

利用稳定同位素追踪石家庄市地下水中的硝酸盐来源

刘君, 陈宗宇*

(中国地质科学院水文地质环境地质研究所, 石家庄 050061)

摘要 采用硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 相结合的方法对石家庄市地下水中的 NO_3^- 来源、反硝化作用的发生进行了识别,并结合氡分布特征对其污染深度进行了讨论。结果表明,该区地下水中硝酸盐的 $\delta^{15}\text{N}/\delta^{18}\text{O}$ 比值大约是2:1,说明发生了一定程度的反硝化作用;反硝化作用后硝酸盐的 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值的范围分别为4.6‰~13.9‰和1.9‰~7.8‰,通过校正分析,判定其 NO_3^- 主要来源于当地的化肥和动物粪肥;同时 NO_3^- 随深度的分布关系表明该区的污染范围仅局限于浅部,污染深度<150 m,这与氡含量所反映的现代水循环深度相对应。

关键词 地下水污染;反硝化作用;硝酸盐;同位素

中图分类号:X523 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2009)06-

Using Stable Isotope to Trace the Sources of Nitrate in Groundwater in Shijiazhuang

LIU Jun, CHEN Zong-yu

(Institute of Hydrogeology and Environmental Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Shijiazhuang 050061, China)

Abstract A dual isotope method of measuring both the $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ in NO_3^- was used to discriminate the origin of nitrate and its denitrification in groundwater in Shijiazhuang. Furthermore, the contaminated depth was discussed by tritium. The results show that the ratio of $\delta^{15}\text{N}/\delta^{18}\text{O}$ in NO_3^- is close to 2:1, indicating that some denitrification is occurring in this area; The value of $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ in NO_3^- after denitrification are 4.6‰~13.9‰ and 1.9‰~7.8‰ respectively, which indicates that the main source of nitrate in groundwater are local fertilizer and Animal Waste/Septic Systems. The relationship between NO_3^- concentration and the depth also shows that the pollution depth is less than 150 m, which is corresponding to the depth of active recharge zone indicated by tritium content. This implies the shallow aquifer above 150m is vulnerable to pollution.

Key words groundwater pollution; denitrification; nitrate; isotope

近些年来,随着人类活动的影响,尤其是化肥、农药的广泛使用,地下水中氮污染日益严峻,其研究也日益受到国内外研究者的关注^[1~9]。由于地下水中的硝酸盐污染的来源较多,用传统方法很难精确区分。环境同位素技术可依据 NO_3^- 自身的氮、氧同位素特征来识别地下水中的 NO_3^- 来源及N循环迁移行为,为研究提供了一种直接有效的方法。早期应用最多的就是利用N同位素技术识别氮源^[10~13],但由于不同污染源 NO_3^- 的初始 $\delta^{15}\text{N}$ 值存在交迭现象,以及由于诸如反硝化作用等地球化学作用导致的分馏作用引起的同位素变化,在利用 $\delta^{15}\text{N}$ 值区分不同污染源时存在高度的不确定性^[10,14]。为此,人们联合应用 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 相结合的方法来确定其污染来源,识别反硝化作用^[15~23]。

地下水是石家庄市的主要供水水源,近些年来受人类活动的影响,其硝酸盐含量日益增加:1959年其平均含量为2.35 mg/L,1978~1985年期间大部分区域成为上升区,到1992年,该区 NO_3^- 含量为40~50 mg/L的水点已占31.2%,超标的为35.5%。其

中浅层地下水中氮浓度,1986~1991年的平均增长速率为1.85 mg/(L·a)^[24]。可见,该区地下水有硝酸盐污染加剧的趋势。为此,部分研究者开展了与该区的地下水硝酸盐污染相关的研究,并取得了一些成果。毕二平等^[24]利用氮同位素方法分析了地下水中硝酸盐氮的来源,指出粪便、垃圾渗滤液和土壤有机氮矿化分别是一些地下水中 NO_3^- 的主要来源,并分析了 NO_3^- 浓度变化与硬度的关系;张翠云等^[25]曾利用 $\delta^{15}\text{N}$ 来识别石家庄山前平原地下水的硝酸盐污染源,指出了该区地下水 NO_3^- 的主要来源已由当时矿化的土壤有机氮变为现在的动物粪便或污水,由于单独应用 $\delta^{15}\text{N}$ 方法的局限,判定的氮来源存在不确定性,而且也未能对其产生分馏作用的原因(诸如反硝化作用等)进行判定。

收稿日期:2008-12-29;修订日期:2009-02-25

基金项目:国家自然科学基金项目(40472125);国土资源部重大创新项目(1212010734411)

