学学院, 北京 100049; 3. 三亚学院翟明国院士工作站, 海南 三亚 572022)

摘要: 西山岩溶水作为北京市重要的供水水源, 在区域水文地质调查过程中发现西山岩溶水补给区一些样品硝酸盐浓度偏高, 然而其周围岩溶水中硝酸盐浓度并未见明显变化(浓度均值为 18.81 mg/L), 具点状硝酸盐源特征。岩溶含水层中硝酸盐分布特征和影响因素具有重要的研究意义。文章利用岩溶水化学和同位素分析结果研究了岩溶水硝酸盐分布和来源, 利用 IsoSource 软件计算各来源的贡献率。结果表明: 军庄—永丰屯径流区和军庄—古城—玉泉山泉径流区岩溶水中硝酸盐主要来源于生活废水、土壤有机氮矿化和大气沉降, 贡献率值分别为 37.1%、36.3%、26.6%; 潭柘寺—四季青岩溶水中硝酸盐在潭柘寺补给区有养殖场废水下渗影响, 径流区中硝酸盐含量低并发生反硝化降解作用。永定河水源硝酸盐不是岩溶水硝酸盐的主要来源。研究成果对西山岩溶水中硝酸盐的控制具有重要参考价值。

关键词: 硝酸盐来源; 岩溶水; 同位素; 北京西山

中图分类号: P641.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-3665(2019)04-0073-08

Sources and migration of nitrate in groundwater in the Xishan karst aquifer in Beijing

LI Lu^{1,2}, QIN Dajun^{1,2,3}, GUO Yi^{1,2}, SUN Jie^{1,2}

(1. Key Laboratory of Shale Gas and Geoengineering, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China; 2. College of Earth and Planetary Science, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Academician Zhai Minguo Workstation, Sanya University, Sanya, Hainan 572022, China)

Abstract: The Xishan karst groundwater is an important source of water supply in Beijing. During the process of regional hydrogeological survey, it was found that the nitrate concentration of a few groundwater samples in the recharge area of the karst groundwater was high, however, the nitrate concentration in the surrounding karst groundwater did not change significantly (the average concentration was 18.81 mg/L), which was characterized by a point source of nitrate. The distribution characteristics and influence factors of nitrate in the karst aquifers are of great significance. In this paper, the distribution and possible sources of nitrate in the karst groundwater are studied by using the results of karst hydrochemical and isotopic analyses and the contribution rate of each possible source is calculated by using the IsoSource software. The results show that the main source of nitrate in the karst aquifer of the Junzhuang-ongfengtun runoff area and the Junzhuang-Gucheng-Yuquanshan Spring runoff area comes from domestic sewage, soil organic nitrogen mineralization and atmospheric sedimentation, and the contribution rates are 37.1%, 36.3% and 26.6%, respectively. Nitrate

收稿日期: 2018-10-10; 修订日期: 2019-02-21

基金项目: 国家自然科学基金项目(41172215); 北京岩溶水资源勘查评价项目(BJYRS-ZT-07)

第一作者: 李露(1993-), 男, 硕士, 主要从事水化学研究。E-mail: 820986580@qq.com

通讯作者: 秦大军(1964-), 男, 博士, 主要从事地下水方面相关研究。E-mail: qindj@mail.iggcas.cn

in the karst groundwater near Tanzhishi-Sijiqing is affected by infiltration of aquaculture waste water, nitrate content in the runoff area is low, and denitrification degradation occurs. The nitrate of the Yongding River is not the main source in the Xishan karst groundwater. The results are of important reference value for the control of nitrate in the Xishan karst groundwater.

Keywords: nitrate origin; isotopes; karst aquifer; Xishan in Beijing

中国北方岩溶水富集、水质良好,在城市供水中发挥关键作用。岩溶泉为河水、湖泊、湿地的源头,具有不可或缺的生态功能。北京西山岩溶水是北京市重要的水源地,已有研究工作多侧重于补给来源、水流特征^[1],水资源评价、循环特征、可更新能力^[2]和优势地下水流通道、岩溶系统的不均一性以及深埋岩溶水系统导水机制^[3]等方面。而西山岩溶水水质状况及影响因素等方面的研究较少。

NO_3^- 是水体中主要的水质组分,具有高溶解性和易迁移的特点,常成为地下水中的主要污染物^[4],其分布、来源和影响因素研究具有重要意义。水体中天然源的 NO_3^- 较少,含量低于 10 mg/L,施用化肥、工业废水及生活废水的排放等人类活动会导致水体 NO_3^- 浓度增加^[5]。地表水 NO_3^- 浓度过高会导致水体富营养化^[6],饮用水 NO_3^- 浓度超标会对人体造成危害,导致生育缺陷、癌症、高铁血红蛋白症等疾病^[7]。为了保证供水安全,世界卫生组织(WHO)规定饮用水中 NO_3^- 浓度限值为 50 mg/L^[8]。

水体中 NO_3^- 有多种来源,包括大气氮沉降、土壤有机氮矿化、生活废水、化肥等^[9]。传统水化学方法利用各种污染源数据、水体中离子浓度数据,并结合研究区的土地利用方式分析水体中 NO_3^- 来源^[10]。利用¹⁵N 同位素测定技术获得了大量 NO_3^- 的 $\delta^{15}\text{N}$ 数据。研究发现,不同来源 NO_3^- 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值不同,土壤有机氮经矿化作用产生的 NO_3^- 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值范围为 4‰~9‰,无机化肥产生的 NO_3^- 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值范围为 -4‰~4‰,生活废水源 NO_3^- 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值为 9‰~20‰^[11],大气湿沉降来源 NO_3^- 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值范围与化肥源和生活废水源部分重合,在 -15‰~15‰之间^[12]; ¹⁵N 稳定同位素在示踪水体中 NO_3^- 来源、迁移等方面显示出较强的优越性^[13]。Kohl 等^[14] 利用¹⁵N 稳定同位素研究地表水中 NO_3^- 来源,并用一个简单模型估算了化肥的贡献。邵益生等^[15] 应用¹⁵N 稳定同位素研究了北京城近郊区污水灌溉对地下水氮污染的影响。

