

doi: 10.3969/j.issn.1007-3701.2015.04.011

利用¹⁵N和¹⁸O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

何军^{1,2}, 谭婷^{2,4}, 祁志冲⁵, 郝义国⁴, 马腾^{2,3*}
HE Jun^{1,2}, TAN Ting^{2,4}, QI Zhi-Chong⁵, HAO Yi-Guo⁴, MA Teng^{2,3*}

(1. 中国地质调查局武汉地质调查中心, 武汉 430205; 2. 中国地质大学(武汉)环境学院, 武汉 430074;

3. 中国地质大学生物地质与环境地质国家重点实验室, 武汉 430074; 4. 武汉地质资源环境工业技术研究院有限公司, 武汉 430000;

5. 南开大学环境科学与工程学院, 天津 300071)

(1. Wuhan Center of China Geological Survey, Wuhan 430205, China; 2. School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China; 3. State key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, Wuhan 430074, China;

4. Wuhan Industrial Technology Research Institute of Geo-Resources and Environment CO. LTD, Wuhan 430000, China;

5. College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China)

摘要:硝酸盐污染是博茨瓦纳地下水最严重的问题之一, 严重影响了饮水安全。以博茨瓦纳东南部的拉莫茨瓦地区为例, 采用水化学和同位素技术, 对拉莫茨瓦地区 12 个地下水样品和 2 个地表水样品中的氨氮、硝酸盐和亚硝酸盐的含量和分布特征以及¹⁵N和¹⁸O同位素进行了分析, 研究拉莫茨瓦地下水中的硝酸盐的来源和形成机理。结果表明拉莫茨瓦地下水以HCO₃-Mg型为主, 硝酸盐含量较高的地下水主要来自于拉莫茨瓦白云岩含水层内, 南部地下水中NO₃浓度小于北部地区。研究区的地下水主要来源与大气降水, 北部地区蒸发作用较强。拉莫茨瓦村子地下水中的硝酸盐主要来源于粪便污染, 受硝化与反硝化作用和蒸发作用的影响, 墓地也对地下水中硝酸盐也存在一定影响。

关键词:博茨瓦纳; 拉莫茨瓦; 氮氧同位素; 硝酸盐

中图分类号: P548

文献标识码: A

文章编号: 1007-3701(2015)04-421-07

He J, Tan T, Qi Z C, Hao Y G and Ma T. Study on contamination sources of the nitrate in groundwater by nitrogen and oxygen isotopes in Ramotswa, Botswana. *Geology and Mineral Resources of South China*, 2015, 31(4):421-427.

Abstract: Nitrate pollution is one of the most serious groundwater problems in Botswana, which is seriously affected the safety of drinking water. This study takes Ramotswa in southeastern Botswana as example, characteristics concentration and distribution of ammonia nitrogen, nitrate and nitrite, the source and mechanism of the nitrate in groundwater were studied on the basis of water chemical and isotopic geochemical. Water analysis of 14 groundwater and 2 surface water samples shows that the main water chemical type is HCO₃-Mg, most samples with high concentration are from dolomite aquifer in Ramotswa region, and nitrate in upstream is less than downstream and northern area. The groundwater in study area is mainly from the precipitation. Evaporation in the

收稿日期: 2015-10-20; 修回日期: 2015-11-18.

基金项目: 教育部对发展中国家科学技术援助项目博茨瓦纳地下水资源开发与保护(2008041012)资助.

第一作者: 何军(1984—), 男, 工程师, 研究方向为环境地质与水文地球化学.

* 通讯作者: 马腾(1972—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事地下水污染与防治、地下水与环境变化等方面的教学、科研工作, E-mail: mateng@cug.edu.cn.

northern part is relatively intense. Isotope of ^{15}N and ^{18}O in nitrate indicates that the main source of nitrate in groundwater in Ramotswa village is feces, influence by nitrification, denitrification and evaporation. Graveyard is another important source of the nitrate in groundwater.

