

# 氮、氧同位素在地下水硝酸盐污染研究中的应用

周迅<sup>1,2)</sup> 姜月华<sup>2)</sup>

1) 中国地质科学院研究生部,北京 100083; 2) 南京地质矿产研究所,江苏南京 210016

**摘要** 硝酸盐是地下水中难以去除的稳定污染物之一,是地下水氮(N)污染的主要形式。不同氮来源的硝酸盐氮、氧(O)同位素组成不同,可利用N、O同位素并结合其他同位素技术示踪硝酸盐污染源,识别反硝化过程,对于有效控制污染源和评估地下水对硝酸盐污染的恢复自净能力有重要意义。本文介绍了N、O同位素技术在地下水硝酸盐污染源追踪和反硝化过程的识别方面的原理和应用以及目前发展状况。

**关键词** 地下水,同位素,硝酸盐,氮,氧

## Application of Nitrogen and Oxygen Isotopes to the Study of Groundwater Nitrate Contamination

ZHOU Xun<sup>1,2)</sup> JIANG Yuehua<sup>2)</sup>

1) Graduate Department of Chinese Academy of Geological Science, Beijing 100083; 2) Nanjing Institute of Geology and Mineral, CGS, Nanjing, Jiangsu 210016

**Abstract** Nitrate is one of the conservative contaminants which can't be removed easily in groundwater; moreover, it is the main form of nitrogen (N) contamination in groundwater. The nitrogen and oxygen (O) isotopes in nitrate from various sources have different compositions. Tracing the source of nitrate contamination and identifying denitrification with the technique of nitrogen, oxygen and other isotopes will be useful in the effective control of the contamination source and the estimation of the capability of groundwater in remediation of nitrate contamination. This paper deals with the theory, application and development of the technique of nitrogen and oxygen isotopes in tracing the source of nitrate contamination in groundwater.

**Key words** groundwater, isotope, nitrate, nitrogen, oxygen

工农业生产的迅速发展,使地下水硝酸盐氮( $\text{NO}_3^-$ -N)污染成为世界性的环境问题(Helmut, 2000)。城镇居民生活污水的排放、化肥和农药的大量施用、污染物的土地填埋、化石燃料的泄漏以及地质环境都有可能引起硝酸盐污染。饮用水中硝酸盐污染容易引起高铁血红蛋白症,并在人体内形成亚硝胺类物质,从而引发食管癌等(张光弟等, 1998; 罗玉芳, 2001; 蔡鹤生等, 2002); 河南省林县(现林州市)—安阳县是全国著名的食管癌高发区,其发病率和死亡率长期保持在1/1000以上(杨文

献, 1999),且与当地地下水中的高 $\text{NO}_3^-$ 浓度呈正相关关系(杨琰等, 2004)。国外研究结果显示,高浓度 $\text{NO}_3^-$ 还会使成人的胃癌发病率增加(O'Riordan et al., 2004)。因此世界卫生组织(WHO)规定饮水中 $\text{NO}_3^-$ 浓度不得超过50 mg/L。美国环境协会(UEPA)则规定饮用水中N浓度不得超过11.3 mg/L。

已有的研究表明:地下水中硝酸盐的主要来源为大气、降雨、工业废水和生活污水、土壤和含水层介质、含氮的化学物质、化肥、粪便及工业生产过程

本文由中国地质调查局资助项目(编号:0299203003, 200312300013)资助。

责任编辑:刘志强; 收稿日期:2006-02-09; 改回日期:2006-12-12。

第一作者简介:周迅,男,1978年生,硕士,水文地质环境地质专业; 通讯地址:210016,南京市中山东路534号; 电话:025-84897918, 84897917; E-mail: weapon341@163.com。

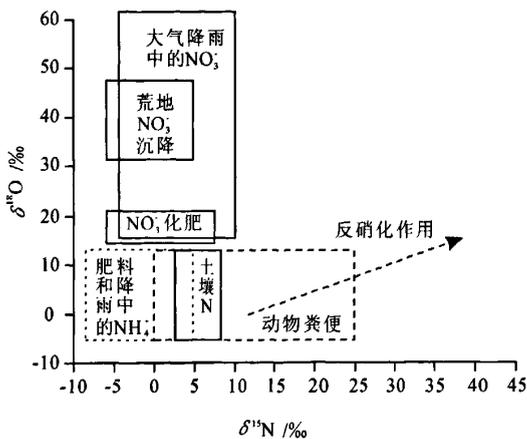


图1 不同来源的硝酸盐  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  典型值域  
(据朱琳等, 2003)

Fig. 1 Schematic diagram showing typical ranges of  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  values of nitrate from various sources (from Zhu et al., 2003)

