

基于 ^{15}N 同位素示踪技术的地下河硝态氮来源时空变化特征分析

汪智军^{1,2}, 杨平恒^{1,2*}, 旷颖仑¹, 贺秋芳¹, 袁文昊¹, 袁道先^{1,3}

(1. 西南大学地理科学学院, 重庆 400715; 2. 西南大学地球化学与同位素实验室, 重庆 400715; 3. 中国地质科学院岩溶地质研究所国土资源部岩溶动力学重点实验室, 桂林 541004)

摘要 根据2007年10月至2008年10月每月对青木关地下河水的监测, 利用 ^{15}N 同位素示踪技术并结合水化学指标, 分析地下河硝态氮来源的时空变化特征。结果表明, 地下河出口S2硝态氮浓度(20.35 mg/L)比入口D1(3.20 mg/L)高6倍多。受农业生产施肥和降雨冲刷稀释效应的影响, 地下河水硝态氮浓度2007年10月至2008年3月较低且比较稳定, 2008年4月至7月较高但受降雨冲刷稀释影响变化较大, 2008年8月至9月随降雨减少, 土壤中残留的化肥造成地下河水硝态氮浓度偏高。根据 $\text{NO}_3^- - \delta^{15}\text{N}$ 值识别出了地下河硝态氮来源变化特征为: D1处2007年10月至2008年3月以及2008年7月至10月 $\text{NO}_3^- - \delta^{15}\text{N}$ 值为 $-0.857\text{‰} \pm 2.01\text{‰}$ ($n=9$), 其硝态氮来源为稻田中残留的化肥; 2008年4月、6月中下旬 $\text{NO}_3^- - \delta^{15}\text{N}$ 值为 $2.50\text{‰} \pm 0.29\text{‰}$ ($n=3$), 其来源为稻田中施用的化肥与土壤有机氮的混合; 2008年5月下旬至6月上旬 $\text{NO}_3^- - \delta^{15}\text{N}$ 值分别为 -3.74‰ 和 0.52‰ , 其来源为稻田中施用的化肥。S2处硝态氮不仅来自上游的化肥, 更主要的是来自中下游的耕地、林地土壤渗透水或侧向裂隙水带来的土壤有机氮与化肥, 其中2007年10月至2008年3月以及2008年7月至10月 $\text{NO}_3^- - \delta^{15}\text{N}$ 值为 $4.77\text{‰} \pm 0.73\text{‰}$ ($n=9$), 其硝态氮主要来自于土壤有机氮; 2008年4~6月 $\text{NO}_3^- - \delta^{15}\text{N}$ 值为 $3.16\text{‰} \pm 0.39\text{‰}$ ($n=5$), 其硝态氮来自于土壤有机氮与化肥的混合。

关键词 地下河; ^{15}N 同位素; 硝态氮; 来源; 时空变化

中图分类号: X131.2; X142 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)12-3548-07

Temporal and Spatial Variations of the Nitrate-nitrogen Sources in an Underground River Using ^{15}N Isotope Technique

WANG Zhi-jun^{1,2}, YANG Ping-heng^{1,2}, KUANG Ying-lun¹, HE Qiu-fang¹, YUAN Wen-hao¹, YUAN Dao-xian^{1,3}

(1. School of Geographical Sciences, Southwest University, Chongqing 400715, China; 2. Laboratory of Geochemistry and Isotope, Southwest University, Chongqing 400715, China; 3. The Karst Dynamics Laboratory, Ministry of Land and Resources, Institute of Karst Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Guilin 541004, China)