Key words: Botswana; Ramotswa; nitrogen and oxygen isotope; Nitrate

1 引言

干旱半干旱地区的饮用水极其重要但又非常稀少。在撒哈拉沙漠以南的非洲地区,约有3亿人无法获得安全饮用水,其中大约80%的生活在农村^[1]。硝酸盐被作为环境地质研究中地下水质量的重要指示剂之一^[2],硝酸盐污染是博茨瓦纳地下水最严重的问题之一。拉莫茨瓦位于博茨瓦纳东南部,是博茨瓦纳硝酸盐敏感区。拉莫茨瓦井群由于细菌污染及硝酸盐超标,目前已停止使用。博茨瓦纳地质局于2001年在拉莫茨瓦进行了环境地质调查,结果显示地下水污染最严重的问题仍然是高浓度硝酸盐,而且最高达到442 mg/l。地下水中硝酸盐污染的来源较多,早期学者主要通过氮循环以及氮同位

素技术识别氮源^[3-6],认为博茨瓦纳东部地下水硝酸盐污染主要来源于坑厕和化粪池以及牲畜污染。但不同污染源的 NO_3^- 初始 $\delta^{15}\text{N}$ 值存在交迭现象,以及诸如反硝化作用等地球化学作用引起同位素分馏,利用单一的 $\delta^{15}\text{N}$ 难以区分^[7]。为此,将 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 相结合能有效地确定污染来源^[8]。本研究以拉莫茨瓦为研究区,拟应用硝酸盐中 ^{15}N 和 ^{18}O 同位素方法识别硝酸盐污染源,为拉莫茨瓦地下水硝酸盐污染的控制以及防治提供重要的理论依据。

2 研究区概况

拉莫茨瓦位于博茨瓦纳东南部面积最小,但人口最密集的行政区,东南行政区(图1),行政面积

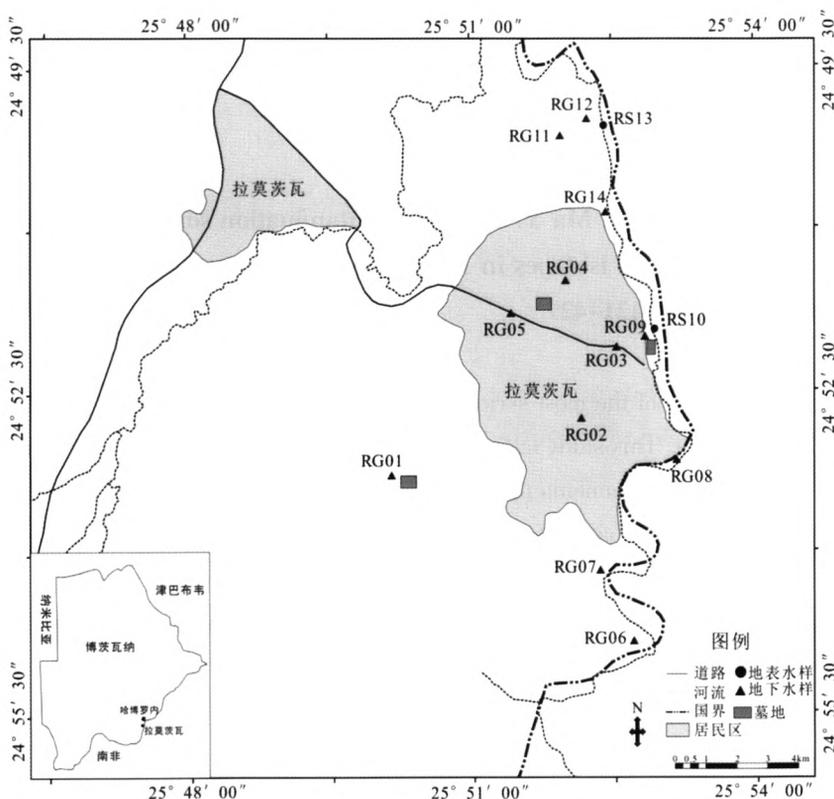


图1 采样点位置示意图

Fig. 1 Location of the samples

1780 km²。首都哈博罗内位于其东北部,与拉莫茨瓦的直线距离为 25.3 km,东与南非接壤。研究区属于硬质草地,多丘陵,为干旱半干旱气候区,降雨呈季节性,通常都很短暂且强度大。降雨是拉莫茨瓦水资源最主要的补给源。