中产生的含氮物质。其中,能够造成显著硝酸盐污染的是:酸雨、工业废水、生活污水、含氮肥料(化肥和农家肥)的使用和含氮化学物质的倾倒和泄漏。

传统的判断地下水  $\text{NO}_3^-$ -N 污染源的方法,是通过调查污染区的土地利用类型并结合地下水化学特征分析来阐明污染源。

农业区内存在的浅层地下水硝酸盐污染往往是含氮肥料的广泛使用造成的。研究表明:只有不到 50% 的氮肥可被植物吸收,其余绝大部分或滞留于土壤中,或被农田排水和地表径流排入地下及地表水体(李彦茹等, 1996),另有部分直接以挥发的形式返回大气。城镇则以生活污水和部分工业废水为主。但这种方法的局限性在于,所得结论为间接性的,因而结果比较粗糙。

理论上,不同 N 来源的硝酸盐具有不同的 N、O 同位素组成(图 1),因此可以利用硝酸盐中 N、O 同位素区分硝酸盐的不同来源并示踪氮的循环过程,以弥补传统方法的不足,从而提供一种直接识别污染源的手段。最早利用  $^{15}\text{N}$  进行硝酸盐污染研究的是 Kolh(1971),但由于没有充分考虑土壤的同位素组成空间变异性及化肥在土壤中的分馏效应以及不同氮肥同位素组成差异性和其他氮源如降雨等,所以存在较大的误差。Kreitler(1979)开展了更为详细的研究,考虑了不同土壤类型的氮同位素组成,而 Gornly(1979)则更进一步分析了不同污染源的氮同

位素组成及时间空间变化特征。Heaten(1979)在此基础上总结了 3 种主要污染源 N 同位素组成典型值域,大大提高了 N 同位素技术在实际应用中的可操作性。另外,由于不同氮来源的硝酸盐  $\delta^{15}\text{N}$  值存在重合,使得结果存在多解性,故而单纯利用氮同位素技术确定硝酸盐污染源还不够准确。此时,可利用 O 同位素来弥补 N 同位素技术的不足。最早进行硝酸盐中 O 同位素测定的是 Amberger(1987),此后 Wassenaar(1995),Revesz 等(1997),silva(2000)不断改进 O 同位素的测试技术,使其检测精度不断提高,应用范围进一步扩大,从而使氮、氧同位素技术在地下水污染方面特别是追踪污染源方面的应用更加广泛。

## 1 N 在地下水中的赋存状态

### 1.1 天然状态下浅层地下水中的 N

天然条件下,浅层地下水中赋存的氮(N)的形式,有硝态氮( $\text{NO}_3^-$ -N)、亚硝态氮( $\text{NO}_2^-$ -N)、铵态氮( $\text{NH}_4^+$ -N)、氨态氮( $\text{NH}_3$ -N)、气态氮( $\text{N}_2$ 和 $\text{N}_2\text{O}$ )和有机氮等,并随地下水中的地球化学条件变化而变化。通常情况下,天然浅层地下水多为中性,且不存在可以使硝态氮( $\text{NO}_3^-$ -N)、亚硝态氮( $\text{NO}_2^-$ -N)、铵态氮( $\text{NH}_4^+$ -N)和氨态氮( $\text{NH}_3$ -N)沉淀的阳离子和阴离子。当  $\text{Eh} \geq +200$  mv 时,硝态氮( $\text{NO}_3^-$ -N)是稳定的,而铵态氮( $\text{NH}_4^+$ -N)和氨态氮( $\text{NH}_3$ -N)则不稳定。在硝化反应的作用下,这些不稳定的物质最终将转化为硝态氮。因此,天然状态下硝态氮( $\text{NO}_3^-$ -N)是浅层地下水中溶解氮的主体。

### 1.2 污染状态下浅层地下水中的 N 的赋存形态

受污染的浅层地下水中,可以是高硝态氮,也可以是高氨氮。当非饱和带厚度较大,颗粒较粗和透气性较好,土壤水 Eh 在  $+250 \sim +500$  mV,土壤水含氧量达 10 mg/L 以上,且土壤含水量约为最大持水量的 1/2 至 1/3 时,最有利于硝化作用的进行,此时地下水中的溶解氮将主要以硝态氮为主。反之,当潜水面埋藏较浅,土壤潮湿,透气性差或非饱和带颗粒粗细相间,土壤水  $\text{Eh} < +250$  mV,土壤水含氧量小于 0.2 mg/L 时,最有利于反硝化作用的进行,此时地下水中硝态氮将被逐步还原(王东升, 1997)。

## 2 N 同位素的分馏原理

氮的两种同位素:  $^{14}\text{N}$  和  $^{15}\text{N}$  在空气中的丰度各

自为:99.633%和0.366%。因此常以相对于大气氮( $N_2$ )的千分偏差来表示含氮物质的N同位素组成:

$$\delta^{15}N = \left[ \frac{(^{15}N/^{14}N)_{\text{样品}}}{(^{15}N/^{14}N)_{N_2}} - 1 \right] \times 1000$$