不同来源 NO_3^- 中 $\delta^{15}\text{N}$ 值的范围有重叠,且同位素分馏会改变不同路径和迁移过程的 NO_3^- 中 $\delta^{15}\text{N}$

值^[16],利用单一的 $\delta^{15}\text{N}$ 值不能准确判断 NO_3^- 来源。与 NO_3^- 相比, Cl^- 更稳定,不易受吸附、化学反应等作用影响,利用 Cl^- 能较好地指示废水源 NO_3^- 对水体环境的影响^[17]; $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ (毫摩尔浓度比)可以提供水体混合过程的信息以及辨别 NO_3^- 的稀释和反硝化过程^[18]。利用 $\delta^{15}\text{N}$ 与 NO_3^- 、 Cl^- 及 $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ 之间的关系可判断水体中 NO_3^- 来源^[19]。D、¹⁸O 稳定同位素广泛应用于示踪地下水起源及不同水体的混合作用^[20],利用 D、¹⁸O 稳定同位素可以揭示是否有其它来源的含 NO_3^- 水体补给地下水,且 ¹⁸O 稳定同位素有助于判别硝化作用的发生^[21]。

本文以北京西山岩溶水为研究对象,结合水化学分析法和稳定同位素法分析西山岩溶水中 NO_3^- 的分布、迁移特征以及来源,并依据同位素质量平衡原理,利用 IsoSource 软件计算西山岩溶水中不同来源 NO_3^- 的贡献率,为控制和管理北京西山岩溶水中 NO_3^- 提供依据。

1 水文地质条件

研究区位于北京市西部,包括山区和平原区两部分,地势西北高、东南低,总面积约为 280 km²。属半干旱温带大陆性季风气候,夏季炎热多雨,冬季寒冷干燥。年平均气温为 11.5℃,月平均最高气温为 28.2℃(7月),月平均最低气温为 -16.8℃(1月)。年平均降水量为 600 mm,降水分布很不均匀,超过 85% 的降水集中在 7—9 月。海河水系的支流永定河,贯穿整个研究区域。

北京西山岩溶水赋水层位为寒武系、奥陶系灰岩,上覆石炭系和二叠系砂岩、黏土岩,下伏地层为青白口薄层灰岩夹页岩。区内褶皱和断裂构造发育(图 1),香峪向斜、八大处背斜、永定河断裂、八宝山断裂和黄庄断裂控制着岩溶含水层的导水性。大气降水和地表水是区域岩溶含水层的主要补给来源,岩溶水总体流向为西南向东北,与构造走向近于平行,以人工开采和径流(局部地区对第四系地下水的顶托补给、侧向径流)的方式排泄。区域岩溶水有军庄和潭柘寺两大补给区,军庄地区主要接受大气降水和永定河河水补给,潭柘寺地区主要接受大气降水的垂直入渗补给;径流

过程中香峪向斜具有明显的阻水作用,军庄地区岩溶水不能以深循环的形式通过该向斜,永定河断裂则是重要的导水通道,军庄地区岩溶水接受补给后,分两条路径进行排泄:(1)沿永定河断裂向八宝山断裂进行径流,并最终向玉泉山泉地区排泄;(2)沿着香峪向斜北翼向永丰屯地区径流。基于此径流条件的认识,该区域岩溶水的径流路径主要有 3 条:军庄—永丰屯、军庄—古城—玉泉山泉、潭柘寺—四季青^[3]。

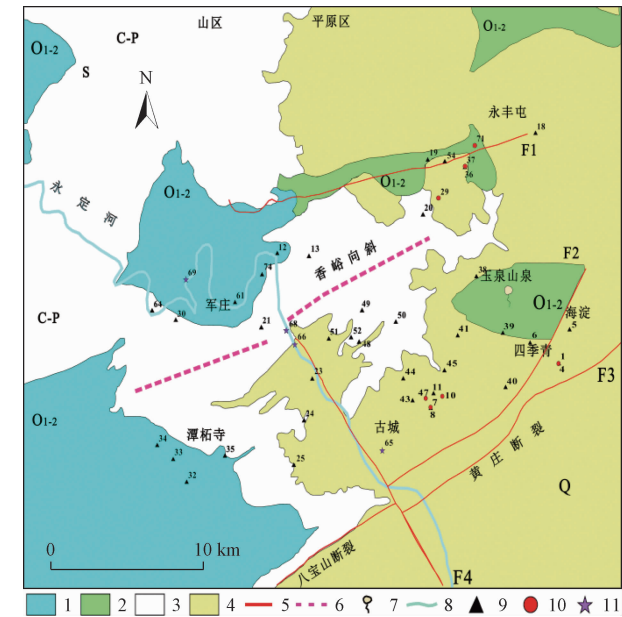


图 1 北京西山水文地质及水样品分布图

Fig. 1 Hydrogeological map of Xishan karst groundwater system in Beijing and cocation of the sampling sites

1—露头奥陶系灰岩;2—第四系沉积物覆盖下的奥陶系灰岩;
3—石炭系-二叠系砂岩夹黏土岩;4—第四系沉积物;
5—断裂;6—向斜;7—泉;8—河流;9—岩溶水样品;
10—第四系水样品;11—河水样品

2 样品采集与测试

本次共采集水样品 47 个(图 1)。河水样品 4 个,其中 3 个样品(65、66、68)的取样时间为 2012 年 11 月,样品 69 取样时间为 2013 年 6 月 11 日。第四系水样品 7 个,其中 6 个样品的取样时间为 2012 年 6—9 月,样品 71 取样时间为 2012 年 12 月 5 日。岩溶水样品共采集 36 个,样品 74 取样时间为 2013 年 1 月 5 日,其余 35 个样品的取样时间为 2012 年 6—9 月。

采样过程中,使用 WTW 便携式多参数测量仪现场测试了 T、DO、EC、pH 等参数。在实验室内,使用离子色谱仪测定水化学离子含量,D 和¹⁸O 稳定同位素采用 MAT253 质谱仪测定,结果以相对于标准平均海洋水比率的千分偏差(δ 值)表示。硝酸盐的¹⁵N 稳定同位素采用反硝化细菌法测定,结果以相对于大气中氮气比率的千分偏差(δ 值)表示。

