

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第12期

Vol.37 No.12

2016

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次(卷终)

基于数值计算的细颗粒物采样管路传输损失评估 罗李娜,程真,朱雯斐,张强,楼晟荣,乔利平,晏乃强(4457)

南京北郊重金属气溶胶粒子来源分析 秦鑫,张泽锋,李艳伟,沈艳,赵姝慧(4467)

南京青奥会期间不同天气条件下大气气溶胶中水溶性离子的分布特征 师远哲,安俊琳,王红磊,邹嘉南,王俊秀(4475)

苏州市 PM_{2.5} 中水溶性离子的季节变化及来源分析 王念飞,陈阳,郝庆菊,王欢博,杨复沫,赵晴,薄宇,贺克斌,姚玉刚(4482)

成都西南郊区春季 PM_{2.5} 中元素特征及重金属潜在生态风险评价 杨怀金,杨德容,叶芝祥,张恒德,马学款,汤志亚,毛冬艳(4490)

泉州市大气降尘中稀土元素地球化学特征及来源解析 张棕巍,于瑞莲,胡恭任,胡起超,王晓明(4504)

青奥会期间基于δ¹³C观测的大气 CO₂ 来源解析 徐家平,李旭辉,肖薇,次仁旺姆,温学发,刘寿东,杜雪婷,曹畅(4514)

民航飞机起飞过程气态污染物排放特征分析 韩博,黄佳敏,魏志强(4524)

畜禽养殖场空气中可培养抗生素耐药菌污染特点研究 张兰河,贺雨伟,陈默,高敏,仇天雷,王旭明(4531)

有序介孔材料过滤脱除纳米颗粒物 邢奕,王骢,路培,李子宜,刘应书,于晗(4538)

基于 DOC + CDPF 技术的公交车燃用生物柴油气态物道路排放特性 楼狄明,张允华,谭丕强,胡志远(4545)

亚热带浅水池塘水-气界面甲烷通量特征 龙丽,肖尚斌,张成,张文丽,谢恒,李迎春,雷丹,穆晓辉,张军伟(4552)

浙江汤浦水库浮游植物季节演替及其影响因子分析 马沛明,施练东,张俊芳,胡菊香,赵先富(4560)

太湖典型沉水植物生理指标对水质的响应 高敏,胡维平,邓建才,胡春华(4570)

利用 UV-vis 及 EEMs 对比冬季完全混合下两个不同特征水库溶解性有机物的光学特性 黄廷林,方开凯,张春华,周石磊,曾明正,龙圣海,李扬,夏超,从海兵(4577)

三峡前置库汉丰湖试运行年水体水质现状及控制效果评估 杨兵,何丙辉,王德宝(4586)

太湖贡湖湾水域抗生素污染特征分析与生态风险评价 武旭跃,邹华,朱荣,王靖国(4596)

滇池不同湖区沉积物正构烷烃的分布特征及其环境意义 余丽燕,韩秀秀,黄晓虎,吴亚林,杨浩,黄涛,余艳红,黄昌春(4605)

洱海入湖河口湿地干湿季沉积物氮、磷、有机质垂向分布特征及污染风险差异性 王书锦,刘云根,王妍,侯磊,张超(4615)

蠡湖表层沉积物氮矿化过程及其赋存形态变化 赵丽,王书航,姜霞,黄晓峰,陈俊伊(4626)

三峡库区表层沉积物重金属含量时空变化特征及潜在生态风险变化趋势研究 卓海华,孙志伟,谭凌智,吴云丽,兰静(4633)

模拟巢湖流域氯菊酯的迁移转化和生态风险 刘亚莉,王继忠,彭书传,陈天虎(4644)

有机质胶体对卡马西平在多孔介质中迁移影响模拟实验 张思,何江涛,朱晓婧(4651)

无机型城市景观水体表观污染的悬浮颗粒物粒度分布特征:以中国运河苏州段为例 李倩倩,潘杨,贡丹燕,黄勇,夏侯刚(4662)

清水江流域岩石风化特征及其碳汇效应 吕婕梅,安艳玲,吴起鑫,吴永贵(4671)

南方典型农田区浅层地下水污染特征 郭卉,虞敏达,何小松,罗岳平(4680)

水化学和环境同位素在示踪枣庄市南部地下水硫酸盐污染源中的应用 马燕华,苏春利,刘伟江,朱亚鹏,李俊霞(4690)

粗放型绿色屋顶对多环芳烃的控制效果 沈庆然,侯娟,李田(4700)

超滤的预处理工艺对比研究:化学混凝与电絮凝 赵凯,杨春风,孙境求,李静,胡承志(4706)

QCM-D 与 AFM 联用解析 EfOM 在 SiO₂ 改性 PVDF 超滤膜表面的吸附机制 姜家良,王磊,黄丹曦,黄松,朱振亚,徐亚伟,李青青(4712)

群体感应淬灭菌的分离及其膜污染控制性能 赵畅,王文昭,徐期勇(4720)

水力负荷对生物沉淀池污染物净化性能的影响特性 王文东,马翠,刘荟,范银萍,刘国旗,张珂(4727)

外加微量 N₂H₄ 下 SBR 中硝化微生物特性 肖芄颖,张代钧,卢培利(4734)

部分半硝化 AGS-SBR 工艺的启动及其种群结构分析 鲁航,信欣,管蕾,邹长武,余静(4741)

典型油田多环芳烃污染对土壤反硝化微生物群落结构的影响 姚炎红,王明霞,左小虎,李振轮,罗锋,周志峰(4750)

生物强化膜生物反应器(MBR)处理邻苯二甲酸二乙酯(DEP)效果及微生物群落结构分析 张可,关允,罗鸿兵,陈伟,陈佳,陈强(4760)

开闭路条件下沉积物微生物燃料电池阳极细菌群落差异解析 吴义诚,邓全鑫,王泽杰,郑越,李岱霖,赵峰(4768)

全氟辛酸(PFOA)厌氧生物可降解性 李飞,陈轶丹,周真明,廖晓斌,马红芳,苑宝玲(4773)

水肥用量对玉米季土壤 CO₂ 排放的综合影响 杨硕欢,张保成,王丽,胡田田(4780)

福建西部山地水土流失区土壤呼吸的空间异质性 姚雄,余坤勇,曾琪,杨玉洁,张今朝,刘健(4789)

基于不确定性分析的土壤-水稻系统镉污染综合风险评估 杨阳,陈卫平,李艳玲,王美娥,彭驰(4800)

北京市不同地区土壤中的球囊霉素荧光特征及其与土壤理化性质的关系 柴立伟,刘梦娇,蒋大林,樊灏,曹晓峰,黄艺(4806)

准东煤炭产业区周边土壤重金属污染与健康风险的空间分布特征 刘芳,塔西甫拉提·特依拜,依力亚斯江·努尔麦麦提,王楠,杨春,夏楠,高宇潇(4815)

河北平原潮土中微生物对氮降解特征 张灿灿,庞会从,高太忠,张静,李晓玉,付胜霞(4830)

砷-非对蜈蚣草根不同碳基团的影响 廖晓勇,龚雪刚,阎秀兰,马旭,吴泽赢(4841)

碱性固体对污泥的调质堆肥影响及产品对土壤的改良潜力 蔡函臻,宁西翠,王权,张增强,任秀娜,李荣华,王美净, Mukesh Kumar Awasthi(4848)

不同热解及来源生物炭对西北黄土吸附敌草隆的影响 孙航,蒋煜峰,石磊平,慕仲锋,展惠英(4857)

南丹矿业活动影响区人群头发中重金属含量特征 田美玲,钟雪梅,夏德尚,伏凤艳,陆素芬,李黎,宋波(4867)

Mg-Al-Me (Me = La, Ce, Zr) 复合氧化物制备及其除氟性能 汪爱河,周康根,刘行,陈泉州,刘芳(4874)

铁锰复合氧化物/壳聚糖珠:一种环境友好型除磷吸附剂 付军,范芳,李海宁,张高生(4882)

不同粒径垃圾焚烧飞灰重金属毒性浸出及生物可给性 王春峰,陈冠飞,朱艳臣,姚丹,皇晓晨,王连军(4891)

《环境科学》第37卷(2016年)总目录 (4899)

《环境科学》征稿简则(4466) 《环境科学》征订启事(4699) 信息(4489,4881)