平衡体系中,引起氮同位素分馏的,主要是氮的同位素交换反应。各种含氮物质富集N的能力由大到小的顺序是: $NO_3^-$ (液) >  $N_2^-$ (液) >  $NO_2$ (气) >  $N_2$ (溶解) >  $N_2$ (气) >  $NH_3$ (气) >  $NO$ (气),其分馏系数的变化范围为1.09900~1.00063;非平衡体系中,挥发作用(在20℃时, $\alpha_k = 1.0200\%$ )、硝化作用(在20℃时, $\beta = 1.0177\%$ )、反硝化作用(在30℃时, $\beta = 1.0190\%$ )以及离子交换作用和扩散作用都可以引起较大分馏(王东升,1997)。而矿化作用(在20℃时, $\alpha_k = 1.0060\%$ )、同化作用( $\alpha_k = 0.00025\% \sim 1.0082\%$ )和固氮作用( $\alpha_k = 1.00060\% \sim 1.00080\%$ ),其分馏系数都较小(王东升,1997)。

### 3 N同位素组成的指示意义

#### 3.1 不同N源的同位素组成

一般来讲,海洋溶解硝态氮的 $\delta^{15}N$ 为-6.5~18.8;天然土壤的 $\delta^{15}N$ 为-3~+8,平均为+5;垦植土壤和受生活污水污染的土壤的 $\delta^{15}N$ 为+4~+9;受粪肥污染的土壤的 $\delta^{15}N$ 为+10~+20,受化肥和工业污水污染的土壤的 $\delta^{15}N$ 为-4~+5。另外,原生氮肥的 $\delta^{15}N$ 接近0值,所以化肥和大气降水往往在 $\delta^{15}N$ 值方面存在重合。

#### 3.2 不同来源硝酸盐中N同位素组成特征

对于受粪肥污染者,往往呈现出 $\delta^{15}N$ 较高,且 $NO_3^-$ -N也较高的双高特征;而受化肥和工业污水污染者,则呈现 $\delta^{15}N$ 较低而 $NO_3^-$ -N较高的特征;受生活污水污染和垦植土污染则呈现 $\delta^{15}N$ 中等,且 $NO_3^-$ -N也中等的特征。特别的,受反硝化作用的影响,将成现出高 $\delta^{15}N$ 而低 $NO_3^-$ -N的特征。将分别详述如后。

### 4 O同位素组成的指示意义

目前已知的地下水 $NO_3^-$ 中 $\delta^{18}O$ 值只来源于两个方面:

#### 4.1 大气源 $NO_3^-$

大气沉降中 $NO_3^-$ 的 $\delta^{18}O$ 值为(+43.6±14.6)‰;大气降水中 $NO_3^-$ 的 $\delta^{18}O$ 值变化范约为+

20‰~+70‰(Kendall et al.,1999);来自大气中的N、O经人工合成形成的含 $NO_3^-$ 化肥的 $\delta^{18}O$ 值为+18‰~+22‰。

#### 4.2 土壤源 $NO_3^-$

土壤源 $NO_3^-$ 来源于 $NH_4^+$ 的微生物硝化作用。实验证明:由微生物硝化作用形成的 $NO_3^-$ ,其中的两个氧来自水分子,第三个氧来自大气中的 $O_2$ 。理论上,由于土壤水的 $\delta^{18}O$ 通常为负,因此,经过硝化作用产生的硝酸根,其 $\delta^{18}O$ 值一般较大气源低,大致范围在-10‰~+10‰(Kendall et al.,1998)。然而野外实测的 $NO_3^-$ 的 $\delta^{18}O$ 值,明显地大于实际工作中测试值,且往往超出这一范围较多,其原因目前尚没有统一的解释。如Amberger(1987)认为是硝化时的蒸发作用导致,即蒸发作用导致水体中富集 $^{18}O$ ,如同为地下水,蒸发作用较强的潜水井水,其 $\delta^{18}O$ 明显高于蒸发作用较弱的自流井(张为民,2004);Wassenaar(1995)则认为是少量的反硝化作用导致;Kendall(1999)认为不同的硝化途径中产生的不同中间产物,由此产生同位素分馏现象而导致这一结果。

### 5 N、O同位素技术在地下水硝酸盐污染中的应用

#### 5.1 识别污染源

(1)利用N同位素识别氮源:天然条件下浅层地下水硝态氮( $NO_3^-$ -N)浓度(mg/L)和 $\delta^{15}N$ 值分别为4.4和≤+5,常以此天然背景值判识浅层地下水是否受到氮污染(王东升,1997)。张翠云等(2004)利用氮同位素研究了介于113°38'~114°00'E,38°25'~38°44'N之间,包括石家庄市、郊区以及鹿泉市正定县部分地区,面积约1090 km<sup>2</sup>的地区地下水 $NO_3^-$ 污染源情况,认为该地区地下水硝酸盐污染主要来自动物粪便和污水( $\delta^{15}N > +8\%$ )。研究区西北部地下水 $NO_3^-$ 浓度较低,而 $\delta^{15}N$ 较高,指示其来源主要为土壤矿化的有机氮;西部和北部出现 $NO_3^-$ 浓度异常高的点污染,样品的 $NO_3^-$ - $^{15}N$ 值相对较低(+4‰~+6‰),指示地下水中 $NO_3^-$ 来自化肥厂排放的、快速入渗的污水。Rivers等通过测定研究区7种潜在补给源的 $NO_3^-$ 浓度及其 $\delta^{15}N$ 值识别英国诺丁安市(Nottingham)砂岩含水层氮污染源,确定出大部分深层水中 $NO_3^-$ 来自土壤有机氮矿化(Rivers et al.,1996)。