研究区地下水类型主要有岩溶水和基岩裂隙水两种。岩溶水主要分布于拉莫茨瓦东北部,覆盖大部分村子,基岩裂隙水分布于研究区南部,两种含水层通过北南向的断裂建立水力联系。拉莫茨瓦白云岩含水层主要由两个不同的喀斯特区组成,一个较浅,一个较深^[9]。上层喀斯特区厚度在 20~50 m 之间变化,主要通过河水和雨水渗透获得补给。深部喀斯特区厚度也在 20~50 m 之间,主要通过边界南部的南非获得补给。Lephala 层主要由燧石和砾岩组成,与拉莫茨瓦含水层类似具有上下两个含水层,上层裂隙带厚度在 30~40 m 之间,下层厚度约 30 m 左右^[6,10],中间为裂隙发育较弱的相对隔水层。拉莫茨瓦总体地下水流为北北西向。

3 样品采集及实验方法

采样按地表水和地下水进行分类,时间为 2010 年 1 月。地表水样品分别于边界河 Ngotwane 的上游和下游,各采集一份样品;地下水样品主要根据地下水的流向,分别于居民区上游、中游和下游分别采集 12 组水样,其中居民区进行加密采样,

另外对于墓地附近区域也进行了控制。

采集的水样于现场用 0.45 μm 微孔滤膜对水样进行抽滤以去除水中的各种悬浮物,分别装入一个 100 ml 和两个 50 ml 的聚乙烯瓶中。100 ml 的用于氢氧同位素分析,不添加任何试剂,在一个 50 ml 的瓶中加入浓硝酸酸化至 pH 小于 2 用于微量金属元素和常规阳离子分析,另一瓶不加任何试剂用于阴离子分析。另取 1 瓶 500 ml 原样于采样当天进行室内碱度滴定。

^{15}N 及 ^{18}O 样品现场采用 Silvae 的方法进行前处理^[11],现场用阴离子交换柱吸附,在测定样品前用 HCl 进行 NO_3^- 洗脱,慢慢加入 Ag_2O 至洗脱液中进行直接中和,然后过滤,将 AgNO_3 滤液转移到烧杯中,然后进行冻结干燥保存。

现场测定的水化学指标:pH、电导率用美国 Hach 便携式测定仪测定,碱度在采样当天用滴定法测定。水样的 Li, Na, K, Ca, Mg 等常规阳离子分析用 Metrohm761 Compact IC 进行测定,常规阴离子分析用 Thermo Finnigen Element 2 ICP-MS 完成,均在博茨瓦纳大学自然科学院实验室完成。水样中铵的测定根据纳氏试剂比色法(GB7479-87)测定,采用 752 紫外可见分光光度计测定。

对于电导率小于 2000 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 的水样,氢氧同位素组成采用 MAT-253 分析,在中国地质大学(武汉)生物地质与环境地质国家重点实验室完成;电导率超过 2000 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 的水样,氢氧同位素组成成分