水化学和环境同位素在示踪枣庄市南部地下水硫酸盐污染源中的应用

马燕华¹, 苏春利^{1*}, 刘伟江^{1,2}, 朱亚鹏¹, 李俊霞¹

(1. 中国地质大学(武汉)环境学院, 生物地质与环境地质国家重点实验室, 武汉 430074; 2. 环境保护部环境规划院, 北京 100012)

摘要: 岩溶地下水是枣庄市工农业生产以及居民饮用水的重要供水水源。近年来,随着工业化及城市化的发展,硫酸盐污染日益突出。于 2014 年 8 月共采集枣庄市南部不同深度地下水和地表水样品 36 组,在分析其水化学及 δD 、 $\delta^{18}O-H_2O$ 、 $\delta^{34}S-SO_4^{2-}$ 同位素组成的基础上,通过分析区域地下水水文地球化学演化过程及人为输入的影响,识别了地下水硫酸盐污染的范围和途径。结果表明,区内地下水水化学类型主要为 $HCO_3 \cdot SO_4-Ca$ 型,水化学组分主要来源于碳酸盐岩和硫酸盐矿物的溶解、黄铁矿氧化以及人为活动的影响;地下水主要来源于大气降水补给,地表水与不同深度地下水水力联系密切;地下水中 $\delta^{34}S-SO_4^{2-}$ 含量的变化范围为 0.2‰~9.3‰,与 SO_4^{2-} 含量的关系分析显示,硫酸盐具有多种来源,主要包括石膏溶解、黄铁矿氧化、化肥淋滤与工业废水下渗污染。除原生地质成因影响外,工矿企业的废水下渗是造成当地地下水硫酸盐含量升高的主要原因。

关键词: 岩溶地下水; 水化学; 硫酸盐; 硫同位素; 枣庄市

中图分类号: X142; X523 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)12-4690-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.201604182

Identification of Sulfate Sources in the Groundwater System of Zaozhuang: Evidences from Isotopic and Hydrochemical Characteristics

MA Yan-hua¹, SU Chun-li^{1*}, LIU Wei-jiang^{1,2}, ZHU Ya-peng¹, LI Jun-xia¹

(1. State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China; 2. Chinese Academy for Environmental Planning, Beijing 100012, China)

Abstract: Karst groundwater is an important source of water supply for the industrial and agricultural proposes and drinking water in Zaozhuang City. In recent years, with the development of industrialization and increasing of domestic water consumption, the sulfate pollution of karst groundwater has become a serious problem. 36 samples of surface and different depth of groundwater were collected in southern Zaozhuang City in August, 2014. Based on the analysis of the hydrochemical composition and the isotopic characteristics of δD , $\delta^{18}O-H_2O$, and $\delta^{34}S-SO_4^{2-}$, this paper analyzed the influence of hydrogeochemical evolution of groundwater and human input in the area, in order to identify the scope and ways of sulfate pollution. The results showed that the basic hydrochemical type was $HCO_3 \cdot SO_4-Ca$, formation of geochemical components mainly included the dissolution of carbonate and sulfate minerals, oxidation of pyrite and the influence of human activities. Moreover, the main recharge of groundwater in study area was the atmospheric precipitation. The hydraulic connection was closely linked between the surface water and different depth of groundwater. The variation range of groundwater $\delta^{34}S-SO_4^{2-}$ values was from 0.2‰ to 9.3‰, and the relationship between the $\delta^{34}S-SO_4^{2-}$ value and SO_4^{2-} value of groundwater showed different sources of sulfate. The sources of sulfate in groundwater included the dissolution of gypsum, the oxidation of pyrite, the leaching of fertilizer and infiltration of domestic sewage and industrial wastewater. In addition to the original geological factors, wastewater infiltration of industrial and mining enterprises was the main reason for the increase of sulfate content in the groundwater.

Key words: karst groundwater; hydrochemistry; sulfate; sulfur isotope; Zaozhuang City

枣庄市地处鲁中南低山丘陵区,丰富的碳酸岩类裂隙岩溶地下水是区域工农业生产以及居民饮用的重要水源。然而,由于其较高的水力传导率和较强的地表水-地下水相互作用,岩溶地下水系统极具脆弱性,非常容易遭受污染,且极难修复^[1~3]。我国北方地区岩溶地下水系统的主要排泄区中,超过 20% 的地下水水质恶化,水质均在 III 级以下^[4]。近年来,随着经济发展和城市建设,枣庄市岩溶水地下

水质污染日益加重,超过《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006)的主要指标包括 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、溶解性总固体(total dissolved solids, TDS)、总硬度(以 $CaCO_3$ 计,下同)等。其中, SO_4^{2-} 超标严重,含量高

收稿日期: 2016-04-23; 修订日期: 2016-07-23

基金项目: 环境保护公益性行业科研专项(2016A098)

作者简介: 马燕华(1991~),女,硕士研究生,主要研究方向为地下水污染与防治, E-mail: yanhua_ma9911@hotmail.com

* 通讯联系人, E-mail: chl.su@cug.edu.cn

达 $920.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

研究区内碳酸盐岩含水层多被松散岩类和碎屑岩掩埋,单一的地面勘探和研究工作难以解析地下水硫酸盐污染的原因,而环境同位素方法作为传统水文地质方法的扩充,有助于查明地下水的演化过程及化学成分的来源^[5,6]。

水体氢氧同位素、溶解性硫酸盐³⁴S 同位素及水化学方法相结合,逐渐用于识别地下水来源和水-岩作用过程,以及指示人为活动对地下水硫酸盐污染的影响,如西南贵州地区^[7,8]、山西岩溶地区^[9-12]、华北平原^[13]、广西河池地区^[14]等。本研究在区域水文地质条件调查的基础上,利用水化学和环境同位素相结合的方法,分析了山东省枣庄市南部地下水水化学演化过程和人为活动对地下水中硫酸盐的贡献及污染途径,以期切实保障地下水环境安全提供科学依据。

1 研究区概况

研究区地处山东省枣庄市中南部低山丘陵区,地理位置为 $117^{\circ}10' \sim 117^{\circ}50' \text{E}$, $34^{\circ}26' \sim 35^{\circ}00' \text{N}$ 之间(图 1)。地势东北高,西南低,呈东北向南西倾伏状。由于地质构造的差异和不同岩性抗风化、抗侵蚀能力的区别,形成了枣庄市较复杂的地形地貌,包括低山、丘陵、山间盆地山前平原、河漫滩、沿湖洼地等多类型。该区域属暖温带半湿润季风大陆型气候,四季分明,春冬干燥,夏秋湿润多雨。多年

(1958 ~ 2009 年)平均降水量 815.8 mm ,平均蒸发量 1730.7 mm ^[15]。

枣庄市大地构造属于中朝准地台鲁西中台隆鲁西断块,区域地质构造复杂,主要以褶皱和断裂为主。区内地层发育比较齐全,出露地层包括古生界寒武系长清群及九龙群、奥陶系、石炭系、二叠系和新生界第四系。地层岩性以碳酸盐岩为主,其主要为灰岩、泥质灰岩、白云质灰岩、白云岩、泥云岩。

地下水含水岩组按储水空隙特征划分为松散岩类孔隙水、碳酸盐岩类裂隙岩溶水、碎屑岩和变质岩裂隙水三大类。

松散岩类含水层分布于峰城东南至台儿庄及韩庄运河两岸,第四系厚度 $10 \sim 38 \text{ m}$,自北向南砂层层数增多,厚度加大,岩性以中粗砂为主,为中强富水地段(图 1);碳酸岩类含水地层包括寒武系九龙群三山子组和奥陶系马家沟组,岩性以灰岩和白云岩为主,主要分布于陶枣盆地、峰城断块等地段的南部边缘地带,呈裸露-半裸露状态,岩溶形态主要为溶蚀裂隙、蜂窝状溶蚀及溶洞等,富水性极好,多为地下水的补给径流区;碎屑岩类含水地层包括寒武系长清群馒头组、九龙群崮山组及炒米店组,为碎屑岩夹碳酸盐岩组合,富水性差,石炭-二叠系为煤系地层的上覆地层,由砂岩、砾岩、粘土岩组成,裂隙不发育,分散于陶枣盆地、峰城断块等地段。变质岩类含水层为网状风化裂隙及脉状构造裂隙,