作者简介:刘君(1980~),女,硕士研究生,主要研究方向为同位素水文地质,E-mail:luilingjun69@163.com

* 通讯联系人,E-mail:chenzy@heinfo.net

本实验采用硝酸盐中 $\delta^{15}\text{N}$ 值和 $\delta^{18}\text{O}$ 值相结合的方法来识别研究区硝酸盐污染的主要来源,并对反硝化作用进行判定,同时结合氦同位素资料对其污染深度进行初步探讨,揭示其浓度随深度的变化规律,以期为提出合理有效的污染控制方案提供依据。

1 区域概况与研究方法

1.1 研究区概况

研究区位于太行山前滹沱河冲积扇和冲积平原地带(图1)地面高程60~110 m,地势西高东低,向

东倾斜,地形坡度1.6‰~2.5‰,属温带大陆性季风气候区,多年平均气温13℃,多年平均降水量570 mm,70%左右集中在7~9月份,滹沱河为本区主要河流,仅在汛期偶有过水。

本区地下水系统为滹沱河冲洪积扇孔隙淡水系统,包气带岩性以砂性土为主,降水入渗系数0.2~0.3,含水层为第四系松散沉积物,岩性以砂石、卵石、粗砂、中细砂为主,含水层垂向连续性好,从山前向东部,含水层介质颗粒由粗变细,总厚度10~40 m,地下径流条件好,为 $\text{HCO}_3\text{-Ca}\cdot\text{Na}$ 型水,矿化度<0.5 g/L。

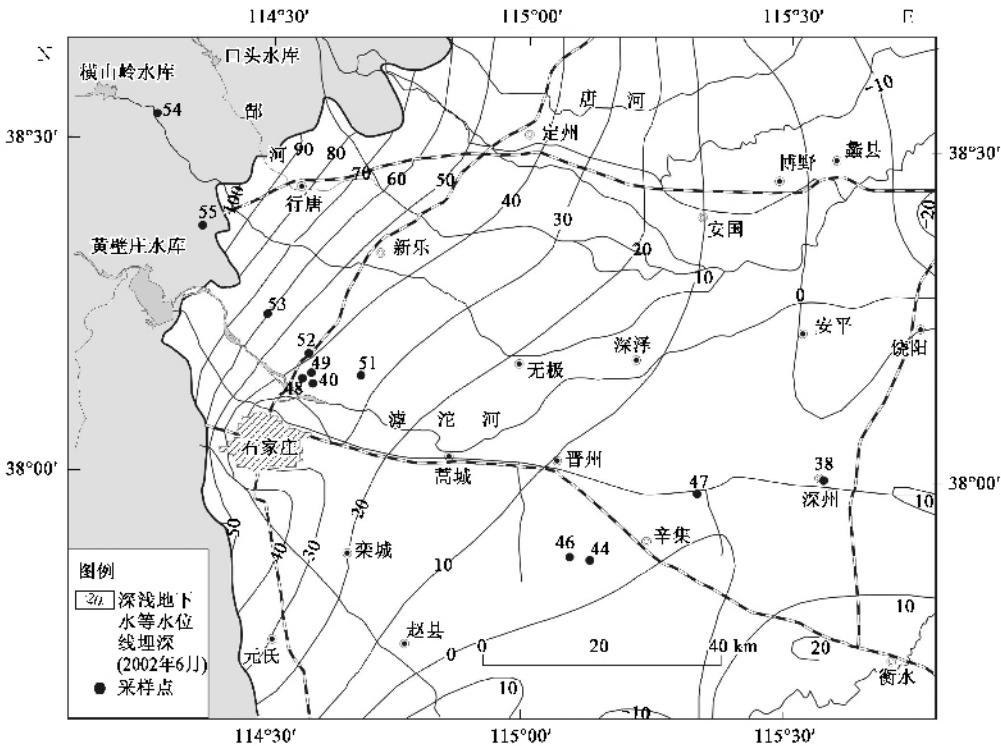


图1 研究区及采样点位置
Fig.1 Position of study area and sampling sites

地下水动态受气候影响,年变化规律为季节性,多年变化规律随降水量大小而波动.天然条件下地下水补给主要是大气降水,其次是山前侧向径流补给和河道渠系渗漏补给等,地下水排泄方式主要是人工开采和天然蒸发.近期由于超量开采地下水,在市区形成降落漏斗,因此,漏斗周围地下水流方向发生改变,由周边流向市区。

随着人类活动强度的增加,在过去的40年,石家庄市浅层地下水化学环境发生了显著的变化,除了地下水的矿化度、总硬度增加外, NO_3^- 含量显著增加.1959年地下水中 NO_3^- 平均含量为2.35 mg/L,