一个值得注意的问题是:并不是所有化肥导致

的污染,其硝酸盐  $\delta^{15}\text{N}$  值都较低。氮肥造成的高浓度  $\text{NH}_4^+$  在液相中的强烈挥发,导致较大的动力分馏现象,使液相中残留的  $\text{NH}_4^+$  富集  $^{15}\text{N}$ ,最终被硝化成富  $^{15}\text{N}$  的  $\text{NO}_3^-$ 。例如:张翠云等在调查石家庄市地下水硝酸盐污染时,发现化肥厂地区的地表含氮污水  $\delta^{15}\text{N}$  值非常高(张翠云等,2004)。这种工业来源的含氮污水,如果经过较长时间挥发再渗入地下,有可能造成与粪肥相当的  $\delta^{15}\text{N}$ 。从而扰乱分析结果。

(2) 利用 O 同位素识别硝酸盐源:大气中形成的  $\text{NO}_3^-$  与土壤中形成的  $\text{NO}_3^-$  具有显著的氧同位素组成差异,因此,利用  $\text{NO}_3^-$  中氧同位素有可能区别地下水中  $\text{NO}_3^-$  是来自人工合成的含  $\text{NO}_3^-$  化肥还是来自土壤有机氮硝化形成的  $\text{NO}_3^-$ ,也有可能区别地下水中  $\text{NO}_3^-$  是来自大气沉降  $\text{NO}_3^-$  还是来自土壤环境中的  $\text{NH}_4^+$  硝化形成的  $\text{NO}_3^-$ 。例如:对于来自地面粪肥(厩肥)和生活污水的污染,同时分析  $\text{NO}_3^-$  的  $\delta^{15}\text{N}$  和  $\delta^{18}\text{O}$  值,有可能分辨出二者区别。因为厩肥堆放在地表因蒸发作用导致  $\delta^{18}\text{O}$  偏高,从而使硝化形成的  $\text{NO}_3^-$  则比下水道未受蒸发的水中形成的  $\text{NO}_3^-$  具有更高的  $\delta^{18}\text{O}$  值(Aravena et al., 1993)。

## 5.2 识别反硝化过程

反硝化过程是氮循环的一个重要过程,也是地下水  $\text{NO}_3^-$  浓度降低的主要过程,是污水脱氮的机制。因此,利用氮同位素技术识别地下水中的反硝化过程,有利于了解地下水对硝酸盐污染的恢复自净能力,对于研究地下水硝酸盐污染有重要意义。另外,由于反硝化作用会导致氮同位素分馏,致使不同氮源的硝酸盐同位素组成值域发生重合,所以,辨识反硝化过程也可以排除同位素分馏导致的 N 源识别干扰。反硝化作用的机理是:微生物利用硝酸盐作为电子受体,氧化有机碳。从而发生反硝化作用,使硝酸盐脱氮。该反应对  $^{15}\text{NO}_3^-$  和  $^{14}\text{NO}_3^-$  显出差异,  $^{14}\text{NO}_3^-$  倾向于成为电子受体,因此剩余硝酸盐富集  $^{15}\text{N}$ 。这也就是利用氮同位素技术识别硝化作用的最基本机理。N 循环过程中反硝化作用是改变地下水中硝酸盐浓度的主要生化过程,满足 Rayleigh 方程:

$$\delta R = \delta R_0 + \varepsilon \ln \frac{c}{c_0}$$

$\delta R$ —— $t$  时刻剩余硝酸盐的  $\delta^{15}\text{N}$  值

$\delta R_0$ ——初始时刻硝酸盐的  $\delta^{15}\text{N}$  值

$\varepsilon$ ——富集系数

$c$ —— $t$  时刻剩余硝酸盐的浓度

$c_0$ ——初始时刻硝酸盐的浓度

一般情况下,地下水中  $\text{N}_2$  有两种起源:大气溶解和硝酸盐的反硝化。所以,Borhike 等据此提出根据地下水中  $\text{N}_2$  的  $\delta^{15}\text{N}$  值,计算出反硝化作用产生的  $\delta^{15}\text{N}$  值,从而确定反硝化作用的发生程度及硝酸盐的初始 N 同位素组成(Boehlke, 1996)。而 Wilson 等则提出可以利用地下水中  $\text{N}_2/\text{Ar}$  的比值对比大气比值,来确定是否发生反硝化作用(Wilson, 1994)。Mariotti 等(1977)提出分析硝酸盐的  $\delta^{15}\text{N}$  值比分析  $\text{N}_2$  的  $\delta^{15}\text{N}$  值更适合研究反硝化过程,主要原因是  $\text{N}_2$  的收集和保存比较困难,并且很难确定  $\text{N}_2$  产生的分馏系数以及与反应物之间是否存在 Rayleigh 关系。