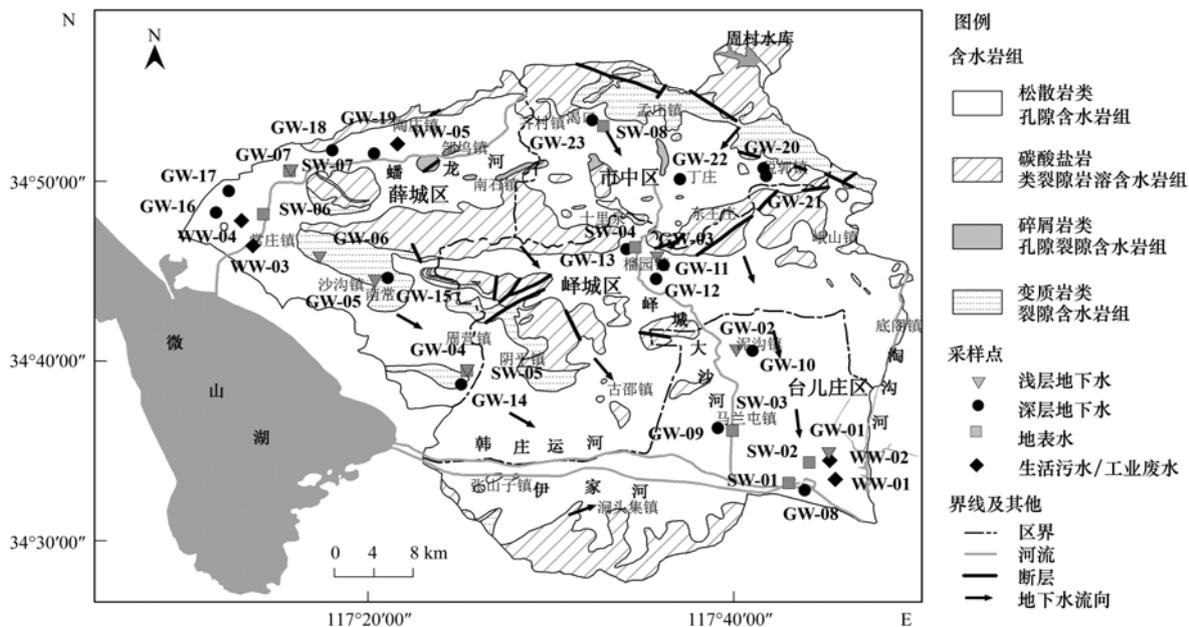


图 1 枣庄市南部水文地质和采样点分布示意

Fig. 1 Simplified hydrogeologic map of the Zaozhuang City and location of the sampling points

主要岩性为闪长岩、石英闪长岩、花岗岩和变粒岩等,分布在薛城、南常和枣庄附近,裂隙不发育,富水性微弱。

区内水系发育,除韩庄运河和伊家河为南四湖的泄洪河道外,其它主要河流均发源于东北部低山丘陵区,且多为季节性河流。其中,蟠龙河流入南四湖,峰城大沙河、淘沟河等汇入韩庄运河。

地下水的补给来源主要有大气降水和地表水渗漏补给。地下水的径流方向和地形及岩层的倾斜方向大体一致,接受补给后总体自北向南,自西向东径流,汇流后由南东方向径流排泄。地下水排泄方式主要是人工开采,主要有十里泉、丁庄-东王庄和渴口等3个集中供水水源地。此外,矿坑排水及径流排泄,也是地下水排泄的重要方式。

2 材料与方法

采样时间为2014年8月,共采集样品36组,包括浅层孔隙地下水样7组,深层裂隙岩溶水样16组,地表水样8组(SW)及污、废水样5组(WW)(图1)。采用HACH便携式多参数分析仪(型号HQ30d)野外现场测定水样的pH、水温、电导率(electrical conductivity, EC)和氧化还原电位(redox potential, Eh),并于24h内采用盐酸滴定法测定其碱度。

样品采用预清洗干净的高密度聚乙烯瓶采集,

取样前均用待取水样润洗3次。样品装满样品瓶,不留顶空,密封后低温保存。采集的所有水样经0.45 μm的醋酸纤维滤膜过滤,用于阳离子分析水样加酸酸化至pH < 2。

阴离子采用ICS-1100离子色谱仪测试,阳离子采用电感耦合等离子体发射光谱仪[型号ICP-OES(ICAP 6300)]测试,测试精度均为±0.001 mg·L⁻¹。所有主量元素分析误差均控制在7%以内。

δD(‰)和δ¹⁸O(‰)采用液态水同位素分析仪(型号IWA-35-EP)测定,测试精度分别为±0.6‰和±0.2‰。硫酸盐同位素样品预处理采用化学沉淀法将过滤后的水样加盐酸酸化至pH < 2,并与BaCl₂完全反应生成BaSO₄沉淀。采用DTPA试剂溶解再沉淀法(DDARP)进行纯化制备为纯净的BaSO₄沉淀。纯化后的BaSO₄与O₂及V₂O₅燃烧并转化为SO₂后测δ³⁴S(‰)值。δ³⁴S-SO₄²⁻值由元素分析仪-同位素比值质谱仪(型号DELTA V PLUS)测试,测试精度为±0.2‰。以上测试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。

3 结果与讨论

3.1 区域地下水水化学分析及硫酸盐分布特征

3.1.1 地下水水化学特征

研究区所采集地下水、地表水样的水化学参数统计分析结果如表1所示。区域地下水的pH值呈

表1 枣庄市南部地下水、地表水样的主要水化学指标统计结果

Table 1 Results of hydrochemical parameters of groundwater and surface water samples from the south of Zaozhuang City

指标	浅层地下水(n=7)			深层地下水(n=16)			地表水(n=13)		
	最小值	最大值	平均值	最小值	最大值	平均值	最小值	最大值	平均值
T/°C	17.1	25.0	20.1	17.0	29.5	21.1	25.0	34.6	29.6
pH	6.70	7.43	7.13	6.82	7.43	7.15	6.22	8.77	7.94
Eh/mV	21.5	111.2	73.0	43.7	115.2	88.0	-99.7	89.0	35.6
EC/μS·cm ⁻¹	630	1 619	1 023	641	2 042	1 181	740	2 400	1 538
TDS/mg·L ⁻¹	455.0	1 244	846.0	411.0	1 698	843.0	472.0	1 802	1 084
总硬度/mg·L ⁻¹	372.8	1 010	649.1	280	927.1	591.8	296.8	843.4	552.1
Cl ⁻ /mg·L ⁻¹	22.63	246.7	107.1	26.00	239.6	77.09	32.14	182.4	103.3
NO ₃ ⁻ /mg·L ⁻¹	18.9	357.7	122.9	31.6	418.3	101.2	<0.1	358.4	41.6
SO ₄ ²⁻ /mg·L ⁻¹	83.4	329.6	161.0	21.9	920.2	224.9	70.3	1 080	471.2
HCO ₃ ⁻ /mg·L ⁻¹	219.4	468.9	340.8	243.3	495.5	328.9	97.3	553.0	238.6
Br ⁻ /mg·L ⁻¹	0.01	0.62	0.22	0.04	0.23	0.10	0.04	0.24	0.12
K ⁺ /mg·L ⁻¹	1.40	2.90	2.03	1.40	13.70	3.39	2.60	16.50	10.49
Na ⁺ /mg·L ⁻¹	16.50	67.70	34.84	13.60	160.6	50.57	22.80	343.4	133.8
Ca ²⁺ /mg·L ⁻¹	127.9	358.1	224.5	89.2	290.8	193.2	74.9	287.6	162.9
Mg ²⁺ /mg·L ⁻¹	12.93	28.07	21.43	9.85	54.86	26.53	20.02	67.94	35.32
Fe ²⁺ /mg·L ⁻¹	—	0.09	0.04	—	0.25	0.08	—	0.20	0.09
SI(方解石)	0.22	0.55	0.40	0.13	0.73	0.36	-0.87	1.60	0.92
SI(石膏)	-1.48	-0.72	-1.15	-2.09	-0.41	-1.16	-1.64	-0.47	-0.96
SI(芒硝)	-8.22	-6.58	-7.67	-9.26	-5.44	-7.45	-8.57	-5.12	-6.67

1) “—”表示未检出

近中性或弱碱性, 浅层地下水和深层地下水的 pH 平均值分别为 7.13 和 7.15. EC、TDS、总硬度以及主要离子含量变化幅度较大, 且浅层地下水含量均略高于深层地下水. 浅层地下水和深层地下水的 TDS 的变化范围分别为 $455.0 \sim 1\,244 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $411.0 \sim 1\,698 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均值分别为 $846.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $843.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 总硬度变化范围分别为 $372.8 \sim 1\,010 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $280.0 \sim 927.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均值分别为 $649.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $591.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

