

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2019

Vol.40 No.4

第40卷 第4期

目次

南京江北新区大气单颗粒来源解析及混合状态	于兴娜, 时政, 马佳, 李梅, 龚克坚 (1521)
西安市 PM _{2.5} 中碳质气溶胶污染特征	牟臻, 陈庆彩, 王羽琴, 沈振兴, 华晓羽, 张梓萌, 孙浩堯, 王玛敏, 张立欣 (1529)
太原市冬季 PM _{2.5} 化学组分特征与来源解析	刘素, 马彤, 杨艳, 高健, 彭林, 曹力媛, 逢妮妮, 张浩杰 (1537)
郑州市大气细颗粒物中水溶性离子季节性变化特征及其源解析	闫广轩, 张靖雯, 雷豪杰, 黄海燕, 唐明双, 曹治国, 李云蓓, 樊静, 王跃思, 李怀刚 (1545)
珠海市郊区大气 PM _{2.5} 中元素特征及重金属健康风险评价	杨毅红, 贾燕, 卞国建, 于晓巍, 钟昌琴, 全鼎余 (1553)
一次沙尘事件对沿海及海洋大气气溶胶中金属粒径分布的影响	金同俊, 祁建华, 郝梓延, 林学辉 (1562)
基于 SOA 转化机制的沧州市重点企业秋冬季大气污染模拟	高爽, 伯鑫, 马岩, 雷团团, 王刚, 李时蓓, 陆朝阳, 毛娜, 郝明亮, 黄向峰 (1575)
京津冀大气污染变化规律及其与植被指数相关性分析	孙爽, 李令军, 赵文吉, 齐梦溪, 田欣, 李珊珊 (1585)
2015~2017年北京及近周边平房燃煤散烧及其污染排放遥感测算	赵文慧, 李令军, 鹿海峰, 姜磊, 张立坤, 王新辉, 邱昀 (1594)
基于地基遥感的杭州地区气溶胶光学特性	齐冰, 车慧正, 徐婷婷, 杜荣光, 胡德云, 梁卓然, 马千里, 姚杰 (1604)
四川省人为源挥发性有机物组分清单及其臭氧生成潜势	周子航, 邓也, 谭钦文, 吴柯颖, 宋丹林, 黄凤霞, 周小玲 (1613)
餐饮源挥发性有机物组成及排放特征	高雅琴, 王红丽, 许睿哲, 景盛翱, 刘跃辉, 彭亚荣 (1627)
广州番禺大气成分站一次典型光化学污染过程 PAN 和 O ₃ 分析	邹宇, 邓雪娇, 李菲, 殷长泰 (1634)
北京市典型道路扬尘化学组分特征及年际变化	胡月琪, 李萌, 颜旭, 张超 (1645)
南昌市扬尘 PM _{2.5} 中多环芳烃的来源解析及健康风险评价	于瑞莲, 郑权, 刘贤荣, 王珊珊, 赵莉斯, 胡恭任 (1656)
道路扬尘排放因子建立方法与应用	樊守彬, 杨涛, 王凯, 李雪峰 (1664)
现实工况下挖掘机电尾气排放特征分析	马帅, 张凯山, 王帆, 庞凯莉, 朱怡静, 李臻, 毛红梅, 胡宝梅, 杨锦锦, 王斌 (1670)
雾-霾天人体平均呼吸高度处不同粒径气溶胶的微生物特性	杨唐, 韩云平, 李琳, 刘俊新 (1680)
霾天能见度参数化方案改进及预报效果评估	赵秀娟, 李梓铭, 徐敬 (1688)
支持向量机回归在臭氧预报中的应用	苏筱倩, 安俊琳, 张玉欣, 梁静舒, 刘静达, 王鑫 (1697)
基于中国电网结构及一线典型城市车辆出行特征的 PHEV 二氧化碳排放分析	郝旭, 王贺武, 李伟峰, 欧阳明高 (1705)
岩溶槽谷区地下河硝酸盐来源及其环境效应: 以重庆龙凤槽谷地下河系统为例	段世辉, 蒋勇军, 张远瞩, 曾泽, 王正雄, 吴韦, 彭学义, 刘九缠 (1715)
胶州湾表层水体中邻苯二甲酸酯的污染特征和生态风险	刘成, 孙翠竹, 张智, 唐燎, 邹亚丹, 徐擎擎, 李锋民 (1726)
湛江湾沉积物中六六六 (HCHs)、滴滴涕 (DDTs) 有机氯农药的分布特征与风险评估	彭诗云, 彭平安, 孔德明, 陈法锦, 于赤灵, 李嘉诚, 梁宇钊, 宋建中 (1734)
生态净化系统中 DOM 光学特性及影响因素分析: 以盐龙湖春季为例	马睿, 李璇, 王莲, 王家新, 马卫星, 丁成, 吴向阳 (1742)
溶解性有机物 (DOM) 与区域土地利用的关系: 基于三维荧光-平行因子分析 (EEM-PARAFAC)	李昀, 魏鸿杰, 王侃, 张招招, 于旭彪 (1751)
汉丰湖流域农业面源污染氮磷排放特征分析	谢经朝, 赵秀兰, 何丙辉, 李章安 (1760)
基于 RZWQM 模型模拟太行山低山丘陵区农田土壤硝态氮迁移及淋溶规律	郑文波, 王仕琴, 刘丙霞, 雷玉平, 曹建生 (1770)
澜沧江流域梯级水库建设下水体营养盐和叶绿素 a 的空间分布特征	程豹, 望雪, 马金川, 杨正健, 刘德富, 马骏 (1779)
福州地区海湾和河口潮汐沼泽湿地秋季上覆水营养盐分布特征	何露露, 杨平, 谭立山, 仝川, 黄佳芳 (1788)
尾水受纳河流中 PhACs 在传统水相中的分布及环境风险	王硕, 刘建超, 郑超亚, 张吉琛, 许嘉诚, 徐莹莹, 陆光华 (1797)
绿色屋顶雨洪调控能力与效益评价	李俊生, 尹海伟, 孔繁花, 陈佳宇, 邓金玲 (1803)
超声活化过硫酸盐降解水中典型臭味	孙昕, 孙杰, 李鹏飞, 汤加刚, 杨晴, 唐晓 (1811)
金属有机框架 MIL-53 (Fe) 可见光催化还原水中 U (VI)	闫增元, 习海玲, 袁立永 (1819)
覆盖材料对洱海不同湖区沉积物溶解态有机磷和无机磷释放影响及差异	龚佳健, 倪兆奎, 肖尚斌, 赵海超, 席银, 王圣瑞 (1826)
氢氧化铜改性介孔稻壳生物炭除磷性能	许润, 石程好, 唐倩, 石稳民, 康建雄, 任拥政 (1834)
改性污泥基生物炭的性质与重金属吸附效果	陈坦, 周泽宇, 孟瑞红, 王洪廷, 陆文静, 金军, 刘颖 (1842)
纳米磁性磷酸二氢钙对 Cd 的吸附、回收与再生	李玉娇, 杨志敏, 陈玉成, 黄磊, 唐海燕 (1849)
赤铁矿抑制硫酸盐废水厌氧消化产甲烷过程中硫化氢形成与机制	黄绍福, 叶捷, 周顺桂 (1857)
微藻膜反应器处理海水养殖废水性能及膜污染特性	马航, 李之鹏, 柳峰, 徐仲, 尤宏, 王芳, 陈其伟 (1865)
生活污水预沉淀-SNAD 颗粒污泥工艺小试	李冬, 崔雅倩, 赵世勋, 刘志诚, 张杰 (1871)
生活污水与人工配水对好氧颗粒污泥系统的影响	李冬, 王樱桥, 李帅, 张杰, 王玉珊 (1878)
硫磺/硫铁矿自养反硝化系统脱氮性能	周娅, 买文宁, 梁家伟, 代吉华, 牛颖, 李伟利, 唐启 (1885)
异养硝化细菌 <i>Pseudomonas putida</i> YH 的脱氮特性及降解动力学	汪旭晖, 杨垒, 任勇翔, 陈宁, 肖倩, 崔坤, 鄯丹 (1892)
污泥龄及 pH 值对反硝化除磷工艺效能的影响	韦佳敏, 黄慧敏, 程诚, 蒋志云, 刘文如, 沈耀良 (1900)
盐度条件下 ANAMMOX-EGSB 反应器颗粒污泥微生物群落	王晗, 李瀚翔, 陈猷鹏, 郭劲松, 晏鹏, 方芳 (1906)
内源碳 PHA 的贮存对混合菌耐低温特性的影响	杨建鹏, 张健, 田晴, 朱艳彬, 李方, Wolfgang Sand (1914)
中国市政污泥中磷的含量与形态分布	王超, 刘清伟, 耿音, 程柳, 王宁, 李彩丹, 毛宇翔 (1922)
广州市售水产品中全氟烷基化合物的污染特征和安全风险评价	王旭峰, 王强, 黎智广, 黄珂, 李刘冬, 赵东豪 (1931)
长江上游典型农业源溪流溶存氧化亚氮 (N ₂ O) 浓度特征及影响因素	田琳琳, 王正, 胡磊, 任光前, 朱波 (1939)
内蒙古河套灌区不同盐碱程度土壤 CH ₄ 吸收规律	杨文柱, 焦燕, 杨铭德, 温慧洋 (1950)
水稻光合碳在植株-土壤系统中分配与稳定对施磷的响应	王莹莹, 肖谋良, 张昀, 袁红朝, 祝贞科, 葛体达, 吴金水, 张广才, 高晓丹 (1957)
土壤水分和温度对西南喀斯特棕色石灰土无机碳释放的影响	徐学池, 黄媛, 何寻阳, 王桂红, 苏以荣 (1965)
黄土丘陵区侵蚀坡面土壤微生物量碳时空动态及影响因素	覃乾, 朱世硕, 夏彬, 赵允格, 许明祥 (1973)
农用地土壤抗生素组成特征与积累规律	孔晨晨, 张世文, 聂超甲, 胡青青 (1981)
生物发酵制药 VOCs 与臭味治理技术研究与进展	王东升, 朱新梦, 杨晓芳, 焦茹媛, 赵珊, 宋荣娜, 吕明哈, 杨敏 (1990)
《环境科学》征订启事 (1612)	《环境科学》征稿简则 (1787)
信息 (1663, 1796, 1833)	