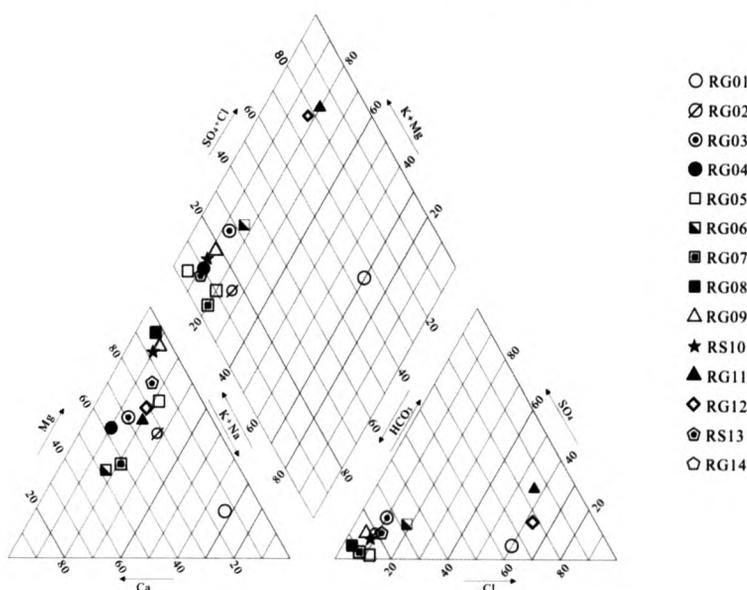


图2 拉莫茨瓦地下水piper三线图

Fig. 2 Piper trilinear nomograph of the groundwater in Ramotswa

析采用 MAT-251, 在中国地质调查局武汉地质矿产研究所完成。地下水样的 ^{14}N 、 ^{18}O 组成采用 MAT253 质谱仪分析, 在中科院地质与地球物理研究所稳定同位素地球化学实验室完成。

4 结果与讨论

4.1 水化学特征

本次共采集地表水样 2 份, 地下水样 12 份, RS10 和 RS13 为地表水样, 其余为地下水样。地下水水化学类型总体以重碳酸型为主, 约占所有地下水样的 75%。将所有地下水样投影在 Piper 三线图上(图 2), 可以看出研究区地下水阴离子以 HCO_3^- 为主, 阳离子以 Mg^{2+} 为主, 其次是 Ca^{2+} 。研究区大部分水样为总溶解性固体(TDS)小于 1 g/l 的淡水, 约占总水样的 83%, 水化学类型以 $\text{HCO}_3^- \text{Mg}$ 型为主, 其次是 $\text{HCO}_3^- \text{Mg} \cdot \text{Ca}$ 型, $\text{HCO}_3^- \text{Na} \cdot \text{Mg}$ 型和 $\text{Cl} \cdot \text{HCO}_3^- \text{Na}$ 型次之。有个别水样为 TDS 在 3 g/l 以上的微咸水, 水化学类型分别为 $\text{Cl} \cdot \text{SO}_4^- \text{Mg}$ 和 $\text{Cl} \cdot \text{Mg}$, 并且位于 Lephala 含水层。

4.2 三氮分布特征

研究区水样均检测出了 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$, 范围在 0.5~2.0 mg/l 之间(表 1)。村子内部地下水样 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 范围在 0.66~1.33 mg/l 之间, 东部边缘地带和北面 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 浓度均小于 1.0 mg/l, 而南面地下水

样 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 浓度稍高, 分别为 1.27 mg/l 和 2.00 mg/l。

所有的样品中都有检测出 NO_3^- , 范围在 17.30~422.601 mg/l 之间(表 1)。村子内部地下水 NO_3^- 浓度在 13.16~248.41 mg/l 之间变化, 且高浓度硝酸盐主要分布在拉莫茨瓦白云岩含水层内。村子南面硝酸盐浓度较小分别为 6.28 mg/l 和 12.56 mg/l, 东部边缘地带地下水 NO_3^- 浓度在 13.45~87.60 mg/l 之间变化, 北面地下水 NO_3^- 浓度分别为 87.60 mg/l 和 422.60 mg/l, 其中 RG12 号水样的 NO_3^- 浓度最高。这可能与地下水流向有关, 拉莫茨瓦地下水流为北北西向, 因此上游受村子影响较少, 地下水中硝酸盐浓度较低, 下游受影响较大, 硝酸盐浓度普遍较高。地表水样 RS10、13 硝酸盐浓度分别为 86.09 mg/l 和 61.37 mg/l, 水样采自拉莫茨瓦村子东部边界河 Ngotwane, 是拉莫茨瓦唯一的地表水体, 1 月采集样品时, 河内地表水稀少, 畜牧放养可能是地表水中硝酸盐浓度较高的重要原因。

共有四个水样检测出了 NO_2^- (表 1), 村子南面 RG06 号地下水样 NO_2^- 浓度最大, 达到 31.44 mg/l。村子内部 RG02 号水样 NO_2^- 浓度也超过了最大允许值 3.0 mg/l。

4.3 同位素

(1) 氢氧同位素

研究区地下水 δD 的变化范围在 -54.9‰ 到 -22.3‰ 之间, $\delta^{18}\text{O}$ 的变化范围在 -3.84‰ 到 -9.34‰ 之间(图 3)。参考全球大气降水线 $\delta \text{D} = 8 \delta^{18}\text{O} + 10$, 以及博茨瓦纳东部地区的大气降水线 $\delta \text{D} = 6.1 \delta^{18}\text{O} + 6.9$ [12]。几乎所有水样都位于非