1980年地下水中的 NO_3^- 含量普遍低于20 mg/L,1978~1985年,对于 NO_3^- 来说,大部分区域为上升区,上升区的 NO_3^- 变化呈波浪式,1979~1981年为一下降期,在1982年为最高值,以后又为一下降期,1990年 NO_3^- 含量<20 mg/L的水点占20.4%,20~40 mg/L的水点占51.9%,超标水点占13.4%;1992年含量为40~50 mg/L的水点占31.2%,超标35.5%^[24],2000年平均值为54.9 mg/L,平均年增长率1.282 mg/L。

1.2 样品采集与测试

地下水样品是于2005年4月沿地下水流向从

山区向平原采集的,取样点位置见图 1. 取样井为居民供水机井,除 3 个井(38、46、47)外,采样深度均小于 150 m,这 3 个采样井位于冲积扇前缘,除井 38 硝酸盐含量稍高外,其余 2 个井硝酸盐含量均较低.在取样现场测试水温度、pH 和电导率,直到电导率不发生变化后才进行样品的采集. 氙样品采集在 500 mL 的玻璃瓶中. 氙样品测试首先是通过低温蒸馏(110℃)经过蒸馏除盐、电解富集,然后通过超低本底液闪烁谱仪(1220 Quantulus 型)来测试,单个样品

计数时间 400 min,并以氙单位(TU)表示,探测极限为 1TU,标准不确定度 $\sigma = \pm 0.5TU$.

NO_3^- 和 NO_2^- 浓度现场采用 DR/2010 型分光光度计(美国 HACH 公司)测定. 地下水硝酸盐氮和氧同位素样品采用阴离子交换树脂法取样,在实验室内萃取硝酸盐并制成硝酸银样品,然后通过高温燃烧方法将其转化为 N_2 和 CO_2 用于测试 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的气体,通过气体稳定同位素质谱仪(MAT253)完成测试,精确度为 $\pm 0.3\text{‰}$. 样品测试结果见表 1.

表 1 样品测试结果

Table 1 Data of sampling test results

取样点	取样位置	取样日期 /年·月·日	取样深度 /m	pH	DO /mg·L ⁻¹	t/℃	EC /μS·cm ⁻¹	NO ₃ ⁻ -N /mg·L ⁻¹	NO ₃ ⁻ /mg·L ⁻¹	δ ¹⁵ N _{NO₃} /‰	δ ¹⁸ O _{NO₃} /‰	δ ² H /‰	δ ¹⁸ O /‰	³ H /TU
38	深县	2005-04-05	280	8.23	0.25	24.4	1 021	3.1	13.7	9.7	6.8	-80.56	-10.79	2.17
40	正定	2005-04-06	110	7.4	2.3	15.0	768	4.8	21.3	9.7	3.5	-62.93	-8.58	12.56
44	辛集	2005-04-09	100	7.6	3.77	15.6	992	1.4	6.9	9.3		-64.88	-8.89	24.83
46	晋州	2005-04-10	250	7.66	1.6	23.3	635	2.2	9.6	8.1	6.3	-70.44	-9.87	0.04
47	深县	2005-04-10	260	7.92	0.23	17.8	526		7.6	13.9		-71.4	-9.98	0.00
48	正定	2005-04-11	100	7.48		14.8	735	5.7	25.3	6.5	6.9	-60.47	-8.13	19.23
49	正定	2005-04-11	100	7.38	2.6	15.3	779	5.7	25.2	7.9	3.5	-63.08	-8.57	10.50
51	正定	2005-04-11	140	7.63		16.5	367	2.7	12.1	4.6		-63.77	-8.77	0.91
52	正定	2005-04-12	60	7.46	9.54	15.0	795	8.5	37.8	4.6	1.9	-60.93	-8.37	6.76
53	正定	2005-04-12	30	7.28	9.3	15.5	832	17.3	76.4	4.6	2.3	-60.31	-8.32	28.19
54	灵寿	2005-04-14	15	7.37	0.85	13.3	570	5.9	26.2	8.4	7.8	-47.41	-5.96	19.84
55	灵寿	2005-04-14	40	7.39	9.6	15.2	652	10.6	46.9	5.5	2.7	-58.01	-7.65	9.44