岩溶槽谷区地下河硝酸盐来源及其环境效应：以重庆龙凤槽谷地下河系统为例

段世辉, 蒋勇军*, 张远瞩, 曾泽, 王正雄, 吴韦, 彭学义, 刘九缠

(西南大学地理科学学院, 岩溶环境重庆市重点实验室, 重庆 400715)

摘要:以重庆典型岩溶槽谷龙凤槽谷地下河系统为研究对象,于2017年5月~2018年4月收集大气干、湿沉降和两条地下河(凤凰河、龙车河)水样,利用水化学、 $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ 、 $\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ 、 $\delta^{18}\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ 和 $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ 同位素等数据来探讨岩溶地下水 NO_3^- 来源及其环境效应。结果表明:①两条地下河水化学类型均属于 HCO_3^- -Ca型, NO_3^- 浓度变化范围在17.58~32.58 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,平均值为24.02 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,雨季略高于旱季,存在明显污染迹象;②两条地下水 $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ 、 $\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ 值变化于-3.14‰~12.67‰和-0.77‰~12.05‰之间,均值分别为7.45‰和2.90‰,表现为旱季偏正、雨季偏负的特点,且两条地下水 NO_3^- 来源无明显差异,动物排泄物和生活污水是全年稳定来源,降雨、化肥和土壤氮是雨季地下水 NO_3^- 的主要来源,硝化过程是地下河系统氮的主要转化过程;③两条地下水 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/\text{HCO}_3^-$ 的量比介于0.65~0.82之间,凤凰河均值为0.75,龙车河均值为0.70, $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ 在-12.46‰~-9.20‰之间,凤凰河均值为-10.72‰,龙车河均值为-11.10‰,说明各个来源的 HNO_3 和 NH_4^+ 硝化形成的 HNO_3 参与了碳酸盐岩的风化过程;④地下河水中8%的DIC来源于 HNO_3 溶蚀碳酸盐岩,凤凰河、龙车河分别为9%和7%。

关键词:岩溶槽谷;地下水; NO_3^- 来源; $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ - $\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ 同位素;环境效应

中图分类号:X523 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2019)04-1715-11 DOI: 10.13227/j.hjxx.201808230

Sources of Nitrate in Groundwater and Its Environmental Effects in Karst Trough Valleys: A Case Study of an Underground River System in the Longfeng Trough Valley, Chongqing

DUAN Shi-hui, JIANG Yong-jun*, ZHANG Yuan-zhu, ZENG Ze, WANG Zheng-xiong, WU Wei, PENG Xue-yi, LIU Jiu-chan

(Chongqing Key Laboratory of Karst Environment, School of Geographical Sciences, Southwest University, Chongqing 400715, China)

Abstract: Water samples from the two underground rivers (Fenghuang River and Longju River) and samples of the dry and wet deposition of atmospheric dissolved inorganic nitrogen were taken from the Longfeng karst trough valley located in the Zhongliang mountain in the suburbs of Chongqing from May 2017 to April 2018. Anions, cations, $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$, $\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3^-)$, $\delta^{18}\text{O}(\text{H}_2\text{O})$, and $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ isotope data were used to investigate the NO_3^- source and its environmental effects. The results showed: ① The hydrochemistry of the two underground rivers is of the type HCO_3^- -Ca. The NO_3^- concentration varied from 17.58 to 32.58 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, with an average of 24.02 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, and was slightly higher in rainy season than the dry season, revealing that the underground rivers were polluted. ② The $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ value ranged from -3.14‰ to 12.67‰, with an average value of 7.45‰. The $\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ value ranged from -0.77‰ to 12.05‰ with an average value of 2.90‰, and was higher in the dry season than the rainy season, indicating that animal excreta and domestic sewage were main NO_3^- sources throughout the year. In addition, rainfall, fertilizer, and soil nitrogen were the NO_3^- sources during the rainy season. There are no significant differences between the NO_3^- sources of the two underground rivers, and nitrification is the main nitrogen conversion process. ③ The molar ratio of $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/\text{HCO}_3^-$ varied from 0.65 to 0.82. That of the Fenghuang River was 0.75 and that of the Longju River was 0.70. The $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ value ranged from -12.46‰ to -9.20‰, with a mean of -11.10‰ in the Longju River and -10.72‰ in the Fenghuang River. These values indicated that the HNO_3 derived from the nitrification of NH_4^+ was involved in the weathering of carbonate rocks. ④ HNO_3 dissolved carbonate rocks and aggravated the chemical weathering of carbonate rock in the basin, contributing 8% of the DIC in groundwater, and 9% and 7% in Fenghuang River and Longju River, respectively.