表1 研究区水样的三氮分析结果

Table 1 Results of triple-nitrogen

编号	钻孔号	$\text{NH}_4^+ \text{-N}$ (mg/l)	NO_3^- (mg/l)	NO_2^- (mg/l)
RG01	Z6424	1.92	17.30	0.00
RG02	BH287	0.66	150.98	0.00
RG03	BH10128	0.84	248.41	3.77
RG04	BH10129	1.33	13.16	0.00
RG05	Z6423	-	-	-
RG06	Z6501	1.27	6.28	31.44
RG07	Z4401	2.00	12.56	0.00
RG08	BH4371	0.50	34.72	0.00
RG09	BH4890	0.29	29.01	2.69
RS10	河水	1.17	86.09	1.27
RG11	BH4889	0.70	87.60	0.00
RG12	BH4975	0.98	422.60	0.00
RS13	河水	0.73	61.37	0.00
RG14	BH4165	0.67	13.45	0.00
博茨瓦纳 饮用水标准 (BOS,2000)	一类水	1.0	50	3.0
	二类水	2.0	50	3.0

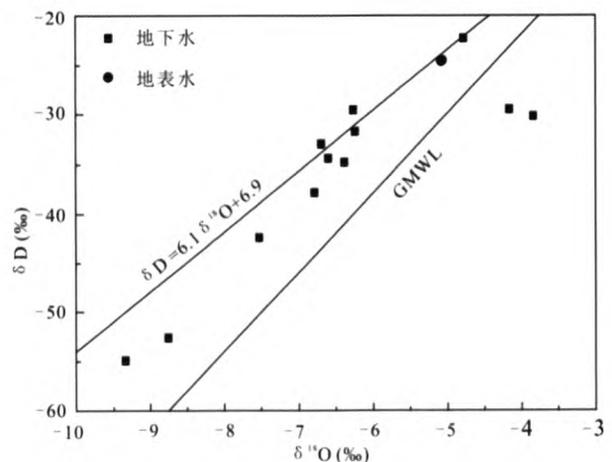


图3 δD - $\delta^{18}\text{O}$ 关系图

Fig. 3 Relationship between δD and $\delta^{18}\text{O}$

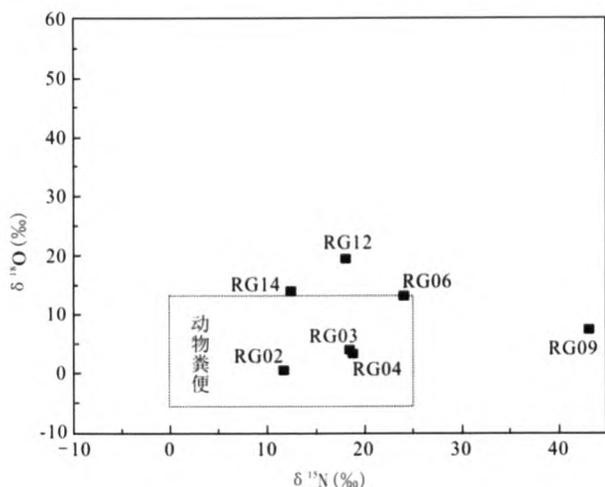


图4 $\delta^{15}\text{N}$ - $\delta^{18}\text{O}$ 关系图

Fig. 4 Relationship between $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$