实验表明:反硝化作用引起的氮氧同位素之比接近 2:1(Aravena et al., 1998),因此,反硝化作用在  $\delta^{15}\text{N}$  和  $\delta^{18}\text{O}$  图上具有明显的同位素组成分布特征(如图 1 箭头所示)。利用此机理,可以与 N 同位素技术识别反硝化作用的结果进行相互印证。

## 6 N、O 同位素测试技术

地下水中硝酸盐氮氧同位素组成的测试方法由样品制备和质谱测定两部分组成。氮同位素质谱测定要求以氮气作为工作气体,氧同位素质谱测定要求以二氧化碳作为工作气体(杨琰等,2005)。

### 6.1 N 同位素测试技术

传统的 N 同位素测定方法为:K-R 化学湿法、真空热解法、真空球磨法、还原热解法等。Kendall 和 Grim(Kendall et al., 1990)使用  $\text{KNO}_3$  制备氮气;而 Silva(2000)等则改为使用  $\text{AgNO}_3$  制备氮气。除此之外,还有负热电离质谱法(NTIMS)、正热电离质谱法、EOS(发散光谱法)可以测定硝酸盐中的  $\delta^{15}\text{N}$  值(尹德忠等,2000),毛绪美等(2005)使用细菌反硝化法将水中硝酸盐转化为  $\text{N}_2\text{O}$  气体,直接将  $\text{N}_2\text{O}$  气体送入气体质谱计测定氮同位素组成。

### 6.2 O 同位素测试技术

由于工作气体为  $\text{CO}_2$ ,所以在  $\text{NO}_3^-$  中 O 转化为  $\text{CO}_2$  时涉及到 C 源的添加和 O 的转化率问题。Amberger 等(1987)以  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  作为 C 源,  $\text{KON}_3$  作为 O 源制备  $\text{CO}_2$ ;精确度(实验结果重现率)为  $\pm 0.5\%$ 。而 Wassenaar(1995)使用  $\text{AgCN}$  来代替  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  作为 C 源,以避免 Hg 作为一种有毒物质在燃烧时释放的 Hg 进入了高度真空的制样系统中。

另外,  $\text{NO}_3^-$  中 O 转化为  $\text{CO}_2$  为非定量转化, 转化量不到 60% ~ 80%; 利用  $\text{AgCN}$  产生的  $\text{CO}_2$  转化量提高到 90% ~ 100%, 精确度也提高到  $\pm 0.3\%$  (Wassenaar et al., 1995)。另一种常用的碳源是石墨。除了碳源和 O 转化率问题, 另一个值得注意的是,  $\text{KNO}_3$  与不同碳源反应后产生的不同含 O 产物, 如和石墨反应的产物  $\text{K}_2\text{CO}_3$  及  $\text{CO}_2$  之间将产生恒定的 O 同位素分馏现象。Revesz 等 (1997) 分析了  $\text{KON}_3$  与石墨,  $\text{KON}_3$  与  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  反应的产物中 O 的分馏系数, 作为对测定结果的校正, 使测定结果的精确度达到了  $\pm 0.2\%$  (Revesz et al., 1997)。而 Brauer 等 (2000) 改用盐酸胍代替  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  和  $\text{AgCN}$  为 C 源, 将  $\text{KNO}_3$  转化为  $\text{CO}_2$ 。使  $\text{CO}_2$  转化量达 95% ~ 100%, 精确度  $\pm 0.2\%$ 。随着测试方法, 测试仪器的进步, 测试精度仍有可能进一步提高。

影响 O 同位素测试精度的因素还有地下水存在的其他含 O 成分, 如  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  等, 因此, 在进行  $\text{NO}_3^-$  中  $\delta^{18}\text{O}$  测定之前, 还要对这些含 O 成分进行检测, 以排除干扰 (Aravena et al., 1998)。