区域地下水的水化学类型以 $\text{HCO}_3^- \cdot \text{SO}_4^{2-} \cdot \text{Ca}$ 型为主(图 2). 浅层地下水和深层地下水中各种离子的含量差异不大, 阳离子中 Ca^{2+} 占优势, 摩尔分数为 50% ~ 87%, Mg^{2+} 和 Na^+ 的含量均较低; 阴离子 HCO_3^- 占优势, Cl^- 的含量较低, SO_4^{2-} 的相对含量变化较大. 部分地下水样的 SO_4^{2-} 超标, 最高可达 $920.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 远大于世界卫生组织(World Health Organization, WHO) 国际饮用水卫生标准推荐值 ($250 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). 值得注意的是, 该区地下水硝酸盐污染也非常严重, 平均含量为 $107.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 最高可达 $418.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

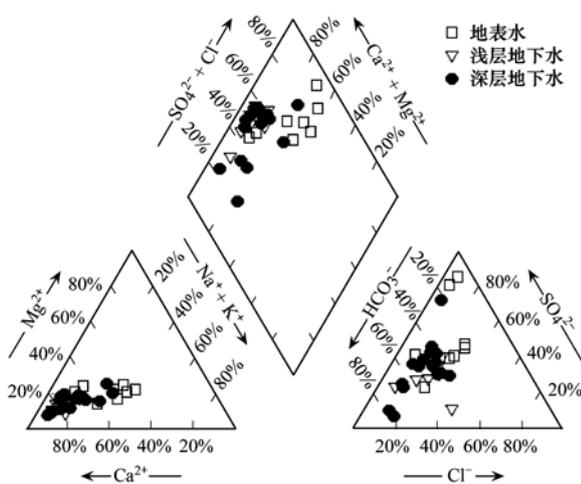


图 2 枣庄南部水域 piper 三线图

Fig. 2 Piper plot of water samples from the south of Zaozhuang

3.1.2 硫酸盐的空间分布特征及潜在人为因素

采用 ArcGIS 10.2 软件的空间分析模块, 用内插法绘制了研究区地表水、浅层和深层地下水中 SO_4^{2-} 浓度空间分布图(图 3). 由图 3(a) 可知, 枣庄市地表水硫酸盐污染主要分布在薛城区和台儿庄区的东南部. 薛城区内有大量工矿企业, 包括煤矿企业、热电公司、造纸厂、玻璃厂等, 这些企业产生的高硫酸盐含量的矿坑排水和工业废水, 是潜在的硫酸盐污染源. 该区地势呈东北向西南倾伏状, 蟠龙

河中游支流西沙河(SW-07)和下游(SW-06)河水中的 SO_4^{2-} 浓度分别高达 $966.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1\,080 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 上游的煤矿排污(WW-05)的 SO_4^{2-} 浓度为 $855.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 污水直接流入河道^[16], 影响中下游水质[图 3(a)]; 蟠龙河下游采样点 SW-06 附近还存在市政排污(WW-03)和造纸废水(WW-04)排放, 这两个污、废水样品具有较高含量的 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 Na^+ 和 Ca^{2+} . 其中, SO_4^{2-} 含量分别高达 $357.6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $788.7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 大量污、废水通过专用排水渠或自然沟渠汇入蟠龙河, 严重影响蟠龙河水质. 台儿庄区韩庄运河采样点 SW-01 (SO_4^{2-} 浓度为 $288.9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 硫酸盐超标, 其附近的市政排污 WW-01 (SO_4^{2-} 浓度为 $352.4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 和化工废水 WW-02 (SO_4^{2-} 浓度为 $536.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 的硫酸盐含量明显高于河水 SW-01. 生活污水和生产废水被直接或间接地排放到韩庄运河, 对韩庄运河的水质产生直接影响.

高硫酸盐 ($\text{SO}_4^{2-} > 250 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 负荷的浅层地下水(埋深 $\leq 50 \text{ m}$) 主要分布于市中区与峰城区交界一带[图 3(b)], 与地表水硫酸盐污染区似乎不存在明显联系. 枣庄南部地下水硫酸盐浓度的垂向分布情况如图 4 所示, 在深度小于 50 m 的浅层孔隙含水层中, 除了采自峰城区的浅层水 GW-03 (SO_4^{2-} 含量为 $329.6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 之外, 硫酸盐浓度普遍低于 $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 浅层水 GW-03 (井深 30 m) 的 SO_4^{2-} 浓度明显高于附近深层水 GW-12 (井深: 100 m, SO_4^{2-} 含量: $185.7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 和 GW-13 (井深: 200 m, SO_4^{2-} 含量: $290.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). 该区采样点分布于农村地区, 周围无工矿企业, 主要为农业和生活污染源. GW-03、12、13 地下水样品中 NO_3^- 、 Cl^- 、 K^+ 、 Na^+ 含量都较高, 指示人类活动的大量输入, 如化肥 (KNO_3 、 KCl 等) 淋滤渗入到含水层导致.

深层地下水(埋深 $> 50 \text{ m}$) 硫酸盐重污染区主要分布于薛城区及市中区与峰城区的交界一带[图 3(c)], 恰好与蟠龙河和峰城大沙河流经地区一致. 硫酸盐含量异常高点为薛城区深层地下水 GW-19(图 4), 其井深 235 m, SO_4^{2-} 浓度为 $920.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 该井位于薛城区齐湖水源地供水井, 含水层岩溶裂隙发育较好, 易受到地表矿坑排污(WW-05)通过松散孔隙下渗的影响. 市中区与峰城区的交界一带, 深层地下水硫酸盐重污染区与上述浅层地下水硫酸盐重污染区重合, 指示了农业污染的影响.

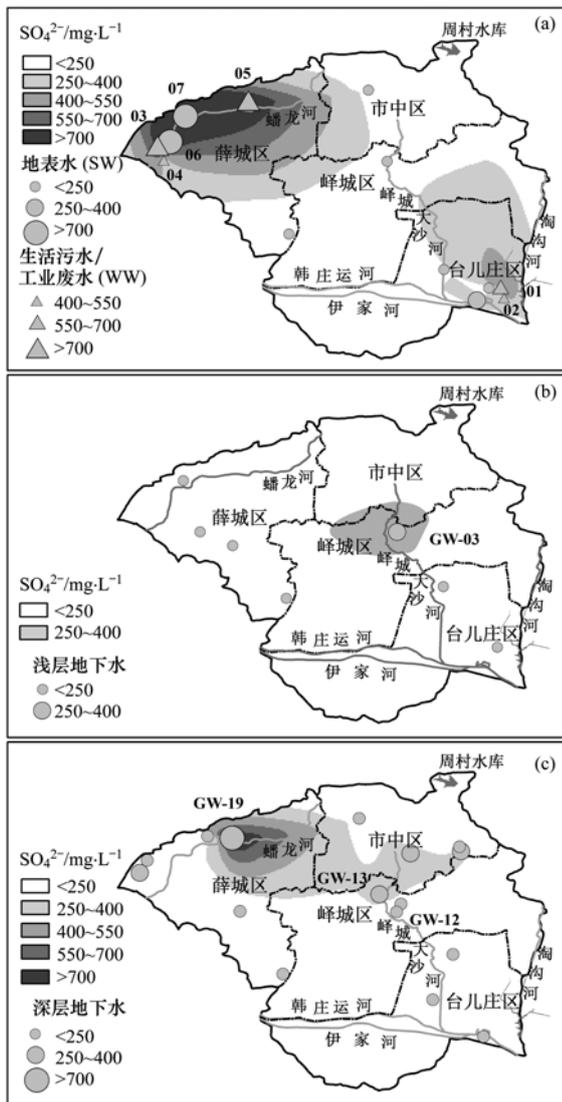


图3 枣庄南部地表水、地下水 SO_4^{2-} 空间分布

Fig. 3 Spatial distribution of sulfate concentration in surface water and groundwater in the south of Zaozhuang

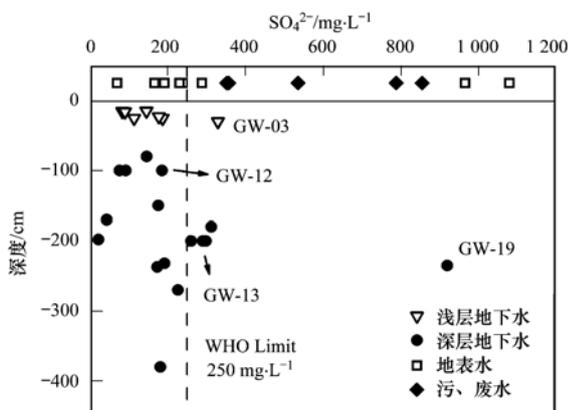


图4 枣庄南部水域 SO_4^{2-} 的垂向分布

Fig. 4 Vertical distribution of sulfate concentration in the south of Zaozhuang

3.2 地下水补给来源及水化学演化过程

3.2.1 地下水补给来源

区域地下水和地表水的 δD 和 $\delta^{18}O$ 含量统计见表2. 由图5可知,不论是浅层地下水、深层地下水,还是地表水,其值都处于中国大气降水线 (Chinese Meteoric Water Line, CMWL) 附近,并向右侧偏移且靠近斜率为5.94的蒸发线,这说明区域地下水主要是来源于大气降水补给,且经历了不同程度的蒸发作用.