2 结果与讨论

2.1 结果

测试结果表明(表 1) 2005 年 4 月所取的地下水样品井深从 15~280 m,氙含量范围在 0~28TU 之间. pH 值在 7.28~8.23 之间,可以排除氨挥发作用对于氮同位素值的影响. 溶解氧(DO)浓度在 0.23~9.6 mg/L 之间,平均值 4.42 mg/L. NO_3^- 的浓度范围为 6.9~76.4 mg/L,平均值 25.75 mg/L,其含量随深度分布具有一定的特点,浓度低的多分布在 150 m 深度以下,高的多分布于其以上. 其 $\delta^{15}\text{N}$ 值和 $\delta^{18}\text{O}$ 值分别为 4.6‰~13.9‰ 和 1.9‰~7.8‰, NO_3^- -N 含量在 1.4~17.3 mg/L,样品点的 $\delta^{15}\text{N}$ 和 NO_3^- 浓度的关系呈一定的规律性如图 2 所示. $\delta^{15}\text{N}$ 值高, NO_3^- 浓度低,反之 $\delta^{15}\text{N}$ 值低, NO_3^- 浓度高. 这说明在 NO_3^- 的迁移转化过程中发生了一定的分馏作用.

2.2 讨论

不同来源的 NO_3^- 具有不同的氮、氧同位素比值特征(15N/14N、18O/16O),这是利用硝酸盐中的氮、氧同位素识别其污染来源的基本依据. 通常情况下,单独使用氮同位素技术可以有效地识别硝酸盐的不

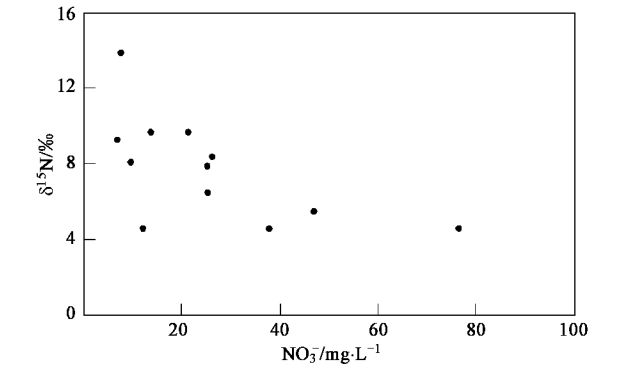


图 2 δ¹⁵N 与 NO₃⁻ 含量的关系

Fig.2 Relationship of δ¹⁵N and NO₃⁻ content

同来源,但对于某些来源的氮同位素特征值存在着重叠现象,这种情况下,仅凭 $\delta^{15}\text{N}$ 值就不能很好地区分其来源,使结果存在多解性. 同时氮在迁移过程中所经历的物理化学和生物作用会使 $\delta^{15}\text{N}$ 值发生改变,影响结果的准确性. 然而,不同成因的硝酸盐中的氧同位素往往也存在较大的差异,因此,联合使用氮、氧同位素技术有助于更好地确定地下水中的硝酸盐的来源.

许多学者对不同来源的 NO_3^- 中的 $\delta^{15}\text{N}$ 值进行

了研究,得出的结果是:土壤有机氮经矿化作用产生的硝酸盐的 $\delta^{15}\text{N}$ 值为 4‰ ~ 9‰ ,无机化肥产生的硝酸盐的 $\delta^{15}\text{N}$ 值的变化范围为 -4‰ ~ 4‰ ,粪便或含粪便的污水源为 9‰ ~ 20‰ ^[15],动物粪便产生的硝酸盐的 $\delta^{15}\text{N}$ 值的变化范围为 8.8‰ ~ 9‰ ^[26],合成肥料的 $\delta^{15}\text{N}$ 值为 -2‰ ~ 4‰ ^[27].

不同来源产生的硝酸盐中的氧同位素组成也存在较大的差异,来源于大气沉降硝酸盐的 $\delta^{18}\text{O}$ 值范围最大可达 18‰ ~ 70‰ ^[27-28],化肥中的硝酸盐的 $\delta^{18}\text{O}$ 值一般在 $22\text{‰} \pm 3\text{‰}$ ^[29],而微生物硝化作用形成的 NO_3^- 的 $\delta^{18}\text{O}$ 值为 -10‰ ~ 10‰ ^[30-31].较常用的不同来源的硝酸盐的N、O同位素的典型特征值见图3.