Key words: Karst trough valley; groundwater; NO_3^- source; $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ - $\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3^-)$; environmental effects

过去一个世纪里,由于化肥的大量使用、工业三废以及生活污水的不合理排放,导致地下水 NO_3^- 污染已成为全球性的环境问题,引起了国内外学者的广泛关注。而岩溶水作为重要的地下水资源,为全球25%的人口提供了饮用水源^[1],但由于其独特的二元结构,地表-地下水转化迅速,大气和地表

污染物通过岩溶裂隙、管道等直接进入岩溶水文系

收稿日期:2018-08-29;修订日期:2018-10-12

基金项目:国家重点研发计划项目(2016YFC0502306);国家自然科学基金项目(41472321);重庆市自然科学基金项目(CSTC2016JCYJYS0003, CSTC2017JCYJ-YSZXX004)

作者简介:段世辉(1994~),女,硕士研究生,主要研究方向为资源环境与GIS应用, E-mail:1789935451@qq.com

* 通信作者, E-mail:jiangyj@swu.edu.cn

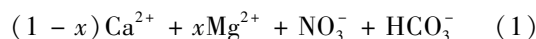
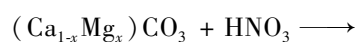
统,致使地下水 NO_3^- 污染更为严峻,甚至直接威胁居民健康^[2-5],因此准确识别并控制岩溶地下水 NO_3^- 污染源十分迫切。

地下水 NO_3^- 的来源十分复杂,包括大气沉降、农业化肥、生活污水、粪便以及土壤等。随着全球经济快速全面发展,全球人为 Nr 的排放量已由 1860 年的 $15 \text{ Tg} \cdot \text{a}^{-1}$ ^[6] 增加到 2010 年的 $210 \text{ Tg} \cdot \text{a}^{-1}$ ^[7],相应的氮沉降量也迅猛增加,2010 年全球大气氮沉降量为 $100 \text{ Tg} \cdot \text{a}^{-1}$,陆地作为与人类联系最密切的场所,沉降量高达 $70 \text{ Tg} \cdot \text{a}^{-1}$,单位面积沉降量为 $4.70 \text{ kg} \cdot (\text{hm}^2 \cdot \text{a})^{-1}$ ^[7]。而我国作为全球第二大经济体,随着改革开放的加深, Nr 排放量已经跃居世界第一^[8,9],年均排放量高达 $22.42 \text{ Tg} \cdot \text{a}^{-1}$ ^[10],同时我国氮沉降也已超越北美和欧洲成为世界之首^[11-13],单位面积沉降量为 $39.90 \text{ kg} \cdot (\text{hm}^2 \cdot \text{a})^{-1}$ ^[14]。此外,我国也是世界上化肥使用量最多的国家,化肥使用量已由 1980 年的 $12.69 \text{ Tg} \cdot \text{a}^{-1}$ 增长到 2016 年的 $59.84 \text{ Tg} \cdot \text{a}^{-1}$,年均增长量为 $0.56 \text{ Tg} \cdot \text{a}^{-1}$ ^[15],其中西南地区是我国氮沉降和化肥使用量增长最快的区域之一,单位面积氮沉降年均增长量为 $0.53 \text{ kg} \cdot (\text{hm}^2 \cdot \text{a})^{-1}$,高于全国水平 $0.41 \text{ kg} \cdot (\text{hm}^2 \cdot \text{a})^{-1}$ ^[8],化肥年均增长量为 $0.09 \text{ Tg} \cdot \text{a}^{-1}$ ^[15],但植物对其利用效率却不及 50%^[16,17],且西南地区在长期城市化发展过程中,工业废水和生活污水也会排放大量的 NH_4^+ 和 NO_3^- ,在高度开放的岩溶环境下 NH_4^+ 极易硝化形成 NO_3^- (HNO_3)。

通常不同来源的 NO_3^- 具有不同的同位素特征,所以 $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ - $\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ 稳定同位素为 NO_3^- 污染源的识别提供了直接的判别方法。大气沉降 $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ 在 $-15\text{‰} \sim 15\text{‰}$ 之间^[3,18],土壤氮矿化形成的 $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ 典型范围为 $0\text{‰} \sim 8\text{‰}$ ^[19],合成化肥为 $-4\text{‰} \sim 4\text{‰}$ ^[20],粪便、生活污水为 $5\text{‰} \sim 25\text{‰}$ ^[21,22];大气沉降 $\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ 范围较广,集中在 $20\text{‰} \sim 70\text{‰}$ (硝酸银测试法)^[18,19],或 $60\text{‰} \sim 98\text{‰}$ 之间(反硝化测试法),合成化肥的 $\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ 为 $17\text{‰} \sim 25\text{‰}$,土壤氮、粪便和生活污水及雨水与化肥中 NH_4^+ 硝化形成的 $\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ 为 $-5\text{‰} \sim 15\text{‰}$ ^[3]。但由于氮素具有多种形态,且各种形态迁移转化时涉及到物理、化学、生物过程,因此往往伴随着固氮、挥发、矿化、硝化以及反硝化等诸多作用,导致 $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ - $\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ 同位素分馏。生物固氮和土壤有机氮矿化引起的分馏很小,大多数情况下可忽略不计;挥发作用具有高度分馏特征, $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ 分馏高达 25‰ ,但易受底物浓度、温度、pH、湿度等因素影响^[3,23];硝化和反硝化是引起同

位素分馏最主要的过程,硝化作用常发生在氧气供给充足的环境^[3],而反硝化作用常发生在氧气供应不足的环境,且 NO_3^- 被还原的同时,水中 $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ 和 $\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ 呈 2:1 比例富集^[24-26]。因此, $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ - $\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ 同位素是示踪地下水 NO_3^- 来源及其转化过程的重要手段^[27-30]。

近来研究表明,岩溶区大气氮沉降中 NO_3^- -N (HNO_3) 和农业、工业、生活污水排放的 NH_4^+ 以及土壤氮经硝化、矿化作用形成的 NO_3^- (HNO_3) 不仅加剧了地下水 NO_3^- 的污染,而且加速了碳酸盐岩风化^[31-35],其过程如下:



但该过程却并不消耗大气 CO_2 ,地下水中 DIC 全部来自于碳酸盐岩,导致地下水 ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$)/ HCO_3^- (量比为 1) 和 $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ 升高。

因此,本文以重庆市北碚龙凤槽谷地下河系统为研究对象,利用大气氮干、湿沉降、地下河水化学、 $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ 、 $\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ 、 $\delta^{18}\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ 和 $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ 同位素等数据,来探讨地下水 NO_3^- 来源,并定量评估 HNO_3 引起碳酸盐岩风化过程的环境效应,以期对岩溶地下水 NO_3^- 污染防治以及岩溶区碳循环的研究提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

龙凤槽谷位于重庆市北碚区近郊中梁山北部,地处 $29^\circ 45' \text{N} \sim 29^\circ 50' \text{N}$, $106^\circ 25' \text{E} \sim 106^\circ 29' \text{E}$ (图 1),流域面积共 11.7 km^2 。地质构造上属于川东平行岭谷华蓥山帚状褶皱束东缘观音峡复背斜南段,呈 NNE 走向,背斜核部向两翼地层分别为三叠系下统飞仙关组 (T_1f) 和嘉陵江组 (T_1j)、中统雷口坡组 (T_2l) 以及上统须家河组 (T_3xj)。背斜核部飞仙关组面积约 4.0 km^2 ,其中第一、三段 (T_1f^1 和 T_1f^3) 为可溶性灰岩,第二、四段 (T_1f^2 和 T_1f^4) 为非可溶性紫红色砂岩,因其非可溶性在强烈褶皱运动中隆起而形成海拔较高的山地;两侧嘉陵江组 (T_1j) 和雷口坡组 (T_2l) 为可溶性灰岩和白云岩,共 6.0 km^2 ,长期侵蚀而形成典型的岩溶槽谷,并为地下河的发育之地,内部垂向岩溶裂隙、管道发育,地表水和雨水沿裂隙、管道排泄进入岩溶含水层;须家河组 (T_3xj) 为非可溶性砂岩、泥岩和页岩,面积 1.7 km^2 ,因褶皱形成背斜两翼山地。因此,龙凤槽谷呈“一山三岭两槽”的笔架型地貌格局,东槽面积显著大于西槽,东、西槽各发育一条地下河,分

别为凤凰和龙车地下河,长均为 7 km 左右,向东北注入嘉陵江。

研究区气候属于亚热带湿润季风气候,年均气温为 16.5℃,年均降雨量为 1 200~1 300 mm,雨季为 4~10 月,大气降水是流域地下水补给来源。土壤主要为带状黄壤,厚度介于 10~150 cm 之间,侵蚀严重,为典型的石漠化地区。植被类型中常绿阔叶林、灌木与针叶林占主导地位。土地利用类型为耕地、林地和住宅用地,分别占流域面积的 52%、43% 和 5%。研究区内无大型污染工业,原有采石场已全部废弃,居民呈点状分散居住,家禽养殖普遍,化粪池广泛分布于其中。