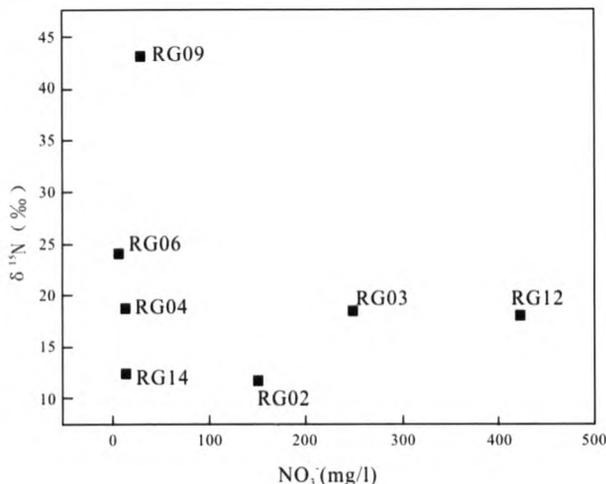


图5 NO_3^- - $\delta^{15}\text{N}$ 关系图

Fig.5 Relationship between NO_3^- and $\delta^{15}\text{N}$

洲干旱地区大气降水线的右下方,或落在当地大气降水线上。表明研究区地下水补给源为大气降水,同时受到了蒸发作用的影响,向右偏移降水线。其中博茨瓦纳北面 RG11 和 RG12 号地下水样明显较其他水样偏离当地大气降水线,受蒸发作用影响强烈,这也可能是导致拉莫茨瓦北面地下水样各主要离子普遍高于其它地区的主要原因。

(2) 氮氧同位素

研究区 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 范围在 11.73-43.15‰ 之间,平均约为 20.94‰, $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 范围在 0.60-19.42‰ 之间,平均约为 8.93‰。如图 4 所示,除了 RG09 号水样,其他钻孔地下水样 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 组成较集中。天然条件下浅层地下水硝态氮(NO_3^- -N)浓度(mg/l)和 $\delta^{15}\text{N}$ 值(‰)通常分别为 4.4 和 $\leq +5\%$,可以作为判识浅层地下水是否受到氮污染的客观标准^[13],而本次所采集的地下水中的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 全部超过了 10‰。

硝酸盐浓度低于 50mg/l 的水样 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 变化较大,为 11.73-43.15‰ 不等,其中 RG04、05、14 号水样表现出低 NO_3^- -N、中等 $\delta^{15}\text{N}$,RG14 表现出低 NO_3^- -N 高 $\delta^{15}\text{N}$ 。而硝酸盐浓度大于 50mg/l 的水样普遍表现出高 NO_3^- -N、中等 $\delta^{15}\text{N}$ (图 5)。

4.4 硝酸盐的来源

一般情况下,地下水中硝酸盐主要来源于天然土壤、粪便、人造化肥以及污水中的硝酸盐。拉莫茨瓦村庄主要以畜牧业和农业为主,区内没有工业及化肥的使用。此外,当地政府还认为硝酸盐可能来

源于墓地污染。

天然土壤中的 NO_3^- 主要来源于土壤有机氮或腐殖质的降解和硝化。未垦殖土壤中的 ^{15}N 理论上为负值,而耕作土壤中 NO_3^- 的 ^{15}N 值增高,一般为 0‰~+8‰^[14-15]。博茨瓦纳中部地区 Serowe 附近地下水同位素结果表明 $^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 的值较统一,变化范围分别为 2.5‰~8.2‰和 2.3‰~10.3‰之间,证明 Serowe 地区的硝酸盐是天然来源^[16]。而本研究区地下水样 $^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 的值明显偏高,因此可以推断地下水中的硝酸盐不是主要来源于天然土壤或降雨。

粪便是地下水中 NO_3^- 的主要污染源之一,尿素在水解时使残留的 NH_4^+ 明显富集 ^{15}N ^[17],虽然后期硝化作用会导致消化产物 NO_3^- 中的 $\delta^{15}\text{N}$ 贫化,但贫化程度仅为 18%,小于 NH_4^+ 挥发作用引起的 $\delta^{15}\text{N}$ 富集程度^[14]。因此受粪便污染或施粪的土壤 NO_3^- 中的 $\delta^{15}\text{N}$ 值要高于天然土壤或生活污水中,通常为 +10~+20‰^[18]。据朱琳等(2003)对不同来源的硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{18}\text{O}$ 典型值域(图 6)^[19],拉莫茨瓦村子内部地下水的 $\delta^{15}\text{N}-\delta^{18}\text{O}$ 全部落在粪便污染的范围之内,村子内部地下水中的硝酸盐主要来源于粪便污染。拉莫茨瓦土地利用类型以放牧为主,而且放牧密度较大,此外居民卫生主要以坑厕为主,无防渗措施,而村子又位于地下水补给区,加上村子表土层很薄且疏松,因此粪便中 NH_4^+ 等极易污染土壤。村子内部水样中的高浓度硝酸盐很可能与 NH_4^+ 的硝化作用有关,因此表现为高 NO_3^- -N 浓度