表2 枣庄南部地表水与地下水样品氢氧、硫同位素统计表

Table 2 Results of hydrogen and oxygen, sulfur isotopes of groundwater and surface water samples from the south of Zaozhuang

指标	$\delta D/\text{‰}$	$\delta^{18}O\text{-}H_2O/\text{‰}$	$\delta^{34}S\text{-}SO_4^{2-}/\text{‰}$
河水	最大值	-43.1	-5.4
	最小值	-55.5	-7.7
	平均值	-49.4	-6.6
浅层地下水	最大值	-48.1	-6.7
	最小值	-61.9	-8.3
	平均值	-55.3	-7.6
深层地下水	最大值	-45.5	-6.1
	最小值	-59.3	-8.3
	平均值	-54.9	-7.6
市政排污	WW-01	—	—
	WW-03	—	—
	WW-05	—	—
造纸废水	WW-04	—	—
煤坑排污	WW-05	—	—
化工废水	WW-02	—	—

1) “—”表示未检测

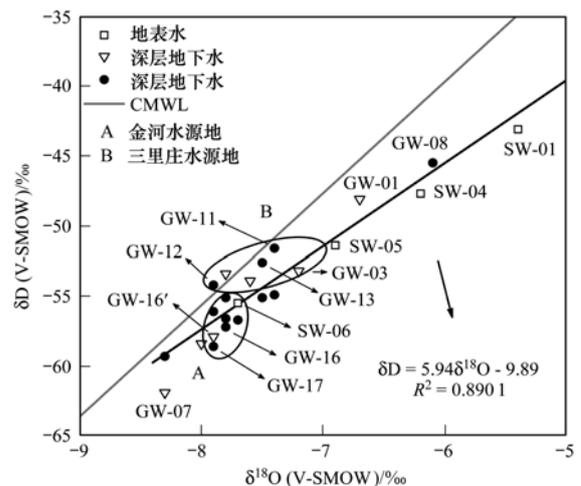


图5 枣庄南部水体 δD - $\delta^{18}O$ 关系

Fig. 5 Relationship between δD and $\delta^{18}O$ in the south of Zaozhuang

地表水和不同层位地下水的氢氧同位素组成不同,指示了其来源和所经历的循环过程的差异,在一定程度上也反映了其间的相互作用关系^[17]. 薛城

区金河水源地(图 5 中 A 组水样)地含水层上层为第四系砂砾石层,下伏碳酸盐岩层岩溶裂隙较为发育. 该区水源地深层岩溶水样 GW-17 的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 值较低,分别为 -7.9‰ 和 -58.6‰ ,与其上层第四系浅层孔隙水样 GW-16'(井深 18 m,距 GW-16 深约 182 m)的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 值几乎相同(分别为 -7.9‰ 和 -57.9‰). 该区浅层孔隙水水位(3~5 m)低于深层承压水水位(含水层顶板埋深 35~40 m),两者 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 含量相当,水化学成分相似,指示两者水力联系通畅. 另外,该区蟠龙河的水样 SW-06 与其附近所采深层地下水样 GW-16 的 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 同位素含量相当,均较低,在 δD - $\delta^{18}\text{O}$ 关系图中分布位置接近,指示了地下水对河水补给的可能性.

峰城区三里庄水源地(图 5 中 B 组水样)多为碎屑岩夹碳酸盐岩组合,附近主要河流有峰城大沙河,其地下水的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 值较薛城区金河水源地更为富集,说明接受地表水的入渗补给. 浅层水采样点 GW-03(井深 30 m)的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 值(分别为 -7.2‰ 和 -53.2‰)与附近深层水采样点 GW-13 的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 值(分别为 -7.5‰ 和 -52.6‰)相近,说明该地区浅层水与深层水存在一定的水力联系;与附近地表水采样点 SW-04 的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 值(分别为 -6.2‰ 和 -47.7‰)相差较大,且地表水 SW-04 位于蒸发线上,表明该区域地表水经历了较强的蒸发作用,但对地下水补给影响不大.

台儿庄区张庄水厂(水源地)的浅层地下水 GW-01(井深 25.5 m)、深层地下水 GW-08(井深 232 m)及其附近韩庄运河水 SW-01 的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 值明显高于薛城区及峰城区的采样点,且分布较为分散,位于蒸发线附近(图 5),表明该区域地表水经历了较强的蒸发作用,且与地下水水力联系密切,是地下水的重要补给来源.

3.2.2 水-岩作用对硫酸盐变化的控制

水化学组成变化的主要影响因素首先是物质来源,其次是不同的地球化学反应过程,分析不同元素之间的相关关系以及控制水化学的各种化学反应过程可揭示控制硫酸盐含量的各种因素和机制^[18]. 地下水中的硫酸盐来源主要有 3 种: 矿物溶解、大气沉降和污染物输入^[19,20]. 影响硫酸盐变化的化学反应涉及矿物的溶解平衡、氧化还原和生物作用^[21,22].

区内的含水层岩性以碳酸盐岩(石灰岩和白云岩)为主,其次为碎屑岩,局部地区存在膏岩层和煤层. 不同岩石矿物的溶解首先决定了水化学组成. 该区地表水和地下水中硫主要以 SO_4^{2-} 形式存在. 由 Cl^-/Br^- 比值与 Cl^- 离子浓度的关系[图 6(a)]可知,该区域浅层与深层地下水受一定的蒸发作用的影响,岩溶地下水在蒸发浓缩过程中逐渐变为以硫酸盐为主要成分的地下水. 地下水中 SO_4^{2-} 浓度与 TDS 值正相关($R^2 = 0.5580$)[图 6(b)],说明

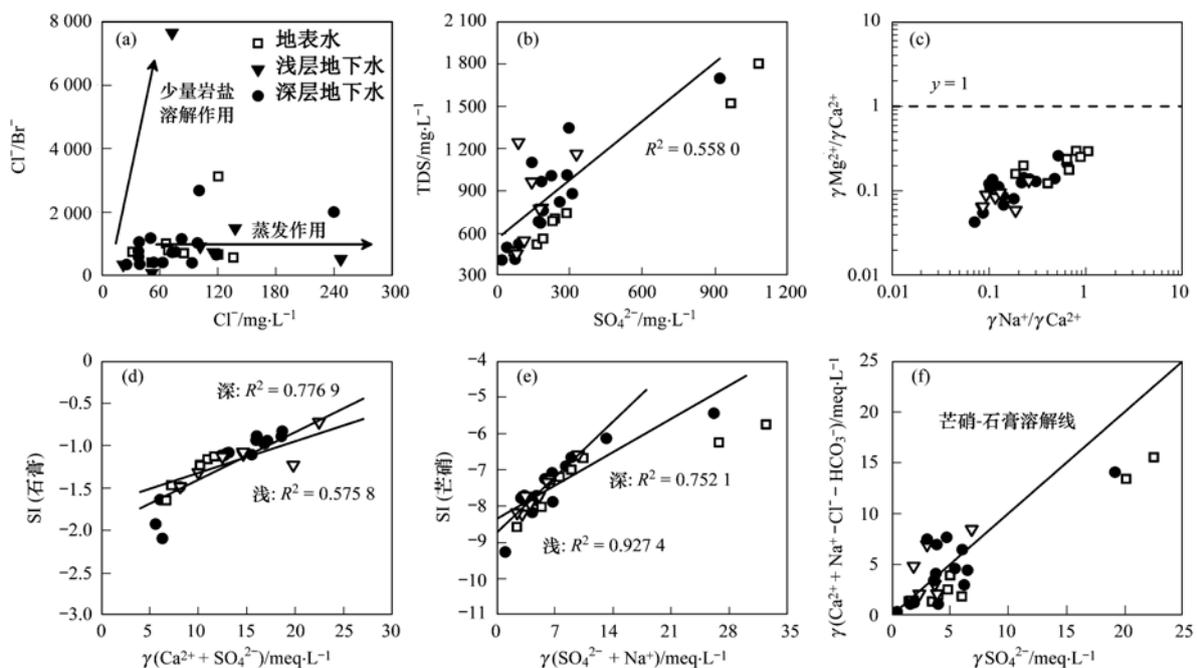
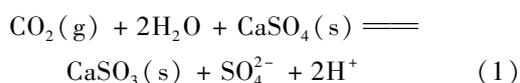