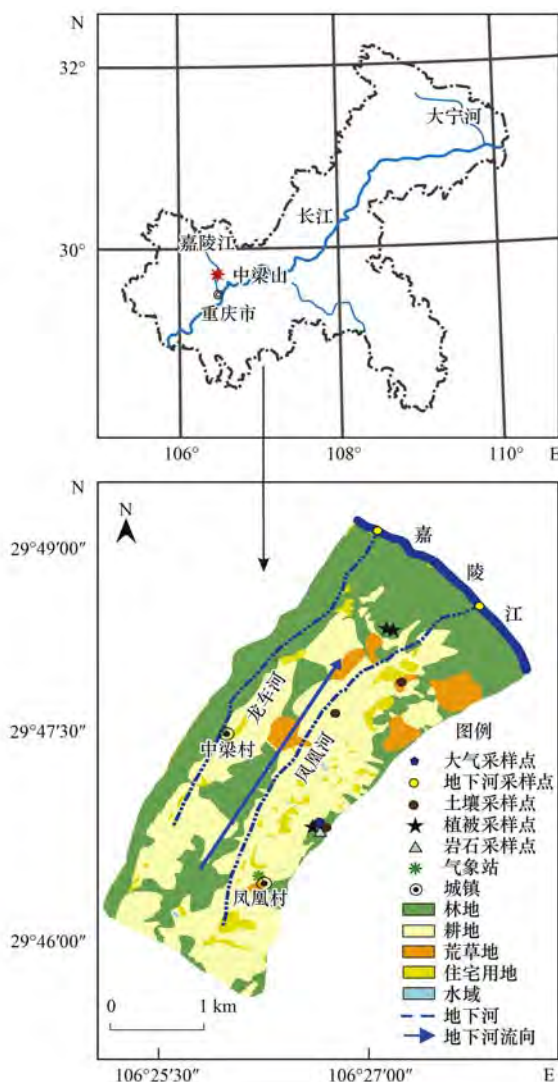


图 1 研究区概况以及采样点位置示意

Fig. 1 Overview of the study area and location of the sampling points

1.2 数据采集与样品前处理

气温和降雨量数据用天津气象仪器厂有限公司生产的 DAVIS Vantage Pro2 型自动气象监测仪进行实时监测,每 15 min 记录一次,精度分别为 0.1℃ 和 0.1 mm。湿沉降和干沉降样品利用湖南湘蓝公

司生产的 APS-3A 型降水、降尘自动采样器收集,雨水(一场一次)收集后自动储存在仪器 4℃ 恒温冰箱中,干沉降采用湿法收集(一月一次),收集时用 500 mL 去离子水多次冲洗干沉降收集缸,待沉降缸内沉降物与去离子水充分混合后进行采样。 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 用德国 Merck 公司生产的碱度计和硬度计现场滴定,精度为 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。水样温度(t)、pH、电导(SpC)、溶解氧(DO)等指标用德国便携式多参数水质分析仪(WTW3630)测定,精度分别为 0.1°C 、0.001、 $1 \text{ } \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 和 $0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。 NH_4^+ 和 NO_2^- 用美国 HACH 公司生产的 DR850 水质仪现场检测,精度分别为 $0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.001 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。阴、阳离子、 $\delta^{13}\text{C}$ (DIC) 和 $\delta^{18}\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ 同位素经 $0.45 \text{ } \mu\text{m}$ 滤膜过滤后分别装入 500 mL、50 mL 的聚乙烯塑料瓶中和 50 mL、10 mL 的棕色玻璃瓶中,并在阳离子中加入 1:1 HNO_3 使 $\text{pH} < 2$,以保持阳离子活性,在 $\delta^{13}\text{C}$ (DIC) 中加入 3 滴饱和 HgCl_2 ,以杀死微生物(无气泡)。 $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ - $\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ 同位素经 $0.22 \text{ } \mu\text{m}$ 滤膜过滤后装入 50 mL 聚乙烯塑料瓶中。所有样品均用 Parafilm 封口膜密封,在 12 h 内送至实验室,除 $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ - $\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ 同位素在 -25°C 冰箱冷冻外,其他样品均在 4°C 冰箱冷藏保存,直到测样前取出。

大气和土壤 $\delta^{13}\text{C}$ 样品分别选取耕地、荒地、竹林地上空气体和 20 cm、40 cm 土壤各 1 个样品,用针管抽取并装于气袋中。植被 $\delta^{13}\text{C}$ 样品选取灌木、竹子和白蜡树各 1 个样品,将根、茎、叶混合为 1 个样品,岩石取三叠系下统嘉陵江组(T_2J)灰岩 2 个样品,将植被和岩石样品用去离子水反复清洗,洗净后置于通风处晾干,装入纸袋并放置于 70°C 烘箱中恒温烘 48 h,待完全干燥后粉碎研磨过 100 目筛,各称 1 g,用于分析 $\delta^{13}\text{C}$ 。

1.3 样品实验室分析

阴离子在西南大学地理科学学院地球化学与同位素实验室检测,其中 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 用瑞士 Metrohm 公司生产的 761 型离子色谱仪测定,精度均为 $0.001 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, Cl^- 则采用 AgNO_3 滴定法,精度为 $0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。阳离子(K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+}) 在西南大学地理科学学院岩溶环境重庆市重点实验室采用 ICP-OES Optima 2100DV (Perkin Elmer 公司) 检测,精度为 $0.001 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,标准误差 $< \pm 5\%$ 。 $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ - $\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ 同位素在中国农科院环境与可持续发展研究所环境稳定同位素实验室测试,采用反硝化法,精度为 $\pm 0.4\text{‰}$,测定结果以 V-SMOW 标准表示。 $\delta^{13}\text{C}$ 同位素在贵阳地球化学研究

所环境地球化学国家重点实验室测试, 用 Gas Bench II 元素分析器连接 Delta V Plus 气体稳定同位素质谱仪测试, 分析精度为 $\pm 0.08\text{‰}$, 结果以 V-PDB 标准表示. $\delta^{18}\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ 同位素送至中国地质科学院岩溶地质研究所岩溶动力学重点实验室测试, 精度为 $\pm 0.2\text{‰}$, 结果以 V-SMOW 标准表示. 方解石饱和指数 (SIc) 和 CO_2 分压 ($p\text{CO}_2$) 用 WATSPEC^[36] 软件计算完成.

2 结果与分析

2.1 雨水水化学特征与大气氮沉降量

表 1 为研究区雨水及地下水所测部分水化学数据. 2017 年 5 月 ~ 2018 年 4 月间共接收到雨水共 53 场, 表 1 为降雨月均数据, 流域内雨水电导率介于 $16 \sim 61 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 之间, 均值为 $30 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, pH 值变化于 $5.18 \sim 7.27$, 均值为 6.10, 这一方面与研究区以农业活动为主, 另一方面与次降雨时间间隔有关, 间隔越短, pH 值越低, 酸雨率越高. 雨水中阴阳离子浓度均较低, Ca^{2+} 浓度均值为 $2.37 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, NO_3^- 浓度均值为 $6.18 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, NH_4^+ 浓度均值为 $1.42 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, HCO_3^- 浓度基本为 $0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

本研究期间, 流域大气 DIN 干(颗粒态)、湿沉降通量(以 N 计)为 $24.43 \times 10^3 \text{ kg}$ (表 2), 单位面积沉降量为 $19.96 \text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$, 湿沉降占 89%, 干沉降占 11%. 湿沉降中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 沉降量为 $9.73 \text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 沉降量为 $8.08 \text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$, 分别占 DIN 湿沉降量的 55% 和 45%, 表明 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 为主要沉降形式, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 为次要沉降形式. 干沉降中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 沉降量为 $0.70 \text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 沉降量为 $1.45 \text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$, 分别占 DIN 干沉降量的 33% 和 67%.