### 6.3 取样技术对测试精度的影响

除了以上测试技术的差异对 N、O 同位素的分析结果有较大影响外, 取样过程 (主要指硝酸盐的采集方法) 同样对分析结果有不可忽略的影响。传统的取样方法存在较多缺点, 对于低浓度  $\text{NO}_3^-$  难以处理。Silva 等 (2000) 提出了阴离子树脂交换柱采集水样中的溶解性  $\text{NO}_3^-$  的方法。该方法用 HCl 萃取阴离子树脂交换柱上的  $\text{NO}_3^-$ , 然后将溶解性  $\text{NO}_3^-$  转化为固态  $\text{AgNO}_3$ , 再将  $\text{AgNO}_3$  与石墨在密封管中在  $850^\circ\text{C}$  下燃烧产生  $\text{CO}_2$  用于  $\delta^{18}\text{O}$  分析。整个过程分析的精确度为  $\pm 0.5\%$ 。该方法也适合于  $\delta^{15}\text{N}$  分析, 特定条件下, 离子交换柱对硝酸盐可以完全吸附和解吸, 其精确度可达  $\pm 0.05\%$  (杨琰等, 2005)。另外, 细菌反硝化法在大水样量时, 会由于  $\text{N}_2\text{O}$  本底值的存在而导致测定结果偏大, 且在  $\text{N}_2\text{O}$  提纯过程中必须完全去除  $\text{CO}_2$ , 否则质谱仪不能分辨这两种分子量相同的分子, 而导致测定结果偏小 (毛绪美等, 2005)。

因为实验室分析往往要求地下水硝态氮不低于  $2\text{ mg/L}$  (Helmut, 2000), 故对于低  $\text{NO}_3^-$  浓度的地下水, 取水体积较大, 运输和保存过程中比较难以保证氮的各种化合物的稳定性。因此, 发展出了在野外就地浓缩地下水中  $\text{NO}_3^-$  离子的阴离子树脂吸附采样技术, 避免了野外大体积采水工作。但在阴离子

交换柱法时, 需进一步研究如何消除高浓度的阴离子干扰阴离子交换柱对  $\text{NO}_3^-$  的吸附, 因为这种吸附会导致 N、O 同位素分馏 (张翠云等, 2003)。

## 7 N、O 同位素技术的发展方向。

### 7.1 多同位素技术

除同时使用 N、O 同位素外, 联合使用其他同位素, 并结合水化学分析, 将更加有助于测试结果的解释。如: 使用 N、硼 (B) 同位素技术, Komor (1997) 是最早使用 B 同位素作为  $\text{NO}_3^-$  共迁移物的示踪剂, 他和 Widory (1994) 还报道了农业来源的硝酸盐源 (例如: 人畜粪便) 的同位素组成的输入特征, 并结合使用 N、B 同位素, 用以区分地下水、地表水中不同  $\text{NO}_3^-$  源的区别。其优点在于 B 同位素作为  $\text{NO}_3^-$  的共迁移物, 不受反硝化作用的影响, 只在粘土矿物的吸附过程中才可能发生分馏现象 (Widory et al., 2005)。Widory 等使用 N、B 同位素技术, 调查了法国三处不同水文地质条件下的地下水  $\text{NO}_3^-$  来源 (Arguenon, Brittany 地区的断层基岩中的地下水; Pia, Pyrenees 地区冲积地层中的深层地下水; Ile du chambon, Allier 地区冲积地层以下的地下水)。

### 7.2 反硝化作用的识别研究

由于地下水中硝酸盐的反硝化作用, 将导致 N 同位素分馏, 所以, 识别反硝化作用将有助于排除其对污染源的辨别干扰。一般对于硝化作用是否发生, 除前述的几种同位素技术外, 还应结合其他分析方法, 如: 对硝酸盐浓度的测定, 考察其与  $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$  之间的相关关系; 判断地下水中是否存在满足反硝化作用发生的条件, 包括对氧化还原条件、酸碱性、微生物分析产物、副产物的检测等。除此之外, 反硝化过程的途径也需要更深入的研究, 以便确定不同硝化途径中不同中间产物同位素的组成情况。另外, 进一步研究 O 同位素的分馏情况, 将有助于直接使用同位素技术识别反硝化作用。

### 7.3 分析确定不同硝酸盐来源的污染贡献比

理论上, 在已知硝酸盐同位素组成的基础上, 根据反硝化作用过程中  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta^{15}\text{N}$  之间存在的线性比例关系 (2.1: 1), 能够定量确定多硝酸盐污染中各个源的贡献比 (朱琳等, 2003), 这方面研究有待进一步开展。目前, 如前所述的 N、B 同位素技术, 除了可以区分不同硝酸盐源以外, 还可以半定量的确定不同硝酸盐源的污染贡献比 (Widory et al., 2005)。