图 6 枣庄南部地下水的离子关系

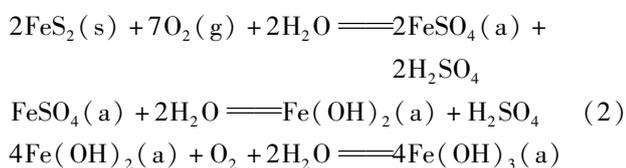
Fig. 6 Ionic relationships of groundwater in the south of Zaozhuang

SO_4^{2-} 是地下水的主要盐分之一. 地下水中 $\gamma\text{Mg}^{2+}/\gamma\text{Ca}^{2+}$ 均小于 1 [图 6(c)], 表明研究区内地下水化学组分主要受方解石和石膏等贫镁矿物的影响. 采用 PHREEQC V3.0 计算地下水中方解石和石膏的饱和指数 (saturation index, SI) 表明, 石膏的饱和指数均为负值 (表 1), 远未达到饱和, 在地下水中均可发生进一步溶解, 而方解石处于过饱和状态. $\gamma(\text{SO}_4^{2-} + \text{Ca}^{2+})\text{-SI}$ (石膏) 与 $\gamma(\text{SO}_4^{2-} + \text{Na}^+)\text{-SI}$ (芒硝) 均存在正相关关系 [图 6(d)、6(e)], 说明蒸发岩矿物如石膏/芒硝的溶解是地下水中的硫酸盐的主要来源. $(\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+} - \text{Cl}^- - \text{HCO}_3^-)$ 与 SO_4^{2-} 的关系图 [图 6(f)] 显示, 大部分地下水分布在芒硝-石膏溶解线及其附近, 表明芒硝-石膏的溶解是该地区 SO_4^{2-} 含量的主要来源之一. 深层地下水中 $\gamma(\text{SO}_4^{2-} + \text{Ca}^{2+})$ 与 SI (石膏) 的线性相关性明显高于浅层地下水, 说明石膏的溶解对深层地下水的贡献较大. 在溶解性 CO_2 存在情况下, 石膏持续溶解过程导致方解石过饱和而沉淀. 由于在水中 CaSO_4 的溶解度大约是 CaCO_3 的溶解度的 299 倍^[23], 因此会出现反应 [式(1)]:



根据上式, 喀斯特地下水从石膏岩层中将 SO_4^{2-} 优先溶解出来, 然后很快再与碳酸盐矿物反应, 而使硫酸盐离子与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 以及 HCO_3^- 同时增加.

此外, 枣庄南部含煤地层含有较多的硫化物, 在氧气充足条件下, 氧化铁杆菌可氧化 FeS_2 形成硫酸, 并与水中的 Fe^{2+} 反应形成氢氧化铁 (三价) [式(2)], 同时释放氢离子进入地下水中, 进而降低水体的 pH 值^[18], 具体反应如下:



黄铁矿溶滤液一般具有 SO_4^{2-} 、总硬度、TDS 含量高, 且铁离子的含量会增加的特点. 采自市中区深层地下水 GW-22 (井深 180 m) 位于陶枣盆地, 区域含煤地层中分布有较多黄铁矿. 监测发现, GW-22 地下水样的 SO_4^{2-} 含量 ($312.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 在阴离子中占绝对优势 (46%), TDS 含量为 $880.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 总硬度为 $605.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Fe^{2+} 含量为 $0.09 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 推测其水化学特征即与上述硫化物

的氧化有关.

3.3 硫同位素组成及指示意义

含水层之间的水力联系状况一定程度上决定着地下水的污染特征^[24]. 结合水文地质条件和含水层的水力联系特征, 采用硫同位素进一步识别地下水中硫酸盐的来源. 由图 7(a) 可以看出, $\delta^{34}\text{S}$ 与 SO_4^{2-} 没有明显的相关关系, 说明 SO_4^{2-} 的来源较为复杂. 深层地下水的 $\delta^{34}\text{S}\text{-SO}_4^{2-}$ 值的变化范围在 $0.2\text{‰} \sim 8.1\text{‰}$, 平均值为 3.0‰ (表 2), 变化范围较大, 表明其有多种混合来源. 根据图 7(a) 所示, 将地下水中硫酸盐分为 3 个主要来源.

A 组: 地下水的 $\delta^{34}\text{S}\text{-SO}_4^{2-}$ 值较高, $\delta^{34}\text{S}$ 值的变化范围为 $8.1\text{‰} \sim 9.3\text{‰}$ (GW-01、08、21), 符合陆相蒸发岩硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}$ 值范围为 $-14\text{‰} \sim 10\text{‰}$ ^[25]. 区内有奥陶系马家沟组石膏地层, 石膏溶解会增加地下水中的 SO_4^{2-} 浓度, 推测该端元为石膏的溶解. 同时, 由图 7(b) 可以看出, 水体的 $\delta^{34}\text{S}$ 值与石膏的饱和指数大体呈负相关, $\delta^{34}\text{S}$ 值越富集, SI (石膏) 值越负, 表明石膏在水-岩相互作用时越易溶解.

B 组: 其 $\delta^{34}\text{S}\text{-SO}_4^{2-}$ 值相较 A 组贫, $\delta^{34}\text{S}$ 值的变化范围为 $1.1\text{‰} \sim 3.7\text{‰}$ [图 7(a)], 但采样点分布较为分散, 硫酸盐来源较为复杂. ①市中区陶枣盆地内上覆石炭-二叠系的一套海陆交互的煤系地层, 其深层地下水 GW-22 的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 2.0‰ . 黄铁矿氧化物中 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 $-15\text{‰} \sim 4\text{‰}$ ^[26], 黄铁矿氧化过程中并不发生硫同位素的显著分馏^[27]. 据研究显示^[28], 华北晚古生代煤中黄铁矿存在 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 2.08‰ , 与 GW-22 点的地下水硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}$ 值一致, 表明其主要来源于岩溶含水层上覆煤系地层中黄铁矿氧化溶解并补给岩溶水. ②B 组大部分点 (GW-03、11、12、13) 位于峯城区与市中区的交界一带 (三里庄水源地区内), 为蔬菜大棚种植区域, $\delta^{34}\text{S}$ 值为 $1.3\text{‰} \sim 3.5\text{‰}$, 符合亚洲城市化肥中 $\delta^{34}\text{S}$ 值的宽泛范围 ($-5\text{‰} \sim 17\text{‰}$)^[29-31], 推测为化肥淋用的影响. ③深层地下水点 GW-16 和 GW-17 位于薛城区西北部, 其 $\delta^{34}\text{S}$ 值 (分别为 2.7‰ 和 3.1‰) 与附近的市政排污 ($\delta^{34}\text{S} = 1.7\text{‰}$) 和造纸废水 ($\delta^{34}\text{S} = 3.9\text{‰}$) 相近, 说明来源于污、废水的排放.