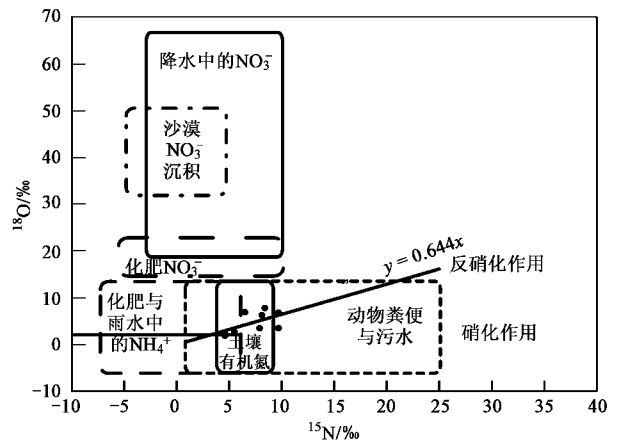


图3 不同N源的 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的典型值^[32]

Fig.3 Ranges of $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values of nitrate of different sources

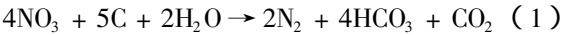
由于氮是一种易分馏的元素,所以改变地下水中的氮同位素组成的影响因素较多,其不仅取决于硝酸盐污染源中的氮同位素特征,也取决于硝酸盐进入地下水时所经历的物理、化学和生物化学作用,这些作用会改变原来地下水中硝酸盐的同位素组成,在分析地下水硝酸盐污染中占着很重要的地位,因此在判别硝酸盐污染来源之前需要先对其进行判定.

在水土环境中,硝化、反硝化和氨挥发等作用会引起氮同位素的分馏,导致地下水中的硝酸盐的同位素组成发生变化^[33].其中氨挥发为一个物理化学过程,其发生程度受pH值影响很大,一般情况下,水溶液中的 NH_4^+ 转化为 NH_3 的pH值为 9.3 ^[34],在此临界值,pH增加有利于氨挥发,而pH降低氮主要以离子态 NH_4^+ 存在,不考虑氨挥发的影响.当反硝化作用发生时,残余硝酸盐的 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 会发生同

步富集, $\delta^{15}\text{N}/\delta^{18}\text{O}$ 比值大约是 $2:1$ ^[29].当硝化作用产生硝酸盐时,该方法也是很有用的,由于 NO_3^- 中2个氧来自于 H_2O ,一个氧来自于溶解 O_2 ,据此可以利用氧同位素技术有效的识别硝化和反硝化作用.通常情况下,微生物的反硝化作用更能引起显著的氮同位素分馏^[15-32],是 NO_3^- 污染地下水中最常有的反应,它会使得地下水中的 NO_3^- 浓度减少, $\delta^{15}\text{N}$ 值增加,从而改变了初始硝酸盐来源的同位素组成,因此,识别反硝化作用是识别硝酸盐污染源的一个重要前提.

2.2.1 反硝化作用的识别

反硝化作用一般发生在厌氧环境中,是反硝化细菌将 NO_3^- 最终还原成 N_2 的过程,通常可以用式(1)来表示:



由式(1)可以看出,在反应过程中,反应物与生成物浓度会发生变化,主要表现为地下水环境中 NO_3^- -N浓度降低等,据此可作为判断反硝化作用发生的一种依据.同时该作用会导致 NO_3^- 中的氮、氧同位素发生分馏,结果使剩余反应物 NO_3^- 中的 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 逐渐富集,其中剩余 NO_3^- 中的 $\delta^{15}\text{N}$ 值会随着 NO_3^- 浓度的降低呈指数型增加,并且 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 会以接近 $1:2$ 的比例同步变化,因此通过研究 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 含量的变化可以较好地判别反硝化作用发生与否.上述证据联合应用可以相互印证,从而能更有效地识别反硝化作用的发生.

由于反硝化作用多发生在厌氧环境中,因此,在识别是否存在反硝化作用之前应首先判定该区的地下水环境是否适宜反硝化作用的发生.而一般判断地下水环境是否为厌氧环境主要是根据其溶解氧(DO)的值.

DO是指溶解在水里的氧的量,其多少是衡量水体自净能力的一个指标,在反硝化作用过程中,其可与 NO_3^- -N竞争成为电子受体,从而影响反硝化作用的进行.经前人研究发现在DO浓度 $<0.2\text{ mg/L}$ 条件下,反硝化速率最理想^[34].而Gillham等^[35]在野外调查研究中经统计分析认为,地下水环境中反硝化作用的DO上限为 2.0 mg/L ;最近,Desimore等^[36]对地下水 NO_3^- -N污染晕监测分析发现,在DO浓度为 $2\sim6\text{ mg/L}$ 条件下仍有反硝化作用的存在,但速率很小.

根据所测的DO值,发现该区的DO值,除52、53、55这3个点的 $\text{DO} > 9.0\text{ mg/L}$,其余各点的浓度在 $0.23\sim3.77\text{ mg/L}$ 的范围内, $<6\text{ mg/L}$,在此环境下

应有反硝化作用存在.此外,从图3也看出,各点沿着反硝化作用的 $\delta^{18}\text{O}/\delta^{15}\text{N}$ 约为1:2的直线(斜率0.6)的方向分布时,其中3个溶解氧含量相对较高的样点52、53、55也集中分布在该直线的左下端,接近反硝化作用发生的初始源区部分,沿着此线方向DO值也基本呈现减少的趋势,说明发生了一定程度的反硝化作用.另外,由图2可见, $\delta^{15}\text{N}$ 值明显随着 NO_3^- 浓度的增加而减少,进一步证明了一定程度的反硝化作用的发生.