Abstract Groundwater in Qingmuguan underground river was monitored using hydro-chemical and ^{15}N isotope techniques to investigate temporal and spatial variations of nitrate-nitrogen and its possible sources from October, 2007 to October, 2008. The results show that nitrate concentrations are 3.20 mg/L of the inlet (D1) and 20.35 mg/L of the outlet (S2) of the underground river. Affected by the fertilizers in agricultural field and the rainfall flush and dilution, nitrate concentrations of groundwater are higher but less stable from April to July, 2008 than that from October 2007 to March 2008. They are elevated during August and September, 2008 due to the residual fertilizers and decreased rainfall events. According to the $\text{NO}_3^- - \delta^{15}\text{N}$ values of $-0.857\text{‰} \pm 2.01\text{‰}$ ($n=9$), the sources of nitrate-nitrogen of D1 are dominated by residual fertilizers from the paddy fields from October, 2007 to March, 2008 and from July to October, 2008, while the $\text{NO}_3^- - \delta^{15}\text{N}$ values of $2.50\text{‰} \pm 0.29\text{‰}$ ($n=3$) demonstrate that the mixture of soil organic nitrogen and fertilizers are the sources from April to middle and late June 2008. And the $\text{NO}_3^- - \delta^{15}\text{N}$ values of -3.74‰ in late May and 0.52‰ in early June indicate that the nitrate-nitrogen comes from fertilizers applied in the paddy fields in 2008. The nitrate-nitrogen of S2 is partly from fertilizers in the upper basin and also from fertilizers and soil organic nitrogen carried by lateral fissure and soil permeation water of forest and farm land in the middle and lower basin. The $\text{NO}_3^- - \delta^{15}\text{N}$ values of $4.77\text{‰} \pm 0.73\text{‰}$ ($n=9$) show nitrate-nitrogen of S2 mainly originates from fertilizers from October, 2007 to March, 2008 and from July to October, 2008, while $\text{NO}_3^- - \delta^{15}\text{N}$ values of $3.16\text{‰} \pm 0.39\text{‰}$ ($n=5$) explain that the nitrate-nitrogen derives from the mixture of soil organic nitrogen and fertilizers from April to June, 2008.

Key words underground river; ^{15}N isotope; nitrate-nitrogen; source; temporal and spatial variations

收稿日期: 2008-12-29; 修订日期: 2009-02-28

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2008CB417208); “十一五”国家科技支撑计划项目(2006BAC01A16); 国家自然科学基金项目(4062165); 重庆市委项目(CSTC2007BC7001, CSTC2009BA0002); 三峡库区森林生态保护与恢复重庆市重点实验室开放基金项目(CKL200802); 西南大学研究生科研创新基金项目(ky2008001)

作者简介: 汪智军(1986~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为岩溶环境学, E-mail: wangwan_118@163.com

* 通讯联系人, E-mail: balance@swu.edu.cn

地下水在我国西南岩溶地区水资源中占据着重要的位置,是西南地区居民饮水和生产活动的重要水源之一。然而岩溶区由于地表、地下双层结构的存在,雨水、地表水和地下水转换迅速,而很薄或缺乏土壤层的覆盖以及落水洞、溶缝、漏斗和裂隙等连接地表和地下通道的发育,导致岩溶地下含水系统抗污染能力极差,其自然状态极易受到破坏乃至水质受到污染^[1]。许多学者就环境对岩溶地下河水质影响的研究,表明地下河中硝态氮含量不断增加是水质恶化的主要表现之一^{〔2-6〕}。而饮用水中硝态氮含量过高容易引起各种肠道癌疾病^{〔7-9〕},直接影响到人们的身体健康。

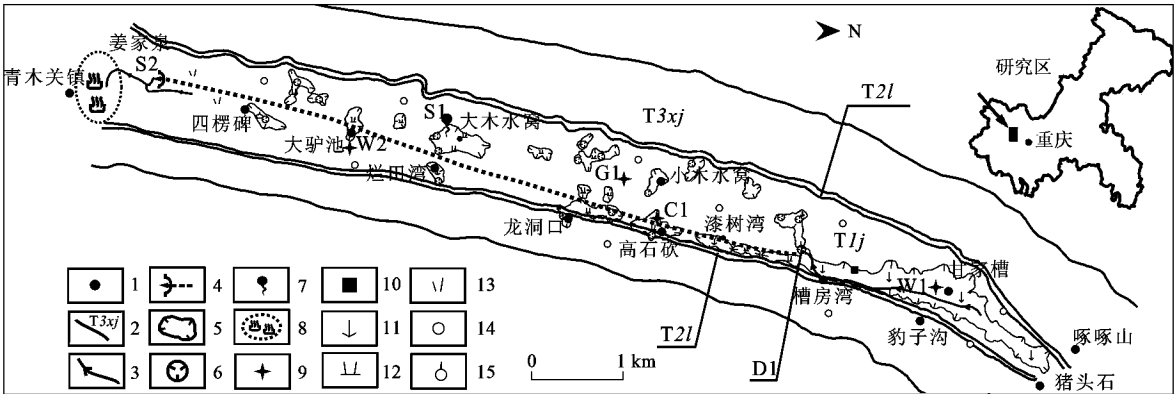
国外 20 世纪 70 年代发展起来的氮同位素技术为硝态氮来源的识别提供了直接手段,并且取得了大量成果^{〔7,10-14〕}。但多数研究只注重空间尺度,从时间尺度上研究的也大都只对比了丰水期与枯水期。而地下河具有动态变化大、对外部环境变化敏感等特点,要求必须提高采样监测的频率^{〔15〕}。本研究根据 1 a 来监测的数据,利用氮同位素技术并结合水化学指标,对青木关地下河系统进行硝态氮来源分析,揭示出地下河硝态氮来源时空变化特征,分析自然条件和人类活动对地下河硝态氮变化的影响,以期有助于地下河环境的保护、地下水资源的充分合