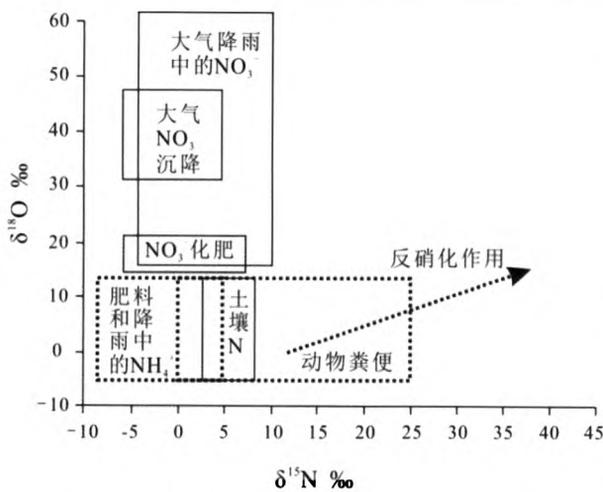


图6 各种N源产生硝酸盐的 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值变化范围^[19]

Fig.6 Schematic drawing shows typical ranges of $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values of nitrate from various sources^[19]

而中等 $\delta^{15}\text{N}$ 值,此外,村子内部 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值同样证明了强烈的硝化作用。

村子东面RG14、南面RG06以及北面RG12号水样 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值落在粪便污染范围内,但是 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值含量偏高,其中RG12号水样 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值含量最高,达到19.47‰。可能地下水在向下游径流排泄时,地下水环境改变,由包气带氧化环境逐渐向厌氧环境转变,地下水中的硝化作用减少,反硝化作用加强,从而导致 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值高于补给区。反硝化作用引起的氮氧同位素之比接近2:1^[20],RG14、RG06、RG12氮氧同位素比分别为0.88、1.8和0.93,而村子内部地下水中的氮氧同位素比在4.5-19.45之间,因此村子下游地下水反硝化作用增强。

RG01、RG05及RG09均采自墓地附近的钻孔。RG01和RG09号地下水样虽然都检测出了 NO_3^- ,但含量较低,RG05号由于样品损坏没有进行 NO_3^- 含量测试。对RG09进行了 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的测试,结果表明同位素组成与其它区域相差很大, $\delta^{15}\text{N}$ 明显偏高,达到43.15‰,表现为低 NO_3^- 浓度高 $\delta^{15}\text{N}$ 值。这可能与地下水强烈的反硝化作用有关。参加反硝化作用的微生物通常以异养型细菌为主,其细胞合成需有机碳作为能源,而拉莫茨瓦以土葬为主,墓地可以形成巨大的有机碳源,因此墓地硝酸盐反硝化作用较强烈 $\delta^{15}\text{N}$ 明显偏高。

5 结论

拉莫茨瓦地下水水化学类型以 HCO_3^- -Mg型为主,地下水阴离子以 HCO_3^- 为主,阳离子以 Mg^{2+} 为主,其次是 Ca^{2+} 。研究区地下水 NO_3^- 浓度变化较大,高浓度硝酸盐主要分布在拉莫茨瓦白云岩含水层内。受拉莫茨瓦地下水流向影响,位于上游的村子南面 NO_3^- 浓度较小而下游东部边缘地带及北面地下水 NO_3^- 浓度较高。

(1)研究区所有水样 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 都位于非洲干旱地区大气降水线的右下方,或落在当地大气降水线上,北部地下水样受蒸发作用影响强烈,水样各离子普遍高于其它地区。

(2)硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 分析结果表明拉莫茨瓦村子地下水中的硝酸盐主要来源于粪便污染并且硝化作用较强,而东面RG14、南面RG06以及北面RG12下游地下水反硝化作用及蒸发作用较强,导致 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值含量普遍高于村子内部水样。除粪便污染外,墓地也对地下水中的硝酸盐存在一定的影响。