C 组: 单一点源 GW-19 ($\delta^{34}\text{S} = 0.2\text{‰}$) 与煤坑排污的 $\delta^{34}\text{S}$ 值 (2.0‰) 接近 [图 7(a)], 具有高 SO_4^{2-} 含量 ($920.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 和低 $\delta^{34}\text{S}$ 的特点, 可能与来自上层第四系孔隙水混合. 通过薛城区金河水源地地下水氢氧同位素分析已证明浅层孔隙水与深层裂隙水存在水力联系, 表明受上层含水层的下渗作用的影

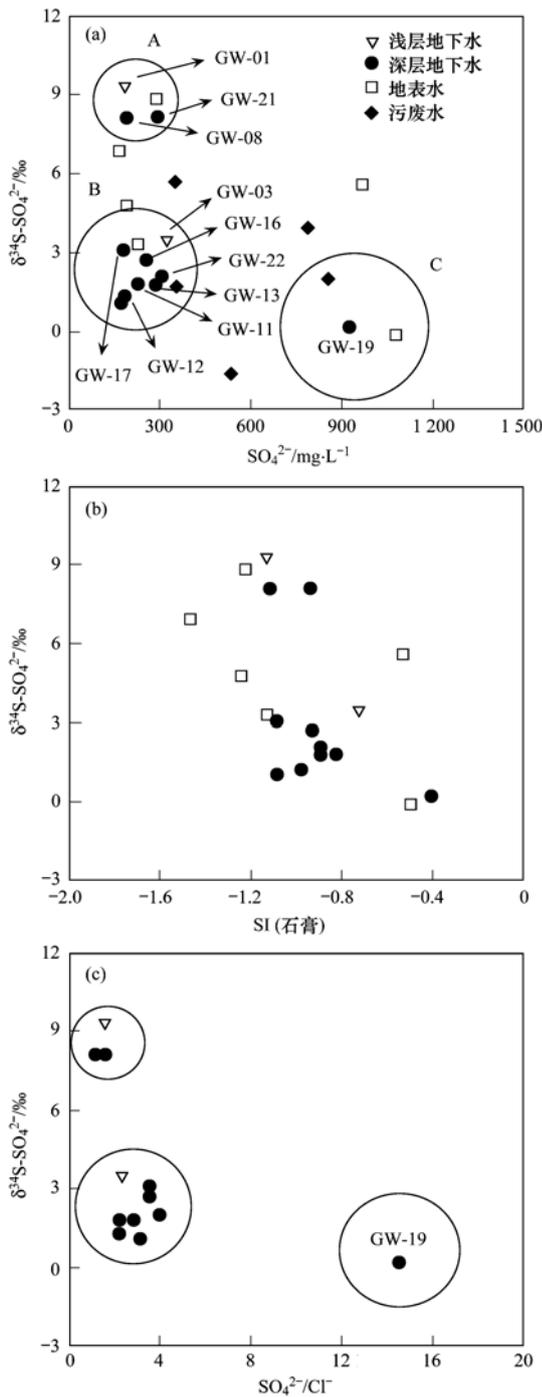


图 7 枣庄南部水体 $\delta^{34}\text{S}-\text{SO}_4^{2-}$ 与 SO_4^{2-} 、SI(石膏)和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ 的关系

Fig. 7 Relationship between $\delta^{34}\text{S}-\text{SO}_4^{2-}$ and concentration of SO_4^{2-} , SI (gypsum) value and concentration ratio of SO_4^{2-} and Cl^- in the south of Zaozhuang

响,深层地下水遭受矿坑排水的污染. 由图 7(c)可以看出, GW-19 点的 $\delta^{34}\text{S}$ 值伴随特高的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ 而表现为氧化性环境, 含水层为强交替环境、强补给和相对高渗透条件. 当潜水渗入深层含水层时, 硫

酸盐也被运输到原始的深层地下水中. 因此, 矿坑排水入渗是造成地下水高含量硫酸盐的主要原因.

4 结论

(1) 枣庄南部地下水水化学类型为 $\text{HCO}_3^- \cdot \text{SO}_4-\text{Ca}$, 水化学组分主要来源于碳酸盐岩的溶解, 受方解石和石膏等贫镁矿物的影响. 研究区内局部地区存在煤层和膏岩层, 硫酸盐矿物的溶解和富硫煤层中硫化物的氧化也是造成该区地下水硫酸盐较高的内在因素.

(2) 地下水硫酸盐污染集中分布在薛城区及市中区与峰城区的交界一带, 人为输入是地下水硫酸盐含量增加的另一重要影响因素. 薛城区内工矿企业(如括煤矿企业、热电公司、造纸厂等)排污可通过松散孔隙及溶蚀裂隙下渗进而污染深层岩溶水; 市中区与峰城区的交界处为硫酸盐、硝酸盐双高的大棚种植区域, 化肥的使用直接影响地下水中 SO_4^{2-} 含量变化.

(3) 深层地下水的 $\delta^{34}\text{S}-\text{SO}_4^{2-}$ 值分布在 $0.2\text{‰} \sim 8.1\text{‰}$ 这一相对宽泛的范围, 反映了当地硫酸盐来源的多源性. 通过水文地质条件、含水层的水力联系与 $\delta^{34}\text{S}-\text{SO}_4^{2-}$ 值的综合分析推断出, 地下水 SO_4^{2-} 的主要来源包括石膏的溶解、黄铁矿的氧化、化肥的淋用和工业废水的下渗. 除原生地质成因外, 矿坑排污入渗地下水是造成地下水高含量硫酸盐的主要原因.

参考文献:

[1] Heinz B, Birk S, Liedl R, *et al.* Water quality deterioration at a karst spring (Gallusquelle, Germany) due to combined sewer overflow: evidence of bacterial and micro-pollutant contamination [J]. *Environmental Geology*, 2009, **57**(4): 797-808.

[2] Li S L, Liu C Q, Li J, *et al.* Geochemistry of dissolved inorganic carbon and carbonate weathering in a small typical karstic catchment of Southwest China: isotopic and chemical constraints [J]. *Chemical Geology*, 2010, **277**(3-4): 301-309.

[3] Li X D, Liu C Q, Harue M, *et al.* The use of environmental isotopic (C, Sr, S) and hydrochemical tracers to characterize anthropogenic effects on karst groundwater quality: a case study of the Shuicheng Basin, SW China [J]. *Applied Geochemistry*, 2010, **25**(12): 1924-1936.

[4] 梁永平, 王维泰, 赵春红, 等. 中国北方岩溶水变化特征及其环境问题 [J]. *中国岩溶*, 2013, **32**(1): 34-42.
Liang Y P, Wang W T, Zhou C H, *et al.* Variations of karst water and environmental problems in North China [J]. *Carsologica Sinica*, 2013, **32**(1): 34-42.

[5] Mendoza O T, Ruiz J, Villaseñor E D, *et al.* Water-rock-tailings interactions and sources of sulfur and metals in the subtropical mining region of Taxco, Guerrero (southern Mexico): a multi-isotopic approach [J]. *Applied Geochemistry*, 2016, **66**: 73-81.