理利用及岩溶生态环境的保护,同时对于岩溶区居民饮水健康也有十分重要的现实意义。

1 研究区概况

1.1 水文地质背景

青木关地下河位于重庆市北碚区、沙坪坝区和璧山县的交界处,流域面积约 13.4 km²。地处川东南弧形构造带内,于川东平行岭谷区华蓥山帚状褶皱束温塘峡背斜南延段。区内背斜成山,向斜成谷,呈现“一山二岭一槽”式的典型岩溶槽谷景观(图 1)。槽谷呈狭长带状,NNE 向展布,南北长约 12 km。地势总体表现为北高南低,山峰与谷地相对高差在 200~300 m 之间(图 2)。区内地层为三叠系下统嘉陵江组(T1j)碳酸盐岩,出露于背斜轴部,两翼为三叠系中统雷口坡组(T2l)碳酸盐岩和三叠系上统须家河组(T3xj)砂页岩,具有相对隔水作用,为岩溶槽谷及其地下河的发育创造了基本条件。沿背斜轴部发育着一系列大大小小的串珠状洼地,洼地中落水洞、漏斗较为发育。经示踪实验证明青木关地下河的主要源头为岩口落水洞,自岩口落水洞至姜家泉之间存在大型的岩溶管道含水介质,水流畅通,无大型溶潭或岔道。地下河在姜家泉出露后注入青木关盆地的青木溪^{〔16〕}。



1. 地名 2. 地层界线及代号 3. 地表水流向 4. 地下河及出口 5. 岩溶洼地 6. 落水洞 7. 泉点 8. 温泉群;
9. 取样点 10. 气象站 11. 稻田 12. 旱地 13. 竹林 14. 成林 15. 经济林 D1. 岩口落水洞 S1. 大木水窝泉;
S2. 姜家泉 W1. 甘家槽洼地稻田水 W2. 大驴池洞水 C1. 菜地土 G1. 灌丛土

图 1 研究区水文地质简图

Fig.1 Schematic map of hydrogeology of Qingmuguan underground river

研究区为亚热带湿润季风型气候,多年平均降水量为1 250 mm,多年平均气温为 16.5℃。区内为发育地带性土壤黄壤和非地带性土壤石灰土,植被主要为亚热带常绿阔叶林(大量为灌木丛,具有旱生,喜钙型)。

1.2 人类生产活动

研究区内人口较少,主要分布在洼地边缘,人类活动以农业生产为主,基本上无工业。土地利用类型主要为灌丛林地,耕地主要分布在洼地边缘的坡地。地下河流域上游,从猪头石至岩口落水洞附近,耕地

表 1 青木关地下河水样测试数据¹⁾

Table 1 Data results of the collected water samples from Qingmuguan underground river