2.2 地下河水化学特征

本研究区地下河水化学类型均属于 $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ 型, Ca^{2+} 占阳离子组成的 88%, HCO_3^- 占阴离子组成的 69%. 阳离子当量浓度 ($\text{TZ}^+ = \text{Na}^+ + \text{K}^+ + 2\text{Mg}^{2+} + 2\text{Ca}^{2+}$) 变化范围在 $6.62 \sim 10.09 \text{ meq}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间, 平均为 $7.66 \text{ meq}\cdot\text{L}^{-1}$, 阴离子当量浓度 ($\text{TZ}^- = \text{HCO}_3^- + \text{NO}_3^- + \text{Cl}^- + 2\text{SO}_4^{2-}$) 在 $6.38 \sim 9.48 \text{ meq}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间, 平均为 $7.29 \text{ meq}\cdot\text{L}^{-1}$, 所有水样 ($\text{TZ}^+ - \text{TZ}^-$) / ($\text{TZ}^+ + \text{TZ}^-$) 当量浓度 $\leq \pm 5\%$, 阴阳离子基本达到平衡.

地下河水温度变化范围在 $16.5 \sim 23.2^\circ\text{C}$ 之间, 平均值为 18.80°C , pH 值在 $7.21 \sim 8.03$, DO 在 $7.93 \sim 10.84 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间, 而 SpC 在 $587 \sim 940 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 范围内变化, 雨季低于旱季. 地下水中

NH_4^+ 和 NO_2^- 浓度极低, NO_3^- 是主要氮赋存形态, 浓度变化于 $17.58 \sim 32.58 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间, 平均值为 $24.02 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 高于天然浅层水上限 $19.50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ($4.40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 以 N 计)^[37], 表现出明显的污染迹象, 雨季浓度为 $24.74 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 略高于旱季 $22.91 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 HCO_3^- 浓度分别变化于 $110 \sim 172$ 、 $2.85 \sim 8.56$ 和 $244 \sim 409 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间, 平均值为 135 、 5.60 和 $305 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 受降雨稀释作用影响, 雨季低于旱季.

从空间变化来看, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 和 NO_3^- 均呈现凤凰河高于龙车河, 此外与人类活动有关的 Na^+ 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 浓度也呈现凤凰河高于龙车河(图 2), 反映出凤凰河受人类活动影响更大, 这与东槽面积显著大于西槽, 汇集了更多从落水洞进入地下河的槽谷区农业和居民生活产生的污染物有关.

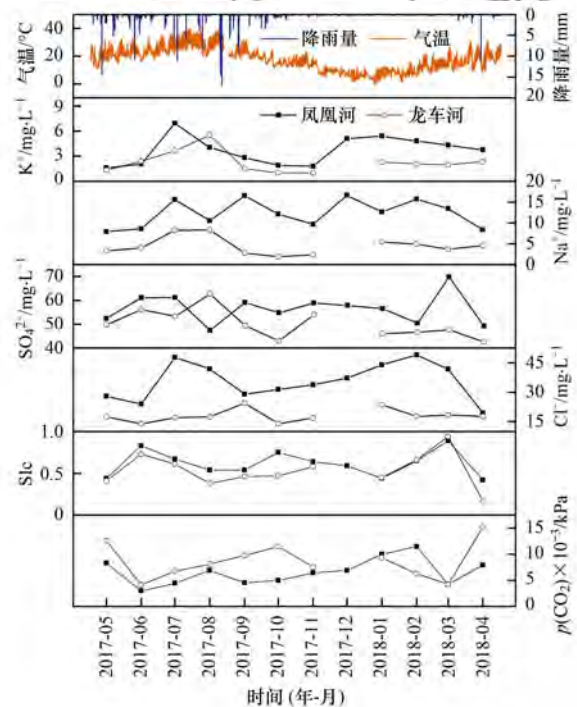


图 2 2017 年 5 月 ~ 2018 年 4 月研究区地下水部分水化学时间变化

Fig. 2 Variations in the partial hydrochemistry of the groundwater in the study area from May 2017 to April 2018

2.3 同位素特征

2.3.1 雨水、地下河水 $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ - $\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ 同位素特征

雨水 $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ 在 $-3.79\text{‰} \sim 3.94\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ 在 $58.68\text{‰} \sim 98.73\text{‰}$ 范围内, 均值为 0.37‰ 和 76.08‰ , $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ 和 $\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ 雨季均值分别为 -0.66‰ 和 74.73‰ , 旱季均值分别为 2.96‰ 和 79.45‰ , 呈现雨季偏负, 旱季偏正的特点.

地下水 $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ 在 $-3.14\text{‰} \sim 12.67\text{‰}$,

表 1 2017 年 5 月 ~ 2018 年 4 月研究区雨水与地下水化学和同位素数据¹⁾
Table 1 Chemical compositions and isotopes of rainwater and groundwater in the study area May 2017 to April 2018