## 参考文献

- 蔡鹤生, 刘存富, 周爱国, 等. 2002. 饮用水  $\text{NO}_3^-$  污染与食管癌发病率及死亡率相关性探讨——以河南省林州安阳地区为例. 地质科技情报, 21(2): 91~94.
- 李彦茹, 刘玉兰. 1996. 东陵区地下水中三氮污染及原因分析. 环境保护科学, 021(001): 17~22.
- 罗玉芳. 2001. 污染水及对污染致病问题的研究. 地下水, 23(3): 121.
- 毛绪美, 罗泽娇, 李永勇, 等. 2005. 地下水硝酸盐氮同位素分析新方法——细菌反硝化法. 地球学报, 26(增刊): 44~47.
- 王东升. 1997. 氮同位素比( $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ )在地下水氮污染研究中的应用基础. 地球学报, 18(2): 220~223.
- 杨文献. 1999. 林州食管癌高发现场的防止战略与对策研究. 中国肿瘤, 8(9): 390~391.
- 杨琰, 蔡鹤生, 刘存富, 等. 2004.  $\text{NO}_3^-$  中  $^{15}\text{N}$  和  $^{18}\text{O}$  同位素新技术在岩溶地区地下水氮污染研究中的应用. 中国岩溶, 23(3): 206~212.
- 杨琰, 蔡鹤生, 刘存富, 等. 2005. 地下水中  $\text{NO}_3^-$  的  $^{15}\text{N}$  和  $^{18}\text{O}$  同位素测试新技术——密封石英管燃烧法. 水文地质工程地质, 32(2): 20~24.
- 尹德忠, 肖应凯. 2000. 硝酸盐中氮和氧同位素的正热电离质谱法测定. 质谱学报, 21(3): 157~158.
- 张翠云, 张胜, 李政红, 等. 2004. 利用氮同位素技术识别石家庄市地下水硝酸盐污染源. 地球科学进展, 19(2): 183~190.
- 张翠云, 钟佐, 沈照理. 2003. 地下水硝酸盐中氧同位素研究进展. 地学前缘, 10(2): 287~291.
- 张光弟, 张绮玲, 葛晓立, 等. 1998. 河北省南部食管癌与地质生态环境. 中国地质, (2): 36~41.
- 张为民, 余修日, 李金轩. 2004. 同位素方法在局部排泄源水文地质属性研究中的应用. 地球学报, 25(3): 363~367.
- 朱琳, 苏小四. 2003. 地下水硝酸盐中氮、氧同位素研究现状及展望. 世界地质, 22(4): 396~403.
- for the  $\text{NO}_3^-$  contamination of drinking water and for the rate of the disease and death of esophagus cancer of Linzhou and Anyang in Henan province. Geological Science and Technology Information, 21(1): 91~94.
- Gornly J R, Spalding R F. 1979. Source sand concentrations of nitrate nitrogen in groundwater of the Central Plate Region, Nebraska. Ground Water, 17(3): 291~301.
- Helmut K. 2000. Groundwater Updates. Best-set Typesetter Ltd, Hong Kong: 3~8
- Kendall C, Aravena R. 1999. Nitrate isotopes in groundwater systems. Peterg C Aand Rew L H. Environmental Traces in Subsurface Hydrology. Kluwer Academic Publishers, 261~297.
- Kendall C, Silva S R, Stober Q J. 1998. Mapping spatial variability unmarsh redox conditions in the Florida everglade using biomass stable isotopic compositions. EOS Transactions, American Geophysical Union, 79: 88.
- Kendall C, Grim E. 1990. Combustion tube method for measurement of nitrogen isotope ratios using calciumoxide for total removal of carbon dioxide and water. Analytical Chemistry (Washington, D C), 62(5): 526~529.
- Komor S C. 1997. Boron contents and isotopic compositions of hog manure, selected fertilizers, an water in Minnesota. Journal of Environmental Quality, 26(5): 1212~1222.
- Kreitler C W. 1979. Nitrogen isotope ratio studies of soil sand ground water nitrate from alluvial fan aquifers in Texas. Journal of Hydrology, 42(1-2): 147~170.
- Li Yanru, Liu yulan. 1996. Ammonia, nitrite, and nitrate pollution of groundwater and the analysis of the cause in Dongling area. Science of environment protection, 021(001): 17~22.
- Luo Yufang. 2001. The study of polluted water and the diseases due to polluted water. Groundwater, 23(3): 121.
- Mariotti A, Landreau A, Simon B. 1988.  $^{15}\text{N}$  isotope biogeochemistry and natural denitrification process in groundwater; application to the chalk aquifer of northern France Geochem Cosmochem Acta, 52: 1869~1878.
- Mao Xumei, Luo Zejiao, Li Yongyong, et al. 2005. Bacterial denitrification: A new method for nitrogen analysis of nitrate in groundwater. Acta Geoscientia Sinica, 26(supplement): 4~47
- O'Riordan T, Bentham G. 2004. The politics of nitrate in the UK. In: But T P, Heath waite A L, Trudgill S T (eds). Nitrate - Processes, Pattersand Management. New York: Wiley, 406~416.
- Revez K, Bohlke J K, Yoshinary T. 1997. Determination of  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  in nitrate. Analytical Chemistry, 69(21): 4375~4380.
- Rivers C N, Barrett M H, Hiscock K M, et al. 1996. Use of nitrogen isotopes to identify nitrogen contamination of the Sherwood sandstone aquifer beneath the city of Nottingham, United Kingdom. Hydrogeology Journal, 4(1): 90~102.
- Silva S R, Wilkson D H, Kendall C, et al. 2000. A new method for collection of nitrate from freshwater and the analysis of nitrogen and oxygen isotope ratios. Journal of Hydrology, 228(1-2): 22~36.
- Wang Dongshen. 1997. Basis of the use of nitrogen isotopes to identify nitrogen contamination of groundwater. Acta Geoscientia Sinica, 18