编号	取样时间	<i>t</i> /℃	pH 值	DO /mg·L ⁻¹	Na ⁺ /mg·L ⁻¹	K ⁺ /mg·L ⁻¹	NO ₃ ⁻ /mg·L ⁻¹	NO ₂ ⁻ /μg·L ⁻¹	NH ₄ ⁺ /mg·L ⁻¹	Cl ⁻ /mg·L ⁻¹	δ ¹⁵ N /‰
D1-1	2007-10-30	13.40	7.57	—	5.69	12.61	1.55	15.54	0.20	9.54	-2.34
D1-2	2007-11-26	12.70	7.66	—	5.75	8.64	2.38	2.68	n.d.	7.35	-0.82
D1-3	2007-12-14	9.70	7.84	—	5.92	6.76	2.40	6.97	n.d.	7.51	-1.48
D1-4	2008-01-09	7.40	7.56	—	2.66	1.87	1.97	4.47	n.d.	7.84	1.67
D1-5	2008-02-25	7.60	7.55	8.58	5.70	6.09	2.72	41.64	n.d.	8.82	-0.95
D1-6	2008-03-25	16.00	7.74	—	5.15	3.94	3.08	178.12	n.d.	8.66	1.48
D1-7	2008-04-24	15.20	7.65	—	1.71	1.65	5.37	143.60	n.d.	7.84	2.41
D1-8	2008-05-27	22.10	7.32	3.38	4.00	4.70	4.66	51.90	n.d.	8.14	-3.74
D1-9	2008-06-07	20.00	7.70	—	3.03	5.75	9.71	145.80	0.20	5.43	0.52
D1-10	2008-06-19	22.40	7.34	—	2.39	3.29	3.42	128.26	n.d.	2.12	2.83
D1-11	2008-06-30	24.40	7.40	2.04	1.42	2.95	1.16	112.30	n.d.	3.18	2.25
D1-12	2008-07-11	25.70	7.36	2.12	2.92	5.30	1.57	26.39	n.d.	7.86	-0.95
D1-13	2008-08-06	22.30	7.14	2.76	5.51	2.91	2.10	47.50	n.d.	6.46	—
D1-14	2008-09-06	20.60	7.28	—	4.33	9.57	1.97	23.60	n.d.	9.91	-2.24
D1-15	2008-10-11	18.10	7.61	2.24	4.85	12.35	3.94	0.42	n.d.	10.82	-2.07
S2-1	2007-10-30	18.10	7.27	—	6.24	4.13	17.32	9.70	n.d.	7.19	4.56
S2-2	2007-11-26	18.30	7.39	—	6.89	3.84	18.81	n.d.	n.d.	7.84	4.10
S2-3	2007-12-14	16.70	7.45	—	6.19	3.30	18.63	4.59	0.20	7.51	4.18
S2-4	2008-01-09	18.10	7.27	—	3.29	1.42	17.20	2.86	n.d.	8.49	4.35
S2-5	2008-02-25	17.00	7.26	8.73	7.45	3.81	17.13	0.05	n.d.	9.80	5.48
S2-6	2008-03-25	18.20	7.72	—	7.44	3.46	18.00	162.15	n.d.	11.24	5.56
S2-7	2008-04-24	17.20	7.25	—	7.01	4.15	19.33	101.70	n.d.	7.09	3.32
S2-8	2008-05-27	18.90	7.40	8.65	6.62	4.90	20.66	11.22	n.d.	12.30	3.55
S2-9	2008-06-07	19.00	7.50	—	6.36	3.25	24.15	27.43	n.d.	8.44	3.32
S2-10	2008-06-19	18.70	7.37	—	5.36	3.06	20.44	177.28	n.d.	6.90	2.78
S2-11	2008-06-30	18.30	7.27	7.85	3.89	2.61	18.90	2.99	n.d.	8.14	2.81
S2-12	2008-07-11	19.70	7.28	—	4.25	3.41	19.41	4.80	0.20	10.80	4.80
S2-13	2008-08-06	20.00	7.23	7.93	10.43	4.32	25.67	0.40	0.00	11.68	—
S2-14	2008-09-06	19.30	7.25	—	8.07	4.20	25.53	25.60	n.d.	12.74	4.83
S2-15	2008-10-11	18.50	7.30	7.40	9.16	4.12	24.04	0.30	n.d.	13.91	5.04

1) n.d. 表示低于检测限；—表示未检测

Cl⁻、K⁺、Na⁺ 浓度变化具有较好的一致性,充分说明了青木关地下河 NO₃⁻ 浓度变化受到 2 个因素的影响:一是农业生产活动,特别是土地利用类型和农田施肥时间;二是降雨的影响,连续降雨或暴雨导致地下水污染物质的增多和雨水的稀释效应双重影响.在这 2 个因素的影响下,青木关地下河的硝态氮时间变化特征表现为:2007 年 10 月至 2008 年 3 月地下水河硝态氮浓度较低且比较稳定,2008 年 4 月至 7 月硝态氮浓度较高但受降雨冲刷稀释影响变化较大,2008 年 8 月至 9 月随降雨减少,土壤中残留的化肥造成地下水河硝态氮浓度偏高.

3.2 硝态氮污染源时空变化特征

3.2.1 氮同位素指示意义

地下河中硝态氮来源复杂,既有天然源,又有人为源.氮同位素分馏会引起这些物质氮同位素组成显著差异,不同来源的硝态氮具有不同的氮同位素比值(¹⁵N/¹⁴N)特征^[19].大多数陆地物质的氮同位素组成为 -20‰ ~ 30‰,但在自然界中有 3 种主要 NO₃⁻-N 来源具有各自的氮同位素(¹⁵N-δ¹⁵N)特征值:化肥为 -4‰ ~ 4‰,土壤有机氮为 2‰ ~ 5‰,粪便或污水为 10‰ ~ 20‰^[8].但是,不同的硝态氮来源的氮同位素特征值会出现重叠,且不同来源或不同时期的硝态氮同位素比值会受混合作用或微生物作用而发生分馏,单独利用氮同位素比值不容易识别