采样点	时间 (年·月)	t /℃	pH	SpC /μS·cm ⁻¹	DO /mg·L ⁻¹	Mg ²⁺ /mg·L ⁻¹	Ca ²⁺ /mg·L ⁻¹	HCO ₃ ⁻ /mg·L ⁻¹	NO ₃ ⁻ /mg·L ⁻¹	NH ₄ ⁺ /mg·L ⁻¹	NO ₂ ⁻ /mg·L ⁻¹	DIC (Ca ²⁺ +Mg ²⁺) 比例 ²⁾ /%	DIC 比例 ³⁾ /%	(Ca ²⁺ +Mg ²⁺) 比例 ³⁾ /%	理论				实测			
															δ ¹³ C(DIC) /‰	δ ¹³ C(DIC) /‰	δ ¹⁵ N(NO ₃ ⁻) /‰	δ ¹⁸ O(NO ₃ ⁻) /‰	δ ¹³ C(DIC) /‰	δ ¹³ C(DIC) /‰	δ ¹⁵ N(NO ₃ ⁻) /‰	δ ¹⁸ O(H ₂ O) /‰
凤凰河	2017-05	18.6	7.46	680	8.63	3.86	136	275	28.77	0.04	0.02	10	14	65	43	-11.15	-11.06	-0.03	2.69	-6.48	-7.10	-3.85
	2017-06	21.7	7.86	636	8.08	5.63	130	262	27.24	0.05	0.04	10	14	60	40	-10.41	-10.84	6.40	1.85	-3.70	-6.27	
	2017-07	23.2	7.70	738	8.62	6.92	122	268	28.11	0.02	0.01	10	15	61	44	-10.49	-11.45	—	—	-9.35	-7.16	
	2017-08	19.4	7.54	647	8.56	5.06	140	275	29.25	0.07	0.00	10	13	68	43	-11.45	-10.61	6.62	0.47	-7.44	-9.09	
	2017-09	18.9	7.67	726	8.70	4.09	118	244	23.68	0.08	0.05	10	13	60	40	-10.34	-10.84	4.03	-0.77	-8.45	-8.67	
	2017-10	18.5	7.74	634	9.04	3.70	129	317	27.47	0.01	0.00	9	14	70	56	-11.74	-11.05	6.82	0.18	-7.01	-7.59	
	2017-11	17.6	7.62	760	8.55	4.19	138	317	25.78	0.01	0.01	8	12	68	52	-11.58	-9.51	9.49	3.30	-8.21	-8.42	
	2017-12	17.9	7.58	781	8.38	6.93	138	311	25.91	0.01	0.01	8	12	68	50	-11.54	-10.98	11.03	2.48	-6.73	-7.30	
	2018-01	16.5	7.43	850	8.26	7.44	142	317	26.32	0.03	0.00	8	12	69	51	-11.68	-11.53	12.67	12.05	-6.99	—	
	2018-02	17.7	7.45	693	8.48	8.04	172	409	20.54	0.04	0.00	5	8	79	62	-13.13	-9.22	10.92	0.50	—	—	
	2018-03	18.3	7.82	940	10.07	7.08	150	336	32.14	0.35	0.01	9	14	64	47	-10.98	-11.06	11.42	0.63	—	-7.23	
	2018-04	18.4	7.47	663	8.82	5.21	128	275	32.58	0.09	0.02	12	16	66	46	-11.17	-10.44	5.72	5.09	-7.16	-7.10	
平均值	18.9	7.61	729	8.68	5.68	137	300	27.32	0.07	0.01	9	13	66	48	-11.31	-10.72	7.74	2.59	-7.16	-7.10		
龙车河	2017-05	18.9	7.35	645	8.10	4.36	140	323	20.18	0.08	0.01	6	9	74	56	-12.41	-11.88	-3.14	11.42	-7.10	-3.85	
	2017-06	19.1	7.77	622	8.45	6.79	126	281	21.45	0.05	0.01	8	11	67	49	-11.38	-11.43	6.23	3.43	-3.70	-6.27	
	2017-07	19.3	7.60	654	8.38	8.56	128	311	19.04	0.00	0.01	6	10	72	58	-12.11	-9.20	9.51	2.51	-6.27	-7.16	
	2017-08	19.6	7.48	595	7.93	7.34	110	275	22.56	0.33	0.09	8	13	63	51	-10.80	-11.50	7.56	0.30	-7.16	-9.09	
	2017-09	19.5	7.44	608	8.18	3.61	130	305	23.82	0.01	0.01	8	12	72	55	-12.05	-11.22	7.60	1.85	-9.09	-8.42	
	2017-10	19.3	7.39	620	8.41	2.85	143	323	17.92	0.00	0.01	5	8	78	58	-12.88	-12.46	5.74	1.32	-8.42	-8.67	
	2017-11	18.3	7.56	642	8.33	3.32	134	317	20.05	0.00	0.00	6	10	72	56	-12.10	-11.43	8.69	2.44	-8.67	-7.59	
	2018-01	17.9	8.03	664	9.31	5.33	132	323	19.34	0.01	0.00	6	9	76	61	-12.65	-11.35	10.67	5.25	-7.59	—	
	2018-02	16.5	7.64	688	10.84	5.73	136	329	18.53	0.03	0.00	6	9	76	61	-12.72	-9.20	12.59	3.91	—	—	
	2018-03	18.4	7.84	678	9.38	6.04	150	348	17.58	0.16	0.00	5	8	78	59	-12.88	-11.47	11.98	2.34	—	-7.53	
	2018-04	18.5	7.21	587	8.37	6.72	126	281	24.31	0.03	0.00	9	12	72	53	-12.11	-10.95	-1.48	0.53	-7.53	-7.30	
	平均值	18.7	7.57	637	8.70	5.51	132	311	20.44	0.06	0.01	7	10	73	51	-12.19	-11.10	6.90	3.21	-7.30	-7.10	
雨水	2017-05	6.09	6.09	27	8.89	0.64	1.00	0	3.61	1.49	0.05	0	0	—	—	-3.79	81.24	—	—	—	—	
	2017-06	5.77	5.77	31	8.47	0.13	1.29	0	3.42	1.41	0.08	0	0	—	—	-2.16	58.68	—	—	—	—	
	2017-07	5.98	5.98	18	9.16	0.11	1.03	0	1.53	0.98	0.02	0	0	—	—	—	—	—	—	—	—	
	2017-08	5.72	5.72	21	8.50	0.05	0.31	0	2.08	0.79	0.02	0	0	—	—	—	—	—	—	—	—	
	2017-09	5.21	5.21	16	9.28	0.98	1.03	0	0.93	0.55	0.04	0	0	—	—	—	—	—	—	—	—	
	2017-10	5.18	5.18	17	9.33	0.76	1.23	0	1.55	0.56	0.03	0	0	—	—	—	—	—	—	—	—	
	2017-11	5.70	5.70	31	9.07	2.07	4.37	0	8.40	1.55	0.05	0	0	—	—	—	—	—	—	—	—	
	2017-12	7.20	7.20	61	10.49	1.98	5.41	0	13.42	2.93	0.09	0	0	—	—	—	—	—	—	—	—	
	2018-01	6.23	6.23	32	10.04	1.75	4.50	0	13.28	1.75	0.04	0	0	—	—	—	—	—	—	—	—	
	2018-02	6.46	6.46	41	10.23	1.77	4.37	0	11.83	2.41	0.03	0	0	—	—	—	—	—	—	—	—	
	2018-03	6.43	6.43	37	10.44	1.03	2.41	0	9.23	1.49	0.01	0	0	—	—	—	—	—	—	—	—	
	2018-04	7.27	7.27	30	8.97	0.67	1.43	0	4.92	1.19	0.04	0	0	—	—	—	—	—	—	—	—	
平均值	6.10	6.10	30	9.41	1.00	2.37	0	6.18	1.42	0.04	0	0	—	—	—	—	—	—	—	—		

1) 2017-12 因龙车河采样点蓄水槽损坏修整，故未取到样品，“—”代表数据缺失；2) HNO₃ 风化碳酸盐岩所产生；3) H₂CO₃ 风化碳酸盐岩所产生

表 2 2017 年 5 月~2018 年 4 月研究区大气 DIN 干湿沉降

Table 2 Fluxes of the dry and wet atmospheric deposition of dissolved inorganic nitrogen in the study area from May 2017 to April 2018

日期 (年-月)	干沉降/kg·hm ⁻²			降雨量 /mm	降雨场次 /次	湿沉降/kg·hm ⁻²			流域 DIN 混合沉降 通量×10 ³ /kg
	NH ₄ ⁺ -N	NO ₃ ⁻ -N	DIN			NH ₄ ⁺ -N	NO ₃ ⁻ -N	DIN	
2017-05	0.01	0.04	0.06	169	9	1.75	1.13	2.88	3.43
2017-06	0.00	0.10	0.10	160	11	1.78	0.92	2.70	3.28
2017-07	0.01	0.12	0.12	80	5	0.51	0.24	0.74	1.01
2017-08	0.01	0.09	0.10	163	5	1.15	0.82	1.97	2.42
2017-09	0.06	0.08	0.14	186	5	0.93	0.25	1.19	1.56
2017-10	0.04	0.09	0.13	118	5	0.48	0.37	0.84	1.14
2017-11	0.08	0.16	0.23	21	2	0.27	0.42	0.68	1.07
2017-12	0.09	0.18	0.26	12	1	0.26	0.35	0.62	1.03
2018-01	0.15	0.22	0.37	17	2	0.24	0.52	0.76	1.32
2018-02	0.12	0.13	0.24	17	2	0.33	0.45	0.78	1.20
2018-03	0.12	0.15	0.27	42	2	0.49	0.85	1.34	1.88
2018-04	0.02	0.10	0.13	153	4	1.55	1.76	3.30	4.01
总计	0.70	1.45	2.15	1 138	53	9.73	8.08	17.81	24.43

$\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ 在 -0.77‰ ~ 12.05‰ 之间, 全年均值分别为 7.45‰ 和 2.90‰ , 其中凤凰河 $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ 均值为 7.74‰ , 龙车河为 7.17‰ . 雨季, 凤凰、龙车地下河 $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ 均值分别为 4.93‰ 和 4.57‰ , $\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ 为 1.59‰ 和 3.05‰ , 旱季, 凤凰、龙车地下河 $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ 均值分别为 11.11‰ 和 10.98‰ , $\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ 为 3.79‰ 和 3.49‰ , 两条地下河 $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ - $\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ 同位素雨季较旱季偏负.

2.3.2 大气、植被、土壤和岩石的 $\delta^{13}\text{C}$ 及地下河水 $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$

表 3 为研究区大气、植被、土壤及岩石的 $\delta^{13}\text{C}$ 值. 研究区大气 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值在 -11.48‰ ~ -10.05‰ 之间, 平均值为 -10.72‰ ; 植被 $\delta^{13}\text{C}$ 在 -31.80‰ ~ -30.26‰ 之间, 平均值为 -31.01‰ , 前人研究表明, C_3 植被 $\delta^{13}\text{C}$ 在 -35‰ ~ -20‰ , C_4 植被 $\delta^{13}\text{C}$ 在 -19‰ ~ -9‰ 的范围内^[38], 可见研究区植被属于喜湿性的 C_3 植被; 土壤 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 在 -25.40‰ ~ -22.89‰ 间变化, 平均值为 -24.05‰ , 且 40 cm 较 20 cm 明显偏正, 这可能是由于生物呼吸作用导致; 岩石 $\delta^{13}\text{C}$ 介于 -2.11‰ ~ -1.67‰ 之间, 均值为 -1.89‰ , 反映出海相碳酸盐岩沉积的特点.