2.2.2 硝酸盐污染来源的识别

如前所述,不同来源的硝酸盐具有不同的氮、氧同位素的典型特征值.根据实测的氮、氧同位素值就可以判断其污染来源.在硝酸盐的迁移转化过程中所经历的不同物理、化学和生物作用(尤其是反硝化作用)会导致同位素分馏作用的发生,改变其初始来源的氮、氧同位素组成.因此对其初始硝酸盐源中的同位素值的恢复是识别其来源的关键.

由于在硝化作用和反硝化过程中,氧元素都存在着明显的特征,因此通过研究硝酸盐中的 $\delta^{18}\text{O}$ 值就可以较为清楚地认识N循环过程中的硝化作用.硝化作用产生的硝酸根中的3个氧原子中2个来自周围的水分子,一个来自大气 O_2 ^[29,32],即:

$$\delta^{18}\text{O}_{(\text{NO}_3^-)} = \frac{2}{3}\delta^{18}\text{O}_{(\text{H}_2\text{O})} + \frac{1}{3}\delta^{18}\text{O}_{(\text{O}_2)} \quad (2)$$

由式(2)可知,如果已知地下水中的 $\delta^{18}\text{O}$ 值,就可据此推断出反硝化作用前的 NO_3^- 中的 $\delta^{18}\text{O}$ 的初始值,进而恢复其初始浓度,追溯其来源.

从图3可以看出,该区所测样品的数据点都落在了化肥、土壤有机氮和动物粪便/污水的交叉区域,并由上面分析知该区发生了一定程度的反硝化作用,因此所测硝酸盐的浓度应为反硝化作用后的浓度,即经反硝化作用后的地下水中 NO_3^- 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值的范围为4.6‰~13.9‰, $\delta^{18}\text{O}$ 值的范围为1.9‰~7.8‰.由于反硝化作用会使得该区地下水中的 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值发生改变,因此为了准确地判断地下水中的硝酸盐的来源,还应对其反硝化作用前的初始值进行校正.

理论上,如果硝酸盐来源于某个污染源,沿着反硝化作用的拟合线的方向反推与上图相交的区域应为其来源.依据式(2)对其初始源的 $\delta^{18}\text{O}$ 值进行校正.采用大气中 O_2 的 $\delta^{18}\text{O}$ 值23.5‰^[37]和周围地下水中 $\delta^{18}\text{O}$ 值的平均值-8.7‰,计算得出反硝化作用前的 $\delta^{18}\text{O}$ 初始值为2.1‰,由此来确定硝酸盐污染的主要来源.再将由数据点得到的拟合线延长至与

反硝化作用前的 $\delta^{18}\text{O}$ 的初始值所在直线相交,则二者交点所在的区域应为该区硝酸盐污染的主要来源(见图3).因此,该区地下水中硝酸盐的主要来源是化肥和动物粪便.

2.2.3 硝酸盐污染的深度

硝酸盐的污染深度与人类活动强度和地下水补给变化有关,了解其污染深度分布特征可以为含水层的脆弱性评价提供依据.

如图4所示, NO_3^- 的深度分布在150 m以上,硝酸盐浓度明显偏高,并大致随着深度的增加,浓度逐渐降低;而在150 m以下,硝态氮浓度都<4.4 mg/L^[38],说明还未受到污染.同时由图4可以看出,硝酸盐浓度随深度的分布与氚浓度随深度的分布也大致吻合,这种现象表明了该区硝酸盐的污染仅局限于浅部,污染深度<150 m,与氚(T)含量反映的现代水循环深度相对应.