3 结果与讨论

3.1 氢氧稳定同位素特征

样品的数据统计结果见表 1。河水样品中 δD 的最小值为 -61.4‰ ,最大值为 -36‰ ,均值为 -50.47‰ ; $\delta^{18}O$ 的最小值为 -7.52‰ ,最大值为 -5.66‰ ,均值为 -6.32‰ 。第四系水样品中 δD 最小值为 -77‰ ,最大值为 -49.4‰ ,均值为 -60.21‰ ; $\delta^{18}O$ 的最小值为 -10.61‰ ,最大值为 -5.87‰ ,均值为 -7.84‰ 。岩溶水样品中 δD 最小值为 -75.5‰ ,最大值为 -55.4‰ ,均值为 -64.49‰ ; $\delta^{18}O$ 的最小值为 -10.27‰ ,最大值为 -6.47‰ ,均值为 -8.65‰ 。总体看,水样的氢氧同位素富集特征为:河水 > 第四系水 > 岩溶水。河水受蒸发作用强烈,氢氧稳定同位素较第四系水和岩溶水更加富集。

表 1 样品水化学和同位素数据统计表

Table 1 Statistical results of hydrochemical and isotopic data

水样品类型	水样品数量	数据统计类型	pH	T/℃	DO	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	$\delta^{15}N$	δD	$\delta^{18}O$
					/(mg·L ⁻¹)			/‰		
河水	4	最小值	8.70	9	9.55	67.9	2.83	12.9	-61.40	-7.52
		最大值	9	18.40	9.55	86.4	9.79	12.9	-36	-5.66
		平均值	8.80	12.58	9.55	76	4.97	12.9	-50.47	-6.32
		标准差	0.14	3.62	0	8.05	2.84	0	9.28	0.76
第四系水	7	最小值	7.46	12.90	0.15	14.70	0.40	17.9	-77	-10.61
		最大值	8.57	20.30	6.01	130.60	90.30	17.9	-49.40	-5.87
		平均值	7.85	16.63	3.19	80.09	42.67	17.9	-60.21	-7.84
		标准差	0.36	2.22	2.19	51.57	34.82	0	10.71	1.87
岩溶水	36	最小值	7.34	6.33	0.72	8.40	1.40	4	-75.50	-10.27
		最大值	8.37	24.90	8.58	84.70	91.70	17.9	-55.40	-6.47
		平均值	7.88	16.19	3.45	34.12	18.81	10.41	-64.49	-8.65
		标准差	0.23	3.35	2.27	19.26	19.82	2.65	4.62	0.93

由图 2 可知,氢氧同位素点均位于全球大气降水线 GMWL^[22] 下方。河水样品 66,采自三家店水库,为水库滞留水,受强烈的蒸发作用,氢氧同位素富集,位于全球大气降水线上。LMWL 线($y = 7.6x + 3.8$)为当地大气降水线^[3]。依据水样中氢氧同位素值点在图中的分布情况,将北京西山地区水样品分为三组:Ⅰ组水样点位于当地大气降水线(LMWL)上,包括部分岩溶水和 3 个第四系水。Ⅱ组水样点均为岩溶水。Ⅲ组水样点包括 3 个河水、4 个第四系水和 5 个岩溶水。

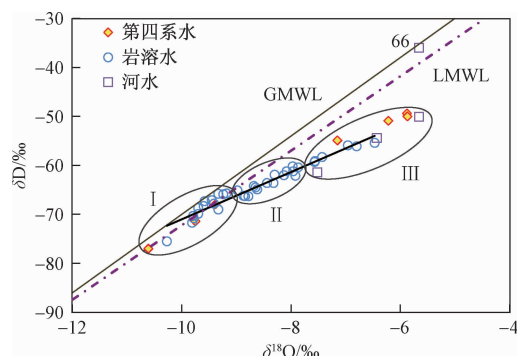


图 2 水样品的氢氧同位素关系

Fig. 2 Relationship between hydrogen and oxygen isotopes in water samples from the Xishan area

Ⅰ组水样的氢氧同位素值与Ⅱ组、Ⅲ组相比,相对贫化。Ⅰ组中 3 个第四系水样(29、37、71)位于永丰屯地区,其氢氧稳定同位素值较其他第四系水样点低。3 个水样的溶解氧含量较低,值分别为 1.62、0.15、5.21 mg/L, Cl^- 、 NO_3^- 离子含量也较低,值分别为 26.4、21.1、14.7 mg/L 和 11.0、4.0、0.9 mg/L;永丰屯地区第四系水氢氧同位素值相对贫化可能与水位埋深较深及人类活动影响程度较小等有关。岩溶水样(19、20、36、54)与Ⅰ组第四系水采样点邻近,其氢氧同位素值较第四系水贫化。这说明(1)第四系水受到一定程度的蒸发作用;(2)第四系水与岩溶水之间的水力联系较差。Ⅰ组中剩余水样点均为岩溶水,其中包括潭柘寺补给区的 4 个水样(32、33、34、35),与该处岩溶水主要接受大气降水补给有关。

Ⅲ组水样中,3 个河水样受蒸发作用影响,氢氧同位素富集;4 个第四系水样氢氧同位素富集主要受蒸发作用和人类活动的影响;5 个岩溶水样中,除水样 50,其余岩溶水样均位于军庄补给区,军庄补给区岩溶水的氢氧同位素富集与永定河河水对岩溶水的补给有关。在与第四系水样点邻近的岩溶水采样点(1、8、11、43)处,岩溶水与第四系水的氢氧同位素值及 NO_3^- 、 Cl^- 等离子含量的差异较大,岩溶水的同位素值