地下河水 $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ 在 -12.46‰ ~ -9.20‰ 之间(表 1), 平均值为 -10.90‰ , 凤凰河 $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ 均值为 -10.72‰ , 龙车河均值为 -11.10‰ , 凤凰河较龙车河略微偏正. 时间变化来看, 雨季凤凰、龙车地下河 $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ 均值分别为 -10.90‰ 和 -11.24‰ ; 旱季凤凰、龙车地下河 $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ 均值分别为 -10.46‰ 和 -10.86‰ , 雨季较旱季偏负.

表 3 研究区大气、植被、土壤、及岩石 $\delta^{13}\text{C}$

Table 3 The $\delta^{13}\text{C}$ values of the atmospheric CO_2 , vegetation, soil CO_2 , and rock in the study area

样品类型	名称	$\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$
大气	空气 $\text{CO}_2^{1)}$	-10.62
		-11.48
		-10.05
		-10.72
植被	灌木	-31.13
	白蜡树	-30.26
	竹子	-31.80
	平均值	-31.01
土壤 CO_2	耕地 20 cm	-24.99
	耕地 40 cm	-24.25
	荒草地 20 cm	-25.40
	荒草地 40 cm	-22.89
	竹林地 20 cm	-23.31
	竹林地 40 cm	-23.46
	平均值	-24.05
岩石	嘉陵江组灰岩	-1.67
	嘉陵江组灰岩	-2.11
	平均值	-1.89

1) 3 次采样

3 讨论

3.1 地下河水 NO_3^- 来源与转化过程

本研究期间, 地下河水 DO 介于 7.93 ~ $10.84 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间, 且 $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$: $\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ 未呈 2:1 比例增加, 故不存在反硝化作用使 $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ - $\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ 同位素富集影响 NO_3^- 来源示踪. 如图 3 所示, 地下河水 $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ 在 -3.14‰ ~ 12.67‰ , $\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ 在 -0.77‰ ~ 12.05‰ 间变化, 位于降雨/化肥硝化、土壤氮、动物排泄物和生活污水的混合区域, 可见研究区地下水 NO_3^- 来源比较复杂, 主要来自降雨、化肥、高有机氮含量的土壤、家禽

粪便以及生活污水,且两条地下河 NO_3^- 来源无显著差异. 雨季地下水 $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ 和 $\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ 同位素的分布范围明显更宽,指示 NO_3^- 来源于降雨/化肥硝化、土壤氮、家禽粪便以及生活污水,旱季则主要来源于家禽粪便和生活污水. 研究区为典型的农业区,居民呈散点状分散居住,虽无大型养殖场,但家禽饲养十分普遍,且无专业排污设施,排泄物多露天堆放,生活污水通过落水洞直接排入地下河,生活垃圾则就近堆放在落水洞附近,因此,家禽粪便和生活污水是全年地下河 NO_3^- 的稳定来源. 而雨季降雨量大,土壤湿度亦大,储蓄在土壤孔隙中的土壤水易随降雨被排入地下,成为雨季地下水 NO_3^- 来源之一,且雨季同为作物生长季,为保证作物生长,不定期使用化肥(主要为复合肥和尿素)和粪肥,因此土壤氮、降雨、化肥成为雨季地下水河 NO_3^- 的来源之一.

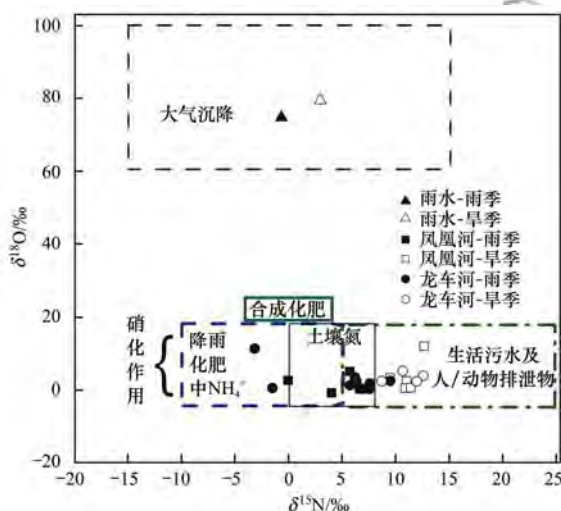


图3 研究区雨水及地下水 $\delta^{15}\text{N}$ - $\delta^{18}\text{O}$ 关系

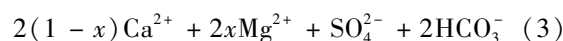
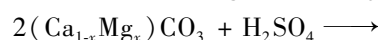
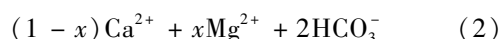
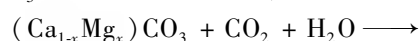
Fig. 3 Relationship between the $\delta^{15}\text{N}$ - $\delta^{18}\text{O}$ of rain and groundwater in the study area

通常情况下,如果反应环境中没有大量 NH_4^+ 积累,即不存在氨气挥发的可能性,地下水中 NH_4^+ 含量极低,在 $0 \sim 0.35 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间,因此认为不存在 NH_4^+ 挥发作用. 而矿化作用引起的 $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ 分馏很小,仅 $\pm 1\text{‰}$,可忽略不计^[23]. 硝化作用是 NH_4^+ 在硝化菌作用下被氧化成 NO_3^- 的过程,是耗氧反应,因而氧元素具有更明显的变化特征. 前人研究表明,由硝化作用形成 NO_3^- 的3个氧原子中,2/3来自水分子,1/3来自大气氧原子^[39, 40],由此可推算出因硝化作用形成的 $\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ 范围. 大气 $\delta^{18}\text{O}$ 为 23.5‰ ^[41],研究区地下水 $\delta^{18}\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ 实测值介于 $-9.35\text{‰} \sim -3.70\text{‰}$,推算硝化作用形成的 $\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ 值介于 $1.60\text{‰} \sim 5.37\text{‰}$ 之间,落在 Kendall 等^[3, 18] 推算的由微生物硝化作用所形成的

$\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ 经典范围内 ($-10\text{‰} \sim 10\text{‰}$),说明硝化作用是研究区地下水河氮的主要转化过程. 因此,根据以上分析,判断流域地下水 NO_3^- 来源于大气 NO_3^- -N 沉降与污水 NO_3^- 排放等直接来源和大气 NH_4^+ -N 沉降、化肥、土壤氮以及家禽排泄物和生活污水中的 NH_4^+ 硝化形成 NO_3^- 等间接来源.

3.2 HNO_3 参与碳酸盐岩风化的水化学指示

地下水水化学组成是岩石风化和外界物质输入的综合结果,通常反映了水文地质背景、气候因素和人为活动的状况. 地下水中主要离子为 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 HCO_3^- ,是碳酸盐岩溶解的产物,体现出岩溶作用为主要地球化学过程,但 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^- 和 Na^+ 含量高(图2),表明人类活动已影响到地下水水质. 研究区地下水 pH 在 $7.21 \sim 8.03$ 之间,说明水中 DIC 以 HCO_3^- 为主, CO_3^{2-} 和 $\text{CO}_2(\text{aq})$ 可忽略不计^[42],因此地下水 DIC 含量可近似视为 HCO_3^- 含量. 理论上,当土壤 CO_2 形成的 H_2CO_3 溶蚀碳酸盐岩时,地下水中 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/\text{HCO}_3^-$ 的量比应为 0.5 [方程(2)],当外源酸(H_2SO_4 、 HNO_3)溶蚀碳酸盐岩时,地下水中 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/\text{HCO}_3^-$ 的量比应为 1 [方程(1)和(3)],但实测地下水 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/\text{HCO}_3^-$ 的量比介于 $0.65 \sim 0.82$ 之间,平均值为 0.72 ,偏离 0.5 ,即 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 相对 HCO_3^- 有剩余,表明除 H_2CO_3 溶蚀碳酸盐岩的自然风化过程外,还存在有外源酸溶蚀碳酸盐岩的过程(本文仅讨论 HNO_3 溶蚀碳酸盐岩过程).