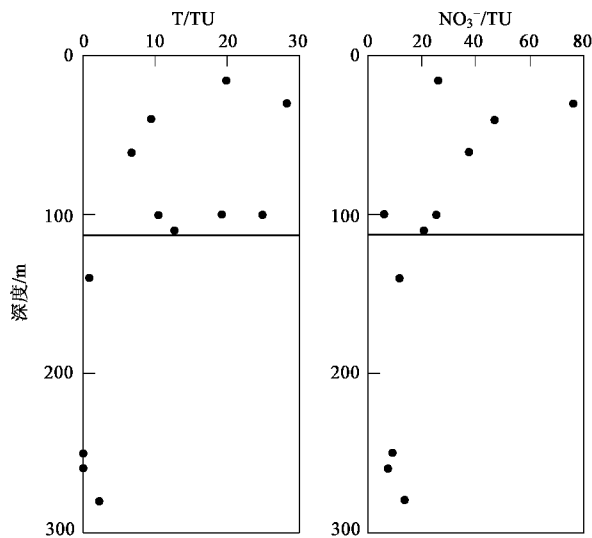


图4 NO_3^- 和 T 含量随深度变化的关系

Fig. 4 Relationship of NO_3^- and tritium content with depth

3 结论

(1) 石家庄地区地下水中硝酸盐的 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 同位素数据分析表明,地下水中的硝酸盐主要来自源于化肥和动物粪便/污水,证实了污染质迁移过程中发生了反硝化作用,这种微生物作用下的自然衰减过程为地下水污染原位修复提供了重要信息.

(2) 氚同位素数据表明污染物分布深度<150 m,与现代水循环深度相对应,这说明该深度以上的潜水含水层对硝酸盐污染来说是非常脆弱的,这将是今后地下水污染防治与含水层修复的主要层位.

参考文献：

[1] Kreitler C W , Jones D C . Natural soil nitrate : the cause of the nitrate contamination of groundwater in Runnels County , Texas[J]. Ground Water , 1975 ,**13** : 53-61 .

[2] Selles F , Karamanos R E , Kachanoski R G . The spatial variability of nitrogen¹⁵ and its relation to the variability of other soil properties [J]. Soil Sci Soc Am J , 1986 , **50** :105-110 .

[3] Wells E R , Krothe N C . Seasonal Fluctuation in $\delta^{15}\text{N}$ of groundwater nitrate in a mantled karst aquifer due to macropore transport of fertilize-derived nitrate[J]. J Hydrol , 1989 , **112** :191-201 .

[4] 王东升 . 氮同位素比($^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$)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 .

[5] Fryar A E , Macko S A , William F , *et al.* Nitrate reduction during ground-water recharge , Southern High Plains , Texas[J]. J Contam Hydrol , 2000 ,**40** : 335-363 .

[6] 周爱国 , 蔡鹤生 , 刘存富 . 硝酸盐中 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的测试新技术及其在地下水氮污染防治研究中的进展[J]. 地质科技情报 , 2001 ,**20**(4) : 94-98 .

[7] Katz B G , Chelette A R , Pratt T R . Use of chemical and isotopic tracers to assess nitrate contamination and ground-water age , Woodville Karst Plain ,USA[J]. J Hydrol , 2004 ,**289** : 36-61 .

[8] 李思亮 , 刘丛强 , 肖化云 , 等 . $\delta^{15}\text{N}$ 在贵阳地下水氮污染来源和转化过程中的辨识应用[J]. 地球化学 , 2005 ,**34**(3) : 257-262 .

[9] Panno S V , Hackley K C , Kelly W R , *et al.* Isotopic Evidence of Nitrate Sources and Denitrification in the Mississippi River , Illinois [J]. J Environ Qual , 2006 ,**35** : 495-504 .

[10] Kohl D H , Shearer G B . Fertilizer nitrogen : contribution to nitrate in surface water in a corn belt watershed[J]. Sci , 1971 ,**174** : 1331-1334 .

[11] Vogel J C , Talma A S , Heaton T H E . Gaseous nitrogen as evidence for denitrification in groundwater[J]. J Hydrol , 1981 ,**50** : 191-200 .

[12] Wilson G B , Andrew J N , Bath A H . Dissolved gas evidence for denitrification in the Lincolnshire limestone groundwater , eastern England[J]. J Hydrol , 1990 ,**113** : 51-60 .

[13] McMahon P B , Boehlke J K . Denitrification and mixing in a stream-aquifer system : effects on nitrate loading to surface water[J]. J Hydrol , 1996 ,**186** : 105-128 .

[14] Hauck R D , Bartholomew W V , Bremmer J M , *et al.* Use of variation in natural nitrogen isotope abundance for environmental studies : a questionable approach[J]. Sci , 1972 ,**177** : 453-454 .

[15] Heaton T H E . Isotopic studies of nitrogen pollution in the hydrosphere and atmosphere : A review[J]. Chem Geol , 1986 , **59** : 87-102 .

[16] Böttcher J , Strebel O , Voerkelius S , *et al.* Using isotope fractionation of nitrate nitrogen and nitrate oxygen for evaluation of denitrification in a sandy aquife[J]. J Hydrol , 1990 ,**114** : 413-424 .

[17] Aravena R , Evans M L , Cherry J A . Stable isotopes of oxygen and nitrogen in source identification of nitrate from septic systems[J]. Ground Water , 1993 ,**31** : 180-186 .