与离子含量较低。说明该处岩溶水与第四系水之间的水力联系较差。Ⅱ组岩溶水样氢氧同位素值在Ⅰ组和Ⅲ组之间,与大气降水和永定河河水的混合补给有关^[3]。

3.2 岩溶水 NO_3^- 浓度和分布

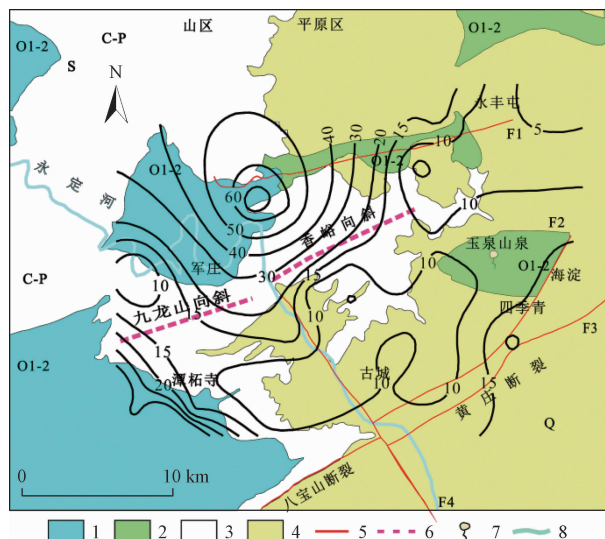
主要水体 NO_3^- 浓度均值表现为第四系水(42.67 mg/L) > 岩溶水(18.81 mg/L) > 河水(4.97 mg/L)(表 1)。除永丰屯地区样品 29、37、71 号外,第四系水样品 1、7、10、47 号的 NO_3^- 浓度分别为 90.3、70.8、55.7、69.6 mg/L,均超过 WHO 饮用水标准(50 mg/L),水样品超标率为 57.14%。岩溶水有 3 个样品 12、13、32 的 NO_3^- 浓度超标, NO_3^- 含量分别为 68.4、60.7、91.7 mg/L,超标率为 8.82%;4 个河水样品的 NO_3^- 浓度均无超标。

永定河河水的 NO_3^- 浓度范围为 2.83 ~ 9.79 mg/L,均值为 4.97 mg/L,低浓度的 NO_3^- 可能与河水的自净作用及其它水源水的补给稀释作用有关,河水的补给并非岩溶水中 NO_3^- 的主要来源。与超标第四系水样品邻近的岩溶水样品 4、8、11、43 中 NO_3^- 浓度分别为 8.7、4.8、13.4 mg/L,均未超标,且 NO_3^- 浓度远低于邻近的上覆第四系水样品(1、7、10、47),说明该处第四系水 NO_3^- 不会影响岩溶水。

图 3 为北京西山岩溶水 NO_3^- 浓度等值线图,其中有两个 NO_3^- 浓度高值区,分别位于军庄补给区和潭柘寺补给区。在潭柘寺补给区,高 NO_3^- 浓度的岩溶水样品有 3 个(32、33、34),值分别为 91.7、24.9、47.5 mg/L;潭柘寺—四季青径流区域岩溶水中 NO_3^- 浓度均低于 24.9 mg/L,潭柘寺地区存在 NO_3^- 补给源;调查发现潭柘寺补给区样品 32 附近曾有一养猪场(现已拆除),推断该区域岩溶水 NO_3^- 主要来源于养殖场废水的下渗。军庄补给区的 4 个样品(12、13、21、61) NO_3^- 浓度偏高,分别为 68.4、60.7、31.3、30.1 mg/L;在军庄—永丰屯与军庄—古城—玉泉山泉的径流区域,岩溶水中 NO_3^- 浓度均低于 30.1 mg/L,军庄补给区存在 NO_3^- 点排放源。

3.3 NO_3^- 迁移特征

在径流途径上 NO_3^- 迁移特征受到高 NO_3^- 浓度源输入、稀释或混合效应、生物化学反应(如反硝化作用)等的影响^[23],相比之下 Cl^- 化学性质稳定,可用于指示 NO_3^- 的运移。由氯质量守恒,通过比较实测 NO_3^- 浓度和计算 NO_3^- 浓度,判断影响 NO_3^- 浓度变化的主要因素。计算样品的 NO_3^- 浓度:

图3 西山岩溶水 NO_3^- ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 分布图Fig. 3 Distribution of NO_3^- ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) in the Xishan karst aquifer

- 1—露头奥陶系灰岩;2—第四系沉积物覆盖下的奥陶系灰岩;
3—石炭系—二叠系砂岩夹黏土岩;4—第四系沉积物;
5—断裂;6—向斜;7—泉;8—河流

$$N_i = N_0 \times (C_i / C_0) \quad (1)$$

式中: N_0 ——径流途径上第1个样品的 NO_3^- 浓度;

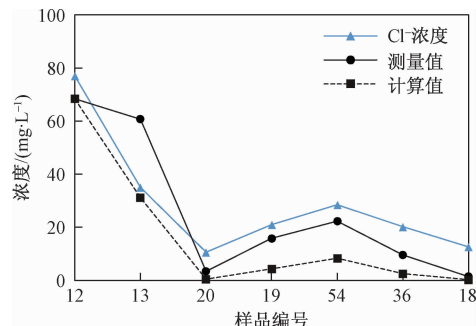
C_0 ——径流途径上第1个样品的 Cl^- 浓度;

C_i ——第 i 个样品的 Cl^- 浓度;

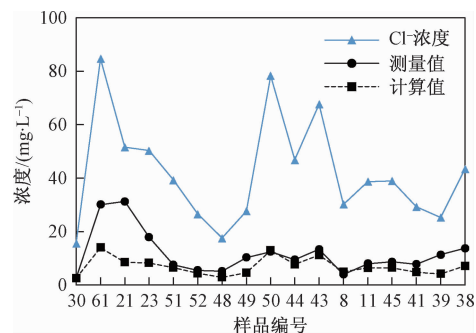
N_i ——计算的第 i 个样品的 NO_3^- 浓度。

NO_3^- 测量浓度与计算浓度值相近,稀释或混合效应是控制 NO_3^- 浓度变化的主要原因; NO_3^- 测量浓度小于计算浓度,生物化学反应是影响 NO_3^- 浓度变化的主要原因; NO_3^- 测量浓度大于计算浓度,证明有高 NO_3^- 浓度源排放到水体中^[19]。