若地下水中 H_2CO_3 和 HNO_3 以 $1:1$ 的量比溶蚀碳酸盐岩时(图4),则 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/\text{HCO}_3^-$ 的量比应为 $0.67(2/3)$,但实测值变化于 $0.65 \sim 0.82$ 范围内,平均为 0.72 ,凤凰河为 0.75 ,龙车河为 0.70 ,可见研究区地下河受 H_2CO_3 和 HNO_3 的共同控制,但二者并不是按 $1:1$ 溶蚀碳酸盐岩.

根据方程(1)~(3)可以求得 H_2CO_3 、 HNO_3 溶蚀碳酸盐岩产生的 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ 和 DIC 比例(表1),全年中 H_2CO_3 溶蚀碳酸盐岩产生的 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ 比例在 $40\% \sim 62\%$ 范围内波动,平均为 52% , H_2CO_3 溶蚀产生的 DIC 比例在 $60\% \sim 79\%$ 范围内波动,均值为 69% ,而 HNO_3 溶蚀碳酸盐岩产生的 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ 比例在 $8\% \sim 16\%$ 之间,平均为 12% , HNO_3 溶蚀产生的 DIC 比例在 $5\% \sim 12\%$ 之间,均值为 8% ,可见 H_2CO_3 溶蚀碳酸盐岩仍占主

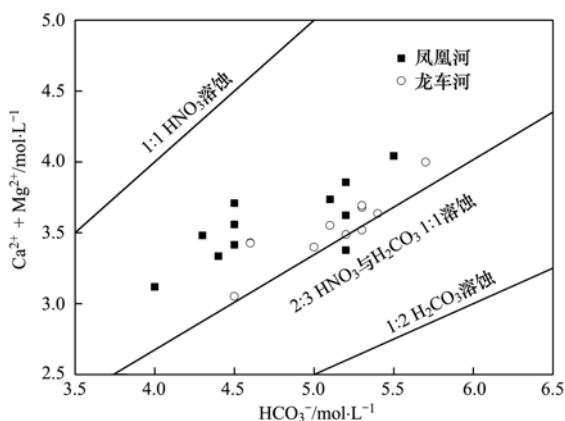


图4 研究区地下水($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$)与 HCO_3^- 关系

Fig. 4 Cross plot of ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) vs. HCO_3^- in the groundwater of the study area

导地位,但 HNO_3 参与溶蚀的贡献也不可忽视.从空间变化来看,凤凰、龙车地下河中 DIC 来源于 H_2CO_3 风化碳酸盐岩的比例为 66% 和 73%,来源于 HNO_3 溶蚀碳酸盐岩的比例为 9% 和 7%,这与东槽面积显著大于西槽,且落水洞、化粪池分布数量多以及污水排放量大有关.从时间变化来看, DIC 来源于 H_2CO_3 溶蚀碳酸盐岩的比例雨季为 68%,旱季为 72%, H_2CO_3 溶蚀作用雨季明显弱于旱季,这与雨季地下水中 NO_3^- 来源多样化有关,且雨季里夏季最低为 65%,旱季里冬季最高为 74%,而 DIC 来源于 HNO_3 溶蚀碳酸盐岩比例完全相反,雨季为 9%,旱季为 7%,夏季最高为 9%,冬季最低为 6%,说明大气沉降、农业活动和居民生活产生的 NO_3^- (HNO_3)已显著影响到研究区岩溶过程,其中雨季影响最强烈.

3.3 HNO_3 参与碳酸盐岩风化的 $\delta^{13}\text{C}$ 同位素指示

岩溶水文系统中,碳的迁移转化都伴随着碳同位素的分馏过程,且不同碳库的 $\delta^{13}\text{C}$ 值差别很大,可以反映某些地球化学行为和生物地球化学循环特征,因此可以根据 $\delta^{13}\text{C}$ 的变化来示踪岩溶地下水中 DIC 的具体来源^[41, 43].岩溶水中 DIC 的来源主要有降雨输入、大气 CO_2 溶解、土壤 CO_2 以及碳酸盐岩风化^[44, 45].由表 1 可知,雨水 HCO_3^- 浓度基本为 0,因此可认为大气沉降对地下水 DIC 贡献微乎其微.而当大气 CO_2 扩散溶解到水中形成 DIC 时,水中 $\delta^{13}\text{C}$ (DIC)相比大气 $\delta^{13}\text{C}$ 将会富集 8‰~9‰左右^[46],研究区实测空气 $\delta^{13}\text{C}$ 均值为-10.72‰,若水中 DIC 来源于大气 CO_2 溶解时,则 $\delta^{13}\text{C}$ (DIC)值应在-3‰~-2‰范围内,但地下水 $\delta^{13}\text{C}$ (DIC)在-12.46‰~-9.20‰之间,远偏负于大气 CO_2 溶解形成的 $\delta^{13}\text{C}$ (DIC)值,且地下水 $p\text{CO}_2$ 均值为 7676×10^{-6} ,远高于大气 $p\text{CO}_2$,因此大气 CO_2 扩散溶解

到水中形成 DIC 几乎不可能.故初步判断地下水 DIC 基本来源于土壤 CO_2 以及碳酸盐岩风化.

通常,开放系统中地下水 $\delta^{13}\text{C}$ (DIC)主要反映土壤 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$.本研究区主要植被 $\delta^{13}\text{C}$ 属于典型的 C_3 植被,测得植物根呼吸和有机质分解形成的土壤 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化于-25.40‰~-22.89‰之间,平均值为-24.05‰,海相碳酸盐岩 $\delta^{13}\text{C}$ 值为-1.89‰(表 3).当土壤 CO_2 向下运移溶解于地下水中形成 DIC 时,会产生 9‰的分馏^[47],因此当土壤 CO_2 形成 H_2CO_3 溶蚀碳酸盐岩时,地下水 $\delta^{13}\text{C}$ (DIC)约为-15.05‰左右.而实测地下水 $\delta^{13}\text{C}$ (DIC)介于-13.46‰~-9.20‰之间,平均值为-10.90‰,较理论值偏正,但仍十分接近,说明研究区地下水中 DIC 主要来源于土壤 CO_2 溶蚀碳酸盐岩.

当 HNO_3 溶蚀碳酸盐岩时[方程(1)], HCO_3^- 全部来源于碳酸盐岩,导致水中 DIC 和 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度升高,同时 $\delta^{13}\text{C}$ (DIC)具有碳酸盐岩的特征,因此地下水中的($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$)/ HCO_3^- 量比应为 1(图 5), $\delta^{13}\text{C}$ (DIC)值应接近-2‰,而实测两条地下河水($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$)/ HCO_3^- 量比介于 0.5 和 1 之间, $\delta^{13}\text{C}$ (DIC)值(均值为-10.90‰)偏正于 H_2CO_3 溶蚀碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}$ (DIC)值,偏负于 HNO_3 溶蚀碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}$ (DIC)值,说明地下水中 HNO_3 参与了碳酸盐岩溶蚀,导致 $\delta^{13}\text{C}$ (DIC)值偏正于 H_2CO_3 溶蚀碳酸盐岩的端元值.从($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$)/ HCO_3^- 与 $\delta^{13}\text{C}$ (DIC)关系(图 5)也可以看出,研究区地下水呈现土壤 CO_2 (H_2CO_3)和 HNO_3 共同溶蚀碳酸盐岩的特征,但凤凰河($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$)/ HCO_3^- 与 $\delta^{13}\text{C}$ (DIC)分布较为分散,更偏向于 HNO_3 溶蚀碳酸盐岩一端,这与前文水化学溶蚀结果比例一致.虽然地下水($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$)/ HCO_3^- 与 $\delta^{13}\text{C}$ (DIC)未表现出明显的相关性,但凤凰河($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$)/ HCO_3^- 明显高于龙车河,且