- [6] Al-Charideh A. Isotopic evidence to characterize the sources of sulfate ions in the carbonate aquifer system in Aleppo basin (North Syria) [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2015, **73** (1): 127-137.
- [7] Liu C Q, Lang Y C, Satake H, *et al.* Identification of anthropogenic and natural inputs of sulfate and chloride into the karstic ground water of Guiyang, SW China: combined $\delta^{37}\text{Cl}$ and $\delta^{34}\text{S}$ approach [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42** (15): 5421-5427.
- [8] Lang Y C, Liu C Q, Li S L, *et al.* Tracing natural and anthropogenic sources of dissolved sulfate in a karst region by using major ion chemistry and stable sulfur isotopes [J]. *Applied Geochemistry*, 2011, **26** (S): S202-S205.
- [9] 张江华, 梁永平, 王维泰, 等. 硫同位素技术在北方岩溶水资源调查中的应用实例 [J]. *中国岩溶*, 2009, **28** (3): 235-241.
Zhang J H, Liang Y P, Wang W T, *et al.* A practical use of ^{34}S in the investigation of karst groundwater resource in North China [J]. *Carsologica Sinica*, 2009, **28** (3): 235-241.
- [10] 霍建光, 赵春红, 梁永平, 等. 娘子关泉域径流-排泄区岩溶水污染特征及成因分析 [J]. *地质科技情报*, 2015, **34** (5): 147-152.
Huo J G, Zhao C H, Liang Y P, *et al.* Characteristic and cause analysis in the runoff-drainage area of Niangziguan spring [J]. *Geological Science and Technology Information*, 2015, **34** (5): 147-152.
- [11] Huang Q B, Qin X Q, Yang Q Y, *et al.* Identification of dissolved sulfate sources and the role of sulfuric acid in carbonate weathering using $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ and $\delta^{34}\text{S}$ in karst area, northern China [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2016, **75** (1): 51.
- [12] Zhang X B, Li X, Gao X B. Hydrochemistry and coal mining activity induced karst water quality degradation in the Niangziguan karst water system, China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, **23** (7): 6286-6299.
- [13] Zhang D, Li X D, Zhao Z Q, *et al.* Using dual isotopic data to track the sources and behaviors of dissolved sulfate in the western North China Plain [J]. *Applied Geochemistry*, 2015, **52**: 43-56.
- [14] 李瑞, 肖琼, 刘文, 等. 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 R, Xiao Q, Liu W, *et al.* Using $\delta^{34}\text{S}\text{-SO}_4^{2-}$ and $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$, $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3^-$ to trace the sources of sulfur and nitrate in Lihu Lake underground Water, Guangxi, China [J]. *Environmental Science*, 2015, **36** (8): 2877-2886.
- [15] 贾玉跃. 中国北方岩溶塌陷风险评价与岩溶水资源保护对策研究 [D]. 青岛: 青岛理工大学, 2010.
Jia Y Y. The research of karst collapse risk assessment and karst water resource conservation of North China [D]. Qingdao: Qingdao Technological University, 2010.
- [16] 蒋奇, 刘秋宏, 王芳, 等. 枣庄市水体污染现状及治理对策研究 [J]. *中国环境管理干部学院学报*, 2007, **17** (3): 47-51.
Jiang Q, Liu Q H, Wang F, *et al.* Zaozhuang water-body pollution status and countermeasure research on pollution treatment [J]. *Journal of EMCC*, 2007, **17** (3): 47-51.
- [17] 宋献方, 刘相超, 夏军, 等. 基于环境同位素技术的怀沙河流域地表水和地下水转化关系研究 [J]. *中国科学 D 辑: 地球科学*, 2007, **37** (1): 102-110.
Song X F, Liu X C, Xia J, *et al.* A study of interaction between surface water and groundwater using environmental isotope in Huaisha River basin [J]. *Science in China Series D: Earth Sciences*, 2006, **49** (12): 1299-1310.
- [18] 郎赞超, 刘丛强, 赵志琦, 等. 贵阳市地表水地下水化学组成: 喀斯特水文系统水-岩反应及污染特征 [J]. *水科学进展*, 2005, **16** (6): 826-832.
Lang Y C, Liu C Q, Zhao Z Q, *et al.* Chemical compositions of surface and ground waters of Guiyang city: discussion of water-rock interaction and contamination in karstic hydrological system [J]. *Advances in Water Science*, 2005, **16** (6): 826-832.
- [19] Samborska K, Halas S, Bottrell S H. Sources and impact of sulphate on groundwaters of Triassic carbonate aquifers, Upper Silesia, Poland [J]. *Journal of Hydrology*, 2013, **486**: 136-150.
- [20] Pu J B, Cao M, Zhang Y Z, *et al.* Hydrochemical indications of human impact on karst groundwater in a subtropical karst area, Chongqing, China [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2014, **72** (5): 1683-1695.
- [21] Wu S B, Jeschke C, Dong R J, *et al.* Sulfur transformations in pilot-scale constructed wetland treating high sulfate-containing contaminated groundwater: a stable isotope assessment [J]. *Water Research*, 2011, **45** (20): 6688-6698.
- [22] Miao Z H, Carreón-Diazconti C, Carroll K C, *et al.* The impact of biostimulation on the fate of sulfate and associated sulfur dynamics in groundwater [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2014, **164**: 240-250.
- [23] Marfia A M, Krishnamurthy R V, Atekwana E A, *et al.* Isotopic and geochemical evolution of ground and surface waters in a karst dominated geological setting: a case study from Belize, Central America [J]. *Applied Geochemistry*, 2004, **19** (6): 937-946.
- [24] 李云, 姜月华, 周迅, 等. 扬-泰-靖地区地下水系统水力联系与硫酸盐污染特征 [J]. *地球学报*, 2014, **35** (2): 183-190.
Li Y, Jiang Y H, Zhou X, *et al.* Characteristics of hydraulic connection and sulfate contamination within the groundwater system of Yangzhou-Taizhou-Jingjiang area [J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 2014, **35** (2): 183-190.
- [25] Mizota C, Sasaki A. Sulfur isotope composition of soils and fertilizers: differences between Northern and Southern hemispheres [J]. *Geoderma*, 1996, **71** (1-2): 77-93.
- [26] Petelet-Giraud E, Klaver G, Negrel P. Natural versus anthropogenic sources in the surface- and groundwater dissolved load of the Dommel River (Meuse basin): constraints by boron and strontium isotopes and gadolinium anomaly [J]. *Journal of Hydrology*, 2009, **369** (3-4): 336-349.
- [27] 李小倩, 张彬, 周爱国, 等. 酸性矿山废水对合山地下水污染的硫氧同位素示踪 [J]. *水文地质工程地质*, 2014, **41** (6): 103-109.
Li X Q, Zhang B, Zhou A G, *et al.* Using sulfur and oxygen isotopes of sulfate to track groundwater contamination from coal mine drainage in Heshan [J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2014, **41** (6): 103-109.
- [28] 周春光, 杨起, 康西栋, 等. 华北晚古生代煤中黄铁矿形成世代的硫同位素证据 [J]. *中国煤田地质*, 2000, **12** (1): 19-22.

- Zhou C G, Yang Q, Kang X D, *et al.* Sulfur-Isotope evidence of pyrite generation in coal of Late Palaeozoic in Northern China [J]. *Coal Geology of China*, 2000, **12**(1): 19-22.
- [29] Hosono T, Siringan F, Yamanaka T, *et al.* Application of multi-isotope ratios to study the source and quality of urban groundwater in Metro Manila, Philippines[J]. *Applied Geochemistry*, 2010, **25**(6): 900-909.
- [30] Hosono T, Delinom R, Nakano T, *et al.* Evolution model of $\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{18}\text{O}$ in dissolved sulfate in volcanic fan aquifers from recharge to coastal zone and through the Jakarta urban area, Indonesia [J]. *Science of the Total Environment*, 2011, **409**(13): 2541-2554.
- [31] Hosono T, Wang C H, Umezawa Y, *et al.* Multiple isotope (H, O, N, S and Sr) approach elucidates complex pollution causes in the shallow groundwaters of the Taipei urban area[J]. *Journal of Hydrology*, 2011, **397**(1-2): 23-36.

欢迎订阅 2017 年《环境科学》

《环境科学》创刊于 1976 年,由中国科学院主管,中国科学院生态环境研究中心主办,是我国环境科学学科中最早创刊的学术性期刊。

《环境科学》自创刊以来,始终坚持“防治污染,改善生态,促进发展,造福人民”的宗旨,报道我国环境科学领域内具有创新性高水平,有重要意义的基础研究和应用研究成果,以及反映控制污染,清洁生产和生态环境建设等可持续发展的战略思想、理论和实用技术等。

《环境科学》在国内外公开发行,并在国内外科技界有较大影响,被国内外一些重要检索系统收录,如美国医学索引 MEDLINE;美国化学文摘 CA;俄罗斯文摘杂志 AJ;美国生物学文摘预评 BP;美国医学索引 IM;日本科学技术情报中心数据库 JICST;英国动物学记录 ZR;剑桥科学文摘(CSA):Environmental Sciences;剑桥科学文摘(CSA):Pollution Abstracts;剑桥科学文摘(CAS):Life Sciences Abstracts 等;国内的检索系统有中国科技论文统计与引文数据库(CSTPCD);中文科技期刊数据库(维普);中国期刊全文数据库(CNKI);数字化期刊全文数据库(万方);中国科学引文数据库(CSCD);中国生物学文摘等。

全国各地邮局均可订阅,如有漏订的读者可直接与编辑部联系,办理补订手续。

《环境科学》2017 年为 16 开本,全年 12 期。

国内统一刊号:CN11-1895/X 国际标准刊号:ISSN 0250-3301

国外发行代号:M 205 国内邮发代号:2-821

编辑部地址:北京市海淀区双清路 18 号(2871 信箱) 邮编:100085

电话:010-62941102;传真:010-62849343;E-mail:hjcx@rcees.ac.cn;网址:www.hjcx.ac.cn

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 赵进才

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 刘 毅 汤鸿霄 孟 伟 周宗灿 林金明
赵进才 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2016年12月15日 第37卷 第12期(卷终)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 12 Dec. 15, 2016

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	赵进才	Editor-in -Chief		ZHAO Jin-cai
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易集团有限公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行