基于西山岩溶水径流特征的研究^[3],沿军庄—永丰屯、军庄—古城—玉泉山泉、潭柘寺—四季青3个径流区对 NO_3^- 的迁移特征进行分析。在军庄—永丰屯径流区,沿径流途径上岩溶水中 Cl^- 浓度、 NO_3^- 测量浓度、 NO_3^- 计算浓度的变化趋势基本一致,且 NO_3^- 测量浓度大于计算浓度(图4),推断高 NO_3^- 浓度源输入是控制 NO_3^- 浓度变化的主要因素。样品12,13的 Cl^- 、 NO_3^- 浓度较高,分别为77, 68.4 mg/L 和35, 60.7 mg/L ,远离两点处样品中 Cl^- 、 NO_3^- 浓度相对较低,表明此处存在点 NO_3^- 源影响地下岩溶水^[3]。20—19—54—36—18流程中, Cl^- 、 NO_3^- 浓度先增加后减小,样品54处可能存在 NO_3^- 点源影响;随着远离点54,岩溶水受影响程度逐渐降低。

图4 军庄—永丰屯径流 NO_3^- 浓度计算值与测量值比较Fig. 4 Comparison of the calculated NO_3^- and measured NO_3^- along the Junzhuang—Yongfengtun flow path

如图5所示,沿军庄—古城—玉泉山泉径流途径上,除岩溶水样品61,21,23的 NO_3^- 测量浓度大于计算浓度,其余样品中 NO_3^- 测量浓度值与计算浓度值相近;说明61,21,23三点处控制 NO_3^- 浓度变化的主要因素是高 NO_3^- 浓度源输入,其余样品中 NO_3^- 浓度变化主要受稀释或混合效应影响,可能为低 NO_3^- 浓度的永定河水渗漏补给岩溶水。

图5 军庄—古城—玉泉山泉径流 NO_3^- 浓度计算值与测量值比较Fig. 5 Comparison of the calculated NO_3^- and measured NO_3^- along the Junzhuang—Gucheng—Yuquanshan Spring flow path

沿潭柘寺—四季青径流途径上, Cl^- 浓度、 NO_3^- 测量浓度与 NO_3^- 计算浓度的变化趋势基本一致(图6)。样品32中 NO_3^- 浓度异常高,且 NO_3^- 测量浓度大于计算浓度,说明在样品32处控制 NO_3^- 浓度变化的主要因素是高 NO_3^- 浓度源输入,结合之前分析,推断此处 NO_3^- 主要来源于养殖场废水;样品34,33,35中 NO_3^- 浓度值偏高,但 NO_3^- 测量浓度与计算浓度相近,说明这3个样品处 NO_3^- 浓度变化主要受稀释或混合效应控制;其余各样品(25,24,40,4,6,5)的 NO_3^- 测量浓度小于计算浓度,说明生物化学反应是控制 NO_3^- 浓度变化的主要因素;反硝化作用多发生在厌氧环境中,调查发现地下水

中反硝化作用发生的溶解氧(DO)上限为 2 mg/L^[24]; Desimore 等^[25]对地下水 NO₃⁻-N 污染晕监测分析发现,DO 浓度为 2~6 mg/L 条件下仍有反硝化作用存在,但速率很小^[26]。样品 25,24,40,4,6,5 中溶解氧浓度介于 1.76~4.47 mg/L,均小于 6 mg/L,推断反硝化作用是控制这些样品中 NO₃⁻ 浓度变化的因素。

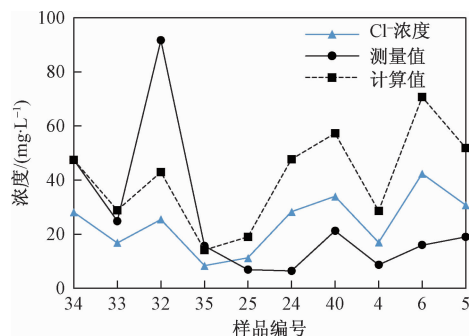


图 6 潭柘寺—四季青径流 NO₃⁻ 浓度计算值与测量值比较

Fig. 6 Comparison of the calculated NO₃⁻ and measured NO₃⁻ along the Tanzhesi—Siji Qing flow path

3.4 西山岩溶水中 NO₃⁻ 来源

图 7 为岩溶水样品 NO₃⁻ 的 δ¹⁵N 值与 NO₃⁻/Cl⁻ (毫摩尔浓度比)之间关系图。本研究共测试 NO₃⁻ 的 δ¹⁵N 值样品 18 个,δ¹⁵N 值的范围为 4‰~17.9‰,均值为 10.41‰,δ¹⁵N 值变化范围较大。图中显示 NO₃⁻ 至少有两种不同的来源:一种具有较高的 δ¹⁵N 值与 NO₃⁻/Cl⁻ 值(生活废水),另一种 δ¹⁵N 值与 NO₃⁻/Cl⁻ 值较低(土壤有机氮矿化);除 32、33 两样品偏离较远外,多数样品位于生活废水和土壤有机氮矿化范围内;其余样品位于两者之间,为多源混合的结果。