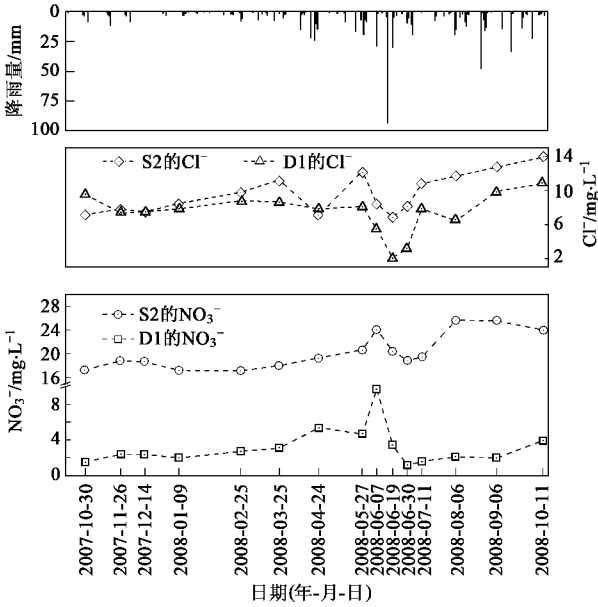


图3 降雨量与 NO₃⁻ 和 Cl⁻ 浓度月变化

Fig.3 Monthly variations of nitrate ,chlorate concentration and rainfall volume

出真正的污染源.因此,必须结合水文地质背景和化学等指标进行分析,识别出真正的硝态氮来源.

根据示踪实验表明,青木关地下水大多流速较快,呈紊流流态^[16],且属于弱碱性水^[20],不利于硝化与反硝化反应的连续进行.青木关地下水绝大多数水样品均没有检测出 NH₄⁺,可以证明由矿化和硝化反应带来的氮同位素分馏较小^[21].Cl⁻与 NO₃⁻ 浓度变化相对一致(图3)可以证明反硝化作用较弱^[9].另外,地下河水中溶解氧浓度都高于 2 mg/L(表1),也说明含水层不利于厌氧反硝化作用的发生.因此,青木关地下河水中硝态氮的行为可视为是保守的,地下河水的值基本反映了源的氮同位素特征.通过监测,发现各个季节雨水中的 NO₃⁻ 含量非常低,雨水在稀释地下河水的同时不可能成为地下水 NO₃⁻-N 的主要来源.因此,可以利用氮同位素来识别出地下河水中的硝态氮来源.

3.2.2 硝态氮潜在来源

菜地土(C1)和灌丛土(G1)中的氮主要以 NO₃⁻-N形式存在,其中受耕作影响的菜地土壤中的 NO₃⁻ 含量为 198.52 mg/kg,NO₃⁻-δ¹⁵N 值为 0.15‰,接近尿素的 δ¹⁵N 值 0.18‰±1.27‰^[8],而未受耕作影响的灌丛土壤中 NO₃⁻ 含量为 191.52 mg/kg,NO₃⁻-δ¹⁵N 值为 4‰,属于天然土壤中有机氮的典型值域.土壤中 NO₃⁻ 含量较高且其不易被土壤颗粒吸附,在降雨条件下极易随雨水流失进入地下河,其很有可

能成为地下河水硝态氮的来源.

甘家槽洼地中 W1 处 3 月份和 6 月份稻田水的 NO₃⁻-δ¹⁵N 值分别为 0.71‰和 -1.39‰,属于合成化肥的值域范围(-2‰~2‰).地下河中游补给泉点 S1 的 NO₃⁻ 浓度与 NO₃⁻-δ¹⁵N 值分别为 10.30 mg/L 和 1.99‰,指示其受土壤有机氮与化肥混合影响.而 W2 侧向裂隙水的 NO₃⁻ 和 NO₃⁻-δ¹⁵N 值分别为 5.27 mg/L 和 3.29‰,指示其硝态氮可能来自于土壤有机氮与化肥二者混合.

3.2.3 地下河硝态氮来源时空变化

从全年看,青木关地下河 NO₃⁻-δ¹⁵N 值都比较低,范围在 -3.74‰~5.56‰之间,没有一个水样的 NO₃⁻-δ¹⁵N 值超过 10‰,说明研究区 NO₃⁻-N 的主要来源不可能主要是粪便或污水.Cl⁻、K⁺ 和 Na⁺ 浓度全年均值分别为 8.52、5.32 和 4.75 mg/L,都不高,也说明粪便或污水不是主要的 NO₃⁻-N 来源.