本文得到了博茨瓦纳大学翟明哲教授和博茨瓦纳地质局水文地质专家Oteng M. Lekgowe等的支持和帮助,在此表示感谢。

参考文献:

- [1] Groundwater and Rural Water Supply in Africa [R], IAH Burdon Groundwater Network, 2008.
- [2] Vogel H. The soil nitrogen cycle [R]. Department of Geological Survey (DGS), Lobatse, Botswana, 2002.
- [3] Hutton, L G, Lewis W J, Skinner A C. A report on nitrate contamination of groundwaters in some populated areas of Botswana [R]. Department of Geological Survey (DGS), Lobatse, Botswana, 1976.
- [4] Lagerstedt E, Jacks G, Sefe F. Nitrate in groundwater and N circulation in eastern Botswana [J]. Environmental Geology, 1994, 23: 60-64.
- [5] Carling M, Hammar M. Nitrogen metabolism and leakage from pit latrines[C]. Lulea University of Technology, 1995.
- [6] Michael Staudt. Environmental Hydrogeology of Ramotswa, South East District, Republic of Botswana[R]. Environmental Geology Division, Ddepartment of Geological Survey (DGS), Lobatse, Botswana, 2003.

- [7] Kohl D H, Shearer G B, Comminer B. Fertilizer nitrogen: contribution to nitrate in surface water in a corn belt watershed[J]. *Science*, 1971, 174(4016): 1331-1334.
- [8] Chen Z X, Yu L, Liu W G, et al. Nitrogen and oxygen isotopic compositions of water-soluble nitrate in Taihu Lake water system, China: implication for nitrate sources and biogeochemical process [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2014, 71(1): 217-223.
- [9] Ramotswa Wellfield, Southeastern Botswana, Digital Model Study and Storage Estimates [R]. Institute of Hydrology, Gaborone, Botswana, 1986.
- [10] Michael Staudt, Horst Vogel. Environmental Hydrogeology of the dolomite aquifer in Ramotswa, Botswana [C]. In International workshop on environmental geology in semi-arid environments, 2004, Printing & Publishing Company Botswana (Pty) Ltd, Gaborone, Botswana: Selebi-Phikwe, Botswana.
- [11] Silvaa S R, Kendalla C, Wilkison D H, et al. A new method for collection of nitrate from fresh water and the analysis of nitrogen and oxygen isotope ratios [J]. *Journal of Hydrology*, 2000, 228: 22-36.
- [12] Selaolo E D. Tracer studies and groundwater recharge assessment in the Eastern Fringe of the Botswana Kalahari[C]. Vrije Universiteit Amsterdam, 1998.
- [13] 王东升. 氮同位素比($\delta^{15}\text{N}/\delta^{14}\text{N}$)在地下水氮污染研究中的应用基础[J]. *地球学报*, 1997, 18(2): 220-223.
- [14] 万军伟, 刘存富, 晁念英. 同位素水文学理论与实践[M]. 中国地质大学出版社, 2003.
- [15] Kendall C, McDonnell J J. Isotope tracers in catchment hydrology, New York: Amsterdam, 1998.
- [16] Stadler S, Osenbrück K, Knöller K, et al. Understanding the origin and fate of nitrate in groundwater of semi-arid environments [J]. *Journal of Arid Environments*, 2008, 72: 1830-1842.
- [17] David Widory, Wolfram Kloppmann, Laurence Chery, et al. Nitrate in groundwater—an isotopic multitracer approach[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2004, 72: 165-188.
- [18] 周迅, 姜月华. 氮氧同位素在地下水硝酸盐污染研究中的应用[J]. *地球学报*, 2007, 28(4): 389-395.
- [19] 朱琳, 苏小四. 地下水硝酸盐中氮、氧同位素研究现状及展望[J]. *世界地质*, 2003, 22(4): 396-403.
- [20] Aravena R, Robertson W D. Use of multiple isotope tracers to evaluate denitrification in groundwater: study of nitrate from a large-flue septic system plume [J]. *Groundwater*, 1998, 36(6): 975-982.