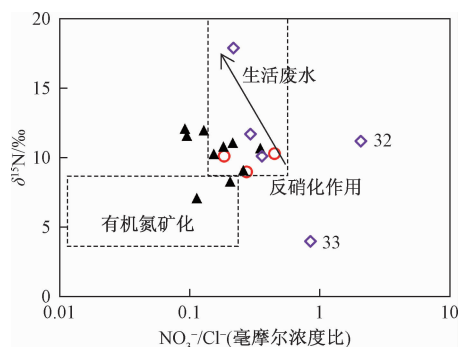


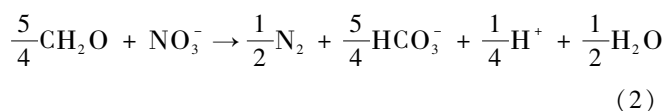
图 7 岩溶水 δ¹⁵N 值与 NO₃⁻/Cl⁻ 之间关系

Fig. 7 Relationship of δ¹⁵N and NO₃⁻/Cl⁻ in the karst groundwater

▲:军庄-古城-玉泉山;◇:潭柘寺-四季青;○:军庄-永丰屯

军庄—永丰屯径流区共测定了 3 个样品(20,54,

36)的 δ¹⁵N 同位素值,范围为 9‰~10.3‰,3 个样品均落在生活废水区域。样品 54 中 Cl⁻、NO₃⁻ 浓度分别为 28.5 mg/L 和 22.3 mg/L, NO₃⁻ 的 δ¹⁵N 值为 10.3‰,其 NO₃⁻/Cl⁻ 值较样品 20 和 36 高,结合之前分析推断此处有生活废水源 NO₃⁻ 补给岩溶水。样品 20 和 36 位于样品 54 附近区域,受到相同来源 NO₃⁻ 的影响。军庄—古城—玉泉山泉径流区共测定 δ¹⁵N 值样品 10 个,同位素值的范围为 7.1‰~12.1‰;4 个样品落在生活废水区域,2 个样品落在土壤有机氮矿化区域,其余 4 个样品落在两者之间,样品点的分布特征表明岩溶水 NO₃⁻ 至少是两种来源混合的影响。潭柘寺—四季青径流区共测定 5 个样品的 δ¹⁵N 同位素值,与其它两个径流区域相比,该区域样品中 NO₃⁻ 的 δ¹⁵N 值域为 4‰~17.9‰,NO₃⁻ 受多来源混合作用影响;样品 32 具有异常高的 NO₃⁻ 浓度及中等的 δ¹⁵N 值,分别为 91.7 mg/L、11.2‰,NO₃⁻/Cl⁻ 值也最高,该处曾为养猪场(现已拆除),判断 NO₃⁻ 主要来源于养殖场废水。样品 33、34 的 NO₃⁻ 特征与相邻样品点 32 差异大,NO₃⁻ 浓度并未显著升高,可能与该处岩溶水的不均一性有关。样品 33 中 Cl⁻ 浓度为 16.8 mg/L, NO₃⁻/Cl⁻ 值高,δ¹⁵N 值(4‰)低,NO₃⁻ 主要受无机氮化肥影响^[27]。3 个样品(40,4,6)沿着径流路径展布,δ¹⁵N 值与 NO₃⁻/Cl⁻ 值之间呈现反相关关系,随着 NO₃⁻/Cl⁻ 值下降 δ¹⁵N 值升高,推断有反硝化作用发生。且 40—4—6 的 HCO₃⁻ 浓度增大,分别为 253.8, 269.9, 300.3 mg/L,符合反硝化作用:



分析发现军庄—永丰屯径流区岩溶水 NO₃⁻ 主要受生活废水的影响;潭柘寺—四季青径流区岩溶水中 NO₃⁻ 来源复杂,样品 32 受养殖场废水下渗影响,样品 33 主要为无机氮化肥来源的 NO₃⁻,其余各样品受反硝化降解作用影响,δ¹⁵N 值不能表征 NO₃⁻ 来源特征;军庄—古城—玉泉山泉径流区中岩溶水 NO₃⁻ 主要受生活废水和土壤有机氮矿化的混合影响。得出西山岩溶水 NO₃⁻ 主要有两种来源,即生活废水和土壤有机氮矿化;此外,大气沉降来源的 NO₃⁻ 也会影响西山岩溶水。

3.5 岩溶水中不同来源 NO₃⁻ 占比估算

仅利用 NO₃⁻ 的 δ¹⁵N 同位素,无法应用质量平衡原理计算 NO₃⁻ 来源多于 2 个的情况下各来源的贡献率,利用 IsoSource 软件^[28]进行来源数量大于同位素

数量加1的计算。该软件是基于质量平衡原理,通过质量守恒方程的反复迭代计算各来源相对贡献比率的各种可能组合,可以计算多种来源的贡献比率^[13]。把各个组合中观测到的混合同位素信息相加,如果之和在一个较小的可忍受范围内(如 $\pm 0.01\%$)那么这个组合就被认为是合适的解。不同来源所有可能的百分比组合:

$$n = \left\{ \frac{(100/i) + (s-1)}{(s-1)} \right\} = \frac{[(100/i) + (s-1)]!}{(100/i)!(s-1)!} \quad (3)$$

式中: n ——组合数量;

i ——增量参数;

s ——来源数量。

本次增量参数设置为1%,质量平衡忍受差参数设置为0.01‰。定义样品54的 NO_3^- 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值(10.3‰)为生活废水来源的特征值,样品43的 NO_3^- 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值(7.1‰)为土壤有机氮矿化源的特征值,大气沉降来源 NO_3^- 的 $\delta^{15}\text{N}$ 特征值用最大值15‰(结合研究区岩溶水特征选取)表征。利用IsoSource软件计算军庄—永丰屯径流区和军庄—古城—玉泉山泉径流区部分岩溶水样品中 NO_3^- 各来源的比例(图8)。

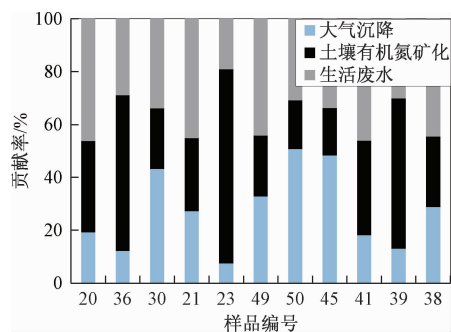


图8 岩溶水中 NO_3^- 来源贡献率

Fig. 8 Percent fraction of NO_3^- sources in the karst groundwater

西山岩溶水 NO_3^- 中,大气沉降来源 NO_3^- 贡献率的最小值为7.5%,最大值为50.8%,均值为26.6%;土壤有机氮矿化源 NO_3^- 贡献率的最小值为17.9%,最大值为73.5%,均值为36.3%;生活废水源 NO_3^- 贡献率的范围为19%~50.7%,均值为37.1%。可以发现,西山岩溶水中生活废水源 NO_3^- 贡献率最大,且波动小。军庄—永丰屯径流区中样品20,36的 NO_3^- 主要受土壤有机氮矿化和生活废水的影响,大气沉降来源 NO_3^- 的贡献率均小于20%。军庄—古城—玉泉山泉径流区岩溶水样品中 NO_3^- 受大气沉降、土壤有机氮