## References

- Amberger A, Schmidt H L. 1987. Natürliche Isotopengehalte von Nitrat als Indikatoren für dessen Herkunft. Geochimica et Cosmochimica Acta, 51(10): 2699~2705.
- Aravena R, Evans M L, Cherry J A. 1993. Stable isotopes of oxygen and nitrogen in source identification of nitrate from septic systems. Ground Water, 31(2): 180~186.
- Aravena R, Robertson W D. 1998. Use of multiple isotope tracers to evaluate denitrification in groundwater; case study of nitrate from a large-flux septic system plume. Ground Water, 36(6): 975~982.
- Boehlke J K, Denver J M. 1996. Combined use of ground water dating, chemical, and isotopic analyses to resolve the history and fate of nitrate contamination in two agricultural water sheds, Atlantic Coastal Plain, Maryland. Water Resource Research, 31(9): 2319~2339.
- Brauer K, Strauch G. 2000. An alternative procedure for the  $^{18}\text{O}$  measurement of nitrate oxygen. Chemical Geology, 168(3-4): 283~290.
- Cai Hesheng, Liu Cunfu, Zhou Aiguo et al. 2002. Study of correlation

- (2): 220 ~ 223.
- Wassenaar L. 1995. Evaluation of the origin and fate of nitrate in the Abbotsford aquifer using the isotopes of  $^{15}\text{N}$  and  $^{18}\text{O}$  in  $\text{NO}_3^-$ . *Applied Geochemistry*, 10(4): 391 ~ 405.
- Wilson G B, Andrews J N, Bath A H, 1994. The nitrogen isotope composition of groundwater nitrates from the eastern England. *Journal of Hydrology*, 157(1-4): 35 ~ 46.
- Yang Wenxian. 1999. Study of strategy and tactics for prevent of esophageal cancer in Linzhou. *Tumour in China*, 8(9): 390 ~ 391.
- Yang Yan, Cai Hesheng, Liu Cunfu, et al. 2004. The application of isotopes  $^{15}\text{N}$  and  $^{18}\text{O}$  in  $\text{NO}_3^-$  technique in the in the study of nitrogen contamination to groundwater in Karst area. *Carsologica Sinica*, 23(3): 206 ~ 212.
- Yang Yan, Cai Hesheng, Liu Cunfu, et al. 2005. A new analytical technique for detecting isotopes  $^{15}\text{N}$  and  $^{18}\text{O}$  in  $\text{NO}_3^-$  of groundwater. *Sealed Combustion Quartz Tube Method*, 32(2): 20 ~ 24.
- Yin Dezhong, Xiao Yingkai. 2000. A Preliminary Investigation on Isotopic Determination of N and O in Nitrate by Positive Thermal Ionization Mass Spectrometry. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 21(3): 157 ~ 158.
- Zhang Cuiyun, Zhang Sheng, Li Zhenghong. 2004. Using nitrogen isotope techniques to identify the source fo the nitrate contamination to the groundwater beneath Shijiazhuang City. *Advance in Earth Science*, 19(2): 183 ~ 190.
- Zhang Cuiyun, Zhong Zuoxin, Shen Zhaoli. 2003. The progress in the study of oxygen isotope in groundwater nitrate. *Earth Science Frontier*, 10(2): 287 ~ 291.
- Zhang Guangdi, Zhang Qiling, Ge Xiaoli, et al. 1998. Esophageal cancer of southern Hebei Province and geologic ecological environment. *Chinese Geology*, (2): 36 ~ 41.
- Zhang Weimin, Yu Xiuri, Li Jinxuan. 2004. Applicaion of Isotope Methods to Studying Hydrogeology Attributes of Partrial Discharge Sources; A Case Study of Dingshan Area, Northern Junggar Basin, Xinjiang. *Acta Geoscientia Sinica*, 25(3): 363 ~ 367.
- Zhu lin, Su Xiaosi. 2003. Research statues of nitrogen and oxygen isotopes of nitrate in groundwater. *Global Geology*, 22(4): 396 ~ 403.



## 《中国境内可能存在一条新的高压/超高压(?)变质带—青藏高原拉萨地体中发现榴辉岩带》主要进展

在西藏拉萨地体中新发现一条榴辉岩带,矿物中保留柯石英假象,认为是中国境内新的高压/超高压变质带。Nd、Sr 同位素组成特征表明,榴辉岩的原岩来源于亏损地幔;锆石的 SHRIMP U - Pb 年龄、Sm - Nd 和 Rb - Sr 的同位素等时线年龄指示时代为晚石炭纪 - 早二叠纪。由此从拉萨地块中新厘定出 C - P 的古缝合带,代表北冈底斯古特提斯洋盆的残留。榴辉岩和高压/超高压变质作用是解开大陆深俯冲形成造山带和高原的钥匙。该项目是地质调查项目,由中国地质科学院地质研究所杨经绥研究员项目组负责。