D1 处各月 NO₃⁻-δ¹⁵N 值变化范围为 -3.74‰~2.83‰.4 月下旬前,NO₃⁻-δ¹⁵N 值变化在 -4‰~2‰之间(图4).但 4 月下旬后,NO₃⁻-δ¹⁵N 值逐渐升高,超过了 2‰.特别地,5 月 27 日地下河水 NO₃⁻-δ¹⁵N 值变为最低值.之后,由于雨量的增加,NO₃⁻-δ¹⁵N 值升高.直至 7 月中旬,降雨减少,流量减小,但由于残留的化肥的存在,NO₃⁻-δ¹⁵N 值逐渐降低.

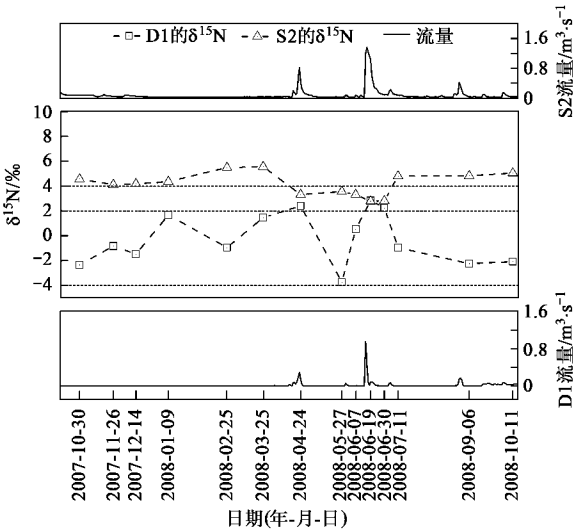


图4 青木关地下河入口和出口的 NO₃⁻-δ¹⁵N 值与流量关系

Fig.4 Graph of relationship between NO₃⁻-δ¹⁵N values and discharge of the inlet and outlet of Qingmuguan underground river

S2 处硝态氮来源相对于 D1 较为复杂,从图4可以看出,S2 各月 NO₃⁻-δ¹⁵N 值都比 D1 高,表明了

S2 的硝态氮不只是来自 D1 处的稻田水,还有其它途径.从各月动态变化看,S2 处 $\text{NO}_3^- - \delta^{15}\text{N}$ 值变化范围为 $2.78\text{‰} \sim 5.56\text{‰}$.但其受降雨以及农田施肥影响也比较显著.4 月下旬前,其 $\text{NO}_3^- - \delta^{15}\text{N}$ 值变化相对稳定,都大于 4‰ .4 月下旬后, $\text{NO}_3^- - \delta^{15}\text{N}$ 值迅速降低,处于 $2\text{‰} \sim 4\text{‰}$ 之间,其显然受到 D1 处的农田化肥水的影响,或者是中下游旱地所施化肥的影响.

一般来说,化肥中的氮通常是以无水氨或硝酸铵的形式存在,Heaton^[21]研究得出对于受氨和硝酸铵类化肥影响的地下水的 $\delta^{15}\text{N}$ 值中位数分别是 -1‰ 和 2.5‰ .但是,Dealy 等^[22]指出由于化肥中的氮可能会与土壤有机氮发生同位素交换反应,使其 $\delta^{15}\text{N}$ 值升高,故化肥和土壤有机氮混合的 $\delta^{15}\text{N}$ 值为 $3.5\text{‰} \sim 7\text{‰}$.研究区内耕地面积较小,农田施肥的规模和数量都有限,化肥不可能成为地下河水中氮的持续的来源,故化肥和土壤有机氮混合的 $\delta^{15}\text{N}$ 值可能低于 3.5‰ .

综上所述,D1 处 2007 年 10 ~ 2008 年 3 月以及 2008 年 7 月至 10 月 $\text{NO}_3^- - \delta^{15}\text{N}$ 值为 $-0.857\text{‰} \pm 2.01\text{‰}$ ($n = 9$),其硝态氮来源为稻田中残留的化肥,较低的 $\text{NO}_3^- - \delta^{15}\text{N}$ 值表明化肥因氨挥发作用产生的同位素分馏较小(图 5);2008 年 4 月、6 月中下旬 $\text{NO}_3^- - \delta^{15}\text{N}$ 值为 $2.50\text{‰} \pm 0.29\text{‰}$ ($n = 3$),其来源为稻田中施用的化肥与土壤有机氮的混合;2008 年 5 月下旬至 6 月上旬 $\text{NO}_3^- - \delta^{15}\text{N}$ 值分别为 -3.74‰ 和 0.52‰ ,其来源为稻田中施用的化肥.S2 处硝态氮不仅来自上游的化肥,更主要的是来自中下游的耕

地、林地土壤渗透水或侧向裂隙水带来的土壤有机氮与化肥,其中 2007 年 10 月至 2008 年 3 月以及 2008 年 7 ~ 10 月 $\text{NO}_3^- - \delta^{15}\text{N}$ 值为 $4.77\text{‰} \pm 0.73\text{‰}$ ($n = 9$),由于期间农业施肥活动较少且降雨量小,其硝态氮主要来自于土壤有机氮;2008 年 4 月至 6 月 $\text{NO}_3^- - \delta^{15}\text{N}$ 值为 $3.16\text{‰} \pm 0.39\text{‰}$ ($n = 5$),其硝态氮来自于土壤有机氮与化肥的混合.