矿化和生活废水三者的共同影响,贡献率均值分别为30.2%、34%、35.8%;但是大气沉降源和土壤有机氮矿化源 NO_3^- 的贡献率在不同水样品中波动较大。

4 结论

(1)西山岩溶水中 NO_3^- 浓度分布特征显示在军庄和潭柘寺两补给区存在局部高值点,而径流区和排泄区岩溶水较低, NO_3^- 浓度均值为18.81 mg/L。3个岩溶水样品的 NO_3^- 浓度超过饮用水限值(50 mg/L),均出现在补给区。第四系水 NO_3^- 浓度均值为42.67 mg/L,高于地下岩溶水,未见第四系水对岩溶水 NO_3^- 有明显影响。西山岩溶水 NO_3^- 主要受军庄和潭柘寺补给区输入的影响,而永定河水对岩溶水 NO_3^- 尚未有明显影响。

(2)不同径流途径上 NO_3^- 的迁移特征不同。军庄—永丰屯径流区岩溶水 NO_3^- 主要受军庄补给区生活废水和土壤有机氮矿化 NO_3^- 输入的影响。军庄—古城—玉泉山泉径流区岩溶水 NO_3^- 受生活废水、土壤有机氮矿化和大气沉降三者的共同影响,流经上岩溶水中 NO_3^- 浓度变化主要受稀释或混合效应控制。潭柘寺—四季青径流区岩溶水中 NO_3^- 来源复杂,同时有反硝化降解作用发生。

(3)生活废水、土壤有机氮矿化和大气沉降是北京西山岩溶水中 NO_3^- 的主要来源。生活废水源、土壤有机氮矿化源和大气沉降源 NO_3^- 的贡献率均值分别为37.1%、36.3%、26.6%。西山岩溶水中生活废水来源的 NO_3^- 贡献率值较大,是需要着重控制的污染源。

参考文献:

- [1] 杨平,侯井岩,高润华.论北京玉泉山泉补给源——北京西山山前奥陶系岩溶水径流特征[J].水文地质工程地质,1984,11(2):15-19. [YANG P, HOU J Y, GAO R H. Discuss the recharge source of Beijing Yuanquan Spring——Runoff characteristics of Ordovician karst water in front of Xishan Mountain, Beijing[J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 1984, 11(2): 15-19. (in Chinese)]
- [2] 侯婕.北京西山岩溶水可开采资源量评价[D].北京:首都师范大学,2013. [HOU J. Assessment of exploitable resources of karst water in Xishan, Beijing [D]. Beijing: Capital Normal University, 2013. (in Chinese)]
- [3] QIN D J, ZHAO Z F, GUO Y, et al. Using

- hydrochemical, stable isotope, and river water recharge data to identify groundwater flow paths in a deeply buried karst system [J]. *Hydrological Processes*, 2017, 31(24): 4297–4314.
- [4] ZHANG Q, SUN J, LIU J, *et al.* Driving mechanism and sources of groundwater nitrate contamination in the rapidly urbanized region of south China [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2015, 182: 221–230.
- [5] WHITEHEAD P, BUSSI G, HOSSAIN M A, *et al.* Restoring water quality in the polluted Turag-Tongi-Balu river system, Dhaka: Modelling nutrient and total coliform intervention strategies [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 631: 223–232.
- [6] LIU Y, WANG Z, GUO H, *et al.* Modelling the effect of weather conditions on cyanobacterial bloom outbreaks in lake Dianchi: a rough decision-adjusted logistic regression model [J]. *Environmental Modeling & Assessment*, 2013, 18(2): 199–207.
- [7] GU B, GE Y, CHANG S X, *et al.* Nitrate in groundwater of China: Sources and driving forces [J]. *Global Environmental Change-human and Policy Dimensions*, 2013, 23(5): 1112–1121.
- [8] 张千千, 王慧玮, 翟天伦, 等. 滹沱河冲洪积扇地下水硝酸盐的污染特征及污染源解析 [J]. *水文地质工程地质*, 2017, 44(6): 110–117. [ZHANG Q Q, WANG H W, ZHAI T L, *et al.* Characteristics and source apportionment of groundwater nitrate contamination in the Hutuo River alluvial-pluvial fan regions [J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2017, 44(6): 110–117. (in Chinese)]
- [9] 陈建耀, 王亚, 张洪波, 等. 地下水硝酸盐污染研究综述 [J]. *地理科学进展*, 2006, 25(1): 34–44. [CHEN J Y, WANG Y, ZHANG H B, *et al.* Review of nitrate pollution in groundwater [J]. *Progress in Geography*, 2006, 25(1): 34–44. (in Chinese)]
- [10] PETITTA M, FRACCHIOLLA D, ARAVENA R, *et al.* Application of isotopic and geochemical tools for the evaluation of nitrogen cycling in an agricultural basin, the Fucino Plain, Central Italy [J]. *Journal of Hydrology*, 2009, 372(1): 124–135.
- [11] HEATON T H E. Isotopic studies of nitrogen pollution in the hydrosphere and atmosphere: A review [J]. *Chemical Geology Isotope Geoscience*, 1986, 59(2): 87–102.
- [12] 康萍萍, 许士国, 禹守泉. 同位素溯源解析地下水库对地下水氮分布影响 [J]. *水资源保护*, 2016, 32(5): 79–84. [KANG P P, XU S G, YU S Q. Analysis of influence of underground reservoir on nitrogen distribution through tracing of isotope source [J]. *Water Resources Protection*, 2016, 32(5): 79–84. (in Chinese)]
- [13] 徐志伟, 张心昱, 于贵瑞, 等. 中国水体硝酸盐氮氧双稳定同位素溯源研究进展 [J]. *环境科学*, 2014, 35(8): 3230–3238. [XU Z W, ZHANG X Y, YU G R, *et al.* Review of dual stable isotope technique for nitrate source identification in surface-and groundwater in China [J]. *Environmental Science*, 2014, 35(8): 3230–3238. (in Chinese)]
- [14] KOHI D H, SHEARER G B, COMMONER B. Fertilizer nitrogen: contribution to nitrate in surface water in a corn belt watershed [J]. *Science*, 1971, 174: 1331–1334.
- [15] 邵益生, 纪杉. 应用氮同位素方法研究污灌对地下水氮污染的影响 [J]. *工程勘察*, 1992(4): 37–41. [SHAO Y S, JI S. Using nitrogen isotope to study the effect of sewage irrigation on groundwater nitrogen pollution [J]. *Engineering Investigation*, 1992(4): 37–41. (in Chinese)]
- [16] 何军, 谭婷, 祁志冲, 等. 利用 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 识别地下水硝酸盐污染源——以博茨瓦纳东南部拉莫茨瓦为例 [J]. *华南地质与矿产*, 2015, 31(4): 421–427. [HE J, TAN T, QI Z C, *et al.* Study on contamination sources of the nitrate in groundwater by nitrogen and oxygen isotopes in Ramotswa, Botswana [J]. *Geology and Mineral Resource of South China*, 2015, 31(4): 421–427. (in Chinese)]
- [17] YUE F J, LIU C Q, LI S L, *et al.* Analysis of $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ to identify nitrate sources and transformations in Songhua River, Northeast China [J]. *Journal of Hydrology*, 2014, 519: 329–339.
- [18] WIDORY D, PETELETGIRAUD E, NÉGREL P, *et al.* Tracking the sources of nitrate in groundwater using coupled nitrogen and boron isotopes: a synthesis [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(2): 539.
- [19] 梁慧雅, 翟德勤, 孔晓乐, 等. 府河-白洋淀硝酸盐来源判定及迁移转化规律 [J]. *中国生态农业学报*, 2017, 25(8): 1236–1244. [LIANG H Y, ZHAI D L, KONG X L, *et al.* Sources, migration and transformation of nitrate in Fuhe River and Baiyangdian, China [J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2017, 25(8): 1236–1244. (in Chinese)]