[18] Wassenaar L . Evaluation of the origin and fate of nitrate in the Abbotsford aquifer using the isotopes of ^{15}N and ^{18}O in NO_3^- [J]. Appl Geochem , 1995 ,**10** : 391-405 .

[19] Aravena R , Robertson W D . Use of multiple isotope tracers to evaluate denitrification in ground water : Study of nitrate from a large-flux septic system plume[J]. Ground Water , 1998 ,**36** : 975-982 .

[20] Panno S V , Hackley K C , Hwang H H , *et al.* Determination of the sources of nitrate contamination in karst springs using isotopic and chemical indicators[J]. Chem Geol , 2001 , **179** :113-128 .

[21] Burns D A , Kendall C . Analysis of $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ to differentiate NO_3 sources in runoff at two watersheds in the Catskill Mountains of New York[J]. Water Resour Res , 2002 , **38** : 9-1-9-11 .

[22] Chang C C Y , Kendall C , Silva S R , *et al.* Nitrate stable isotopes : Tools for determining nitrate sources among different land uses in the Mississippi River Basin[J]. Can J Fish Aquat Sci , 2002 ,**59** : 1874-1885 .

[23] Liu C Q , Li S L , Lang Y C . Using $\delta^{15}\text{N}$ -and $\delta^{18}\text{O}$ -values to identify nitrate sources in karst ground water , Guiyang , Southweat China[J]. Environ Sci Technol , 2006 ,**40** : 6928-6933 .

[24] 毕二平 , 李政红 . 石家庄市地下水中氮污染分析[J]. 水文地质工程地质 , 2001 , **2** : 31-34 .

[25] 张翠云 , 张胜 , 李政红 , 等 . 利用氮同位素技术识别石家庄市地下水硝酸盐污染源[J]. 地球科学进展 . 2004 , **19**(2) : 183-191 .

[26] Freyer H D . Seasonal variation of $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ratios in atmospheric nitrate species[J]. Tellus , 1991 ,**43B** : 30-44 .

[27] Kendall C , Aravena R . Nitrate isotopes in groundwater systems , Chapter 9[A]. In : Cook P , Herczeg A L (Eds .). Environmental Tracers in Subsurface Hydrology[C]. Kluwer Academic Publishers , 2000 . 261-297 .

[28] Durka W , Schulze E D , Gebauer G , *et al.* Effects of forest decline on uptake and leaching of deposited nitrate determined from ^{15}N and ^{18}O measurements[J]. Nat , 1994 , **372** : 765-767 .

[29] Amberger A , Schmidt H L . Nittürliche isotopengehalte von nitrate als indikatoren für dessen Hantwerkunf[J]. Geochim Cosmochim Acta , 1987 ,**51** : 2699-2705 .

[30] Andersson K K , Hooper A B . O_2 and H_2O are each the source of one O in NO_2 produced from NH_3 by nitrosomonas : ^{15}N evidence[J]. FEBS Letters , 1983 , **164** : 236-240 .

[31] Hollocher T C . Source of the oxygen atoms of nitrate in the oxidation of nitrite by nitrobacter agilis and evidence against a P-O-N anhydride mechanism in oxidative phosphorylation[J]. Arch Biochem Biophys , 1984 , **233** : 721-727 .

[32] Kendall C . Tracing nitrogen sources and cycling in catchments[A]. In : Kendall C , McDonnell J J (ed .). Isotope tracers in catchment hydrology[C]. Amsterdam : Elsevier Science , 1998 . 517-576 .

[33] 邵益生 , 纪杉 . 水土环境中的氮同位素分馏机理[A]. 见 : 中国同位素水文地质学之进展(1988-1993) 第二届全国同位素水文地质方法学术讨论会论文集[C]. 天津 : 天津大学出版社 , 1993 .

[34] Korom S F . Natural denitrification in the saturated zone : a review [J]. Water Resour Res , 1992 ,**28**(6) : 1657-1668 .

[35] Gillham R W , Cherry J A . Field evidence of denitrification in shallow

ground water flow systems[J]. Water Pollut Res J Can ,1978 , **13** (1) :53-71.

[36] Desimone L A , Howes B L. Nitrogen transport and transformation in a shallow aquifer receiving wastewater discharge : a mass balance approach[J]. Water Resour Res , 1998 , **34** (2) : 271-285.

[37] Kroopnick P M , Craig H. Atmospheric oxygen : isotopic composition and solubility fractionation[J]. Sci ,1972 , **175** :54-55.

[38] 李政红. 人为因素影响下浅层地下水氮浓度的演变[J]. 勘察科学技术 ,1999 , **1** : 37-41.