4 结论

(1) 青木关地下河硝态氮及其来源时空变化受 2 个因素影响:一是农业生产活动,特别是土地利用类型和农田施肥时令;二是降雨的影响,连续降雨或暴雨导致地下水污染物质的增多和雨水的稀释效应双重影响.

(2) 青木关地下河水硝态氮时空变化特征为:地下河出口硝态氮浓度 (20.35 mg/L) 比入口 (3.20 mg/L) 高 6 倍多;2007 年 10 月至 2008 年 3 月地下河水硝态氮浓度较低而且比较稳定,2008 年 4 ~ 7 月硝态氮浓度较高但受降雨冲刷稀释影响变化较大,2008 年 8 ~ 9 月随降雨减少,土壤中残留的化肥造成地下河水硝态氮浓度偏高.

(3) D1 处 2007 年 10 月 ~ 2008 年 3 月以及 2008 年 7 ~ 10 月 $\text{NO}_3^- - \delta^{15}\text{N}$ 值为 $-0.857\text{‰} \pm 2.01\text{‰}$ ($n = 9$),其硝态氮来源为稻田中残留的化肥;2008 年 4 月、6 月中下旬 $\text{NO}_3^- - \delta^{15}\text{N}$ 值为 $2.50\text{‰} \pm 0.29\text{‰}$ ($n = 3$),其来源为稻田中施用的化肥与土壤有机氮的混合;2008 年 5 月下旬至 6 月上旬 $\text{NO}_3^- - \delta^{15}\text{N}$ 值分别为 -3.74‰ 和 0.52‰ ,其来源为稻田中施用的化肥.S2 处硝态氮不仅来自上游的化肥,更主要的是来自中下游的耕地、林地土壤渗透水或侧向裂隙水带来的土壤有机氮与化肥,其中 2007 年 10 月 ~ 2008 年 3 月以及 2008 年 7 ~ 10 月 $\text{NO}_3^- - \delta^{15}\text{N}$ 值为 $4.77\text{‰} \pm 0.73\text{‰}$ ($n = 9$),其硝态氮主要来自于土壤有机氮;2008 年 4 ~ 6 月 $\text{NO}_3^- - \delta^{15}\text{N}$ 值为 $3.16\text{‰} \pm 0.39\text{‰}$ ($n = 5$),其硝态氮来自于土壤有机氮与化肥的混合.

致谢:感谢西南大学地理科学学院孙玉川、扈志勇、肖琼、贾鹏、张典、张强、袁红、王翱宇、蒲俊兵、胡宁、杨梅、李元庆、冯慧芳、王建锋、殷建军、唐伟、马振杰、李清艳、韦丽丽、赵增友等研究生在野外取样和实验室分析工作中给予的帮助.

参考文献:
[1] 袁道先,朱德浩,翁金桃,等.中国岩溶学[M].北京:地质出版社,1991.127-164.

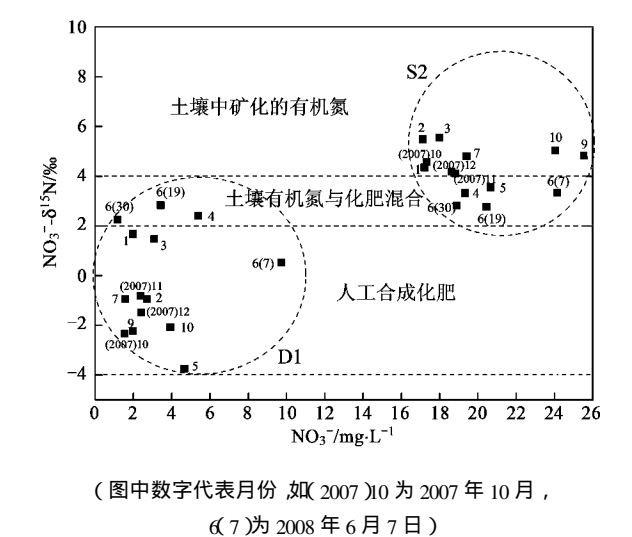


图 5 青木关地下河入口和出口的 $\text{NO}_3^- - \delta^{15}\text{N}$ 值与 NO_3^- 浓度关系
Fig.5 Plot of $\text{NO}_3^- - \delta^{15}\text{N}$ values versus NO_3^- concentrations of the inlet and outlet of Qingmuguan underground river

[2] Guo F ,Jiang G ,Yuan D. Major ions in typical subterranean rivers and their anthropogenic impacts in southwest karst areas China[J]. Environ Geol ,2007 ,**53** (3) 533-541 .