- [C]// 2014 Conference of Jilin Society of Civil Engineering. Changchun: Jilin Society of Civil Engineering, 2014: 76–77. (in Chinese)]
- [15] 龚晓南. 土力学[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2002. [GONG X N. Soil mechanics [M]. Beijing: China Architecture and Building Press, 2002. (in Chinese)]
- [16] 王洪新. 水土压力统一计算理论的证明及水土共同作用下的压力计算[J]. 岩石力学与工程学报, 2012, 31 (2): 392–398. [WANG H X. Verification of unified calculation theory of water and earth pressures and calculation of pressure under interaction of water and earth[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2012, 31 (2): 392–398. (in Chinese)]
- [17] 李大鹏, 崔传安, 唐德高, 等. 基于充分浮力理论的有效应力原理公式推导[J]. 水文地质工程地质, 2012, 39 (1): 24–30. [LI D P, CUI C A, TANG D G, *et al.* Derivation of the formula of effective stress principle based on theory of adequate rising force [J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2012, 39 (1): 24–30. (in Chinese)]
- [18] WONG I H. Methods of resisting hydrostatic uplift in substructures[J]. Tunn Undergr Sp Technol, 2001, 16 (3): 77–86.
- [19] LADE P V, DE BOER R. The concept of effective stress for soil, concrete and rock[J]. Géotechnique, 1997, 47 (1): 61–78.
- [20] SINGH P N, WALLENDER W W. Effective Stress from Force Balance on Submerged Granular Particles [J]. International Journal of Geomechanics, 2007, 7 (3): 186–193.
- [21] CHARLEY R C, STEVENS E, SHETH N. Suggested test method for determination of degree of saturation of soil samples by B value measurement[J]. Geotech Test J, 1979, 2 (3): 158–162.
- [22] BRAJA M D. Advanced soil mechanics[M]. 3rd ed. New York: Taylor & Francis, 2009.

编辑:张明霞

(上接第 80 页)

- [20] 蔡月梅, 蔡五田, 刘金巍, 等. 河南省某大型水源 地岩溶水水化学及同位素特征[J]. 水文地质工程地质, 2018, 45(5): 41–47. [CAI Y M, CAI W T, LIU J W, *et al.* Chemical and isotopic characteristics of the karst groundwater in the wellfield in Henan Province [J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2018, 45 (5): 41–47. (in Chinese)]
- [21] XING M, LIU W. Using dual isotopes to identify sources and transformations of nitrogen in water catchments with different land uses, Loess Plateau of China [J]. Environmental Science & Pollution Research International, 2016, 23(1): 388.
- [22] CRAIG H. Isotopic Variations in Meteoric Waters [J]. Science, 1961, 133(3465): 1702–1703.
- [23] CAO Y, TANG C, SONG X, *et al.* Characteristics of nitrate in major rivers and aquifers of the Sanjiang Plain, China [J]. Journal of Environmental Monitoring, 2012, 14(10): 2624–2633.
- [24] GILLHAM R W, CHERRY J A. Field evidence of denitrification in shallow groundwater flow systems [J]. Water Pollut Res J Can, 1978, 13(1): 53–71.
- [25] 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.
- [26] 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 Y G. Denitrification in groundwater environment [J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Treatment, 2002, 3 (3): 27–31. (in Chinese)]
- [27] 贺国平, 刘培斌, 慕星, 等. 永定河冲洪积扇地下水中硝酸盐来源的同位素识别[J]. 水利学报, 2016, 47(4): 582–588. [HE G P, LIU P B, MU X, *et al.* Isotope identification of nitrate sources in groundwater of Yongding river alluvial diluvial Fan [J]. Journal of Hydraulic Engineering, 2016, 47 (4): 582–588. (in Chinese)]
- [28] PHILLIPS D L, NEWSOME S D, GREGG J W. Combining Sources in Stable Isotope Mixing Models: Alternative Methods[J]. Oecologia, 2005, 144(4): 520–527.

编辑:张若琳