[3] 贾亚男 ,袁道先 .土地利用变化对水城盆地岩溶水水质的影响 [J].地理学报 ,2003 ,**58** (6) 831-838 .

[4] 贾亚男 ,刁承泰 ,袁道先 .土地利用对埋藏型岩溶区岩溶水质的影响——以涪陵丛林岩溶槽谷区为例 [J].自然资源学报 ,2004 ,**19** (4) 455-461 .

[5] 章程 ,袁道先 .典型岩溶地下河流域水质变化与土地利用的关系——以贵州普定后寨地下河为例 [J].水土保持学报 ,2004 ,**18** (5) 134-137 .

[6] 蒋勇军 ,袁道先 ,张贵 ,等 .岩溶流域土地利用变化对地下水水质的影响——以云南小江流域为例 [J].自然资源学报 ,2004 ,**19** (6) 707-715 .

[7] 杨琰 ,蔡鹤生 ,刘存富 ,等 . NO₃⁻ 中¹⁵N 和¹⁸O 同位素新技术在岩溶地区地下水氮污染研究中的应用——以河南林州食管癌高发区研究为例 [J].中国岩溶 ,2004 ,**23** (3) 206-212 .

[8] Kendall C. Tracing nitrogen sources and cycling in catchments[A]. In :Kendall C ,McDonnell J J (eds). Isotope tracers in catchment hydrology[C]. Amsterdam :Elsevier Science B V ,1998 .519-576 .

[9] Kendall C ,Elliott E M ,Wankel S D. Tracing anthropogenic inputs of nitrogen to ecosystems[A]. In :Michener R ,Lajtha K (eds). Stable isotopes in ecology and environment science[C]. (2nd edition). Blackwell Scientific Publications ,2007 .375-499 .

[10] Panno S V ,Kelly W R ,Hackly K C ,et al . Sources and fate of nitrate in the Illinois river basin[J]. J Hydrol ,2008 ,**359** (1-2) :174-188 .

[11] 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 .

[12] 李思亮 ,刘丛强 ,肖化云 ,等 .δ¹⁵N 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 .

[13] 吴登定 ,姜月华 ,贾军远 ,等 .运用氮、氧同位素技术判别常州地区地下水氮污染源 [J].水文地质工程地质 ,2006 ,**33** (3) 11-15 .

[14] 陈惟财 ,陈伟琪 ,张珞平 ,等 .九龙江流域地表水中硝酸盐来源辨析 [J].环境科学 ,2008 ,**29** (6) :1484-1487 .

[15] 袁道先 ,章程 .岩溶动力学的理论探索与实践 [J].地球学报 ,2008 ,**29** (3) 355-365 .

[16] 杨平恒 ,罗鉴银 ,彭稳 ,等 .在线技术在岩溶地下水示踪试验中的应用——以青木关地下河系统岩口落水洞至姜家泉段为例 [J].中国岩溶 ,2008 ,**27** (3) 215-220 .

[17] Silva S R ,Kendall 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]. J Hydrol ,2000 ,**228** 22-36 .

[18] Mengis M ,Schiff S L ,Harris M ,et al . Multiple geochemical and isotope approaches for assessing ground water NO₃⁻ elimination in a riparian zone[J]. Ground Water ,1999 ,**37** (3) 448-459 .

[19] 王东升 .氮同位素比(¹⁵N/¹⁴N)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 .

[20] 杨平恒 ,罗鉴银 ,袁道先 ,等 .降雨条件下岩溶槽谷泉水的水文地球化学特征 [J].水利学报 ,2009 ,**40** (1) 67-74 .

[21] Heaton T H E. Isotopic studies of nitrogen pollution in the hydrosphere and atmosphere :A review[J]. Chem Geol ,1986 ,**59** (1) :87-102 .

[22] Dealy M T. Investigation of nitrate-nitrogen concentrations in the Equus Beds aquifer[R]. Southeast Reno County ,Kansas :U. S. Geological Survey ,Water Quality Invest ,1995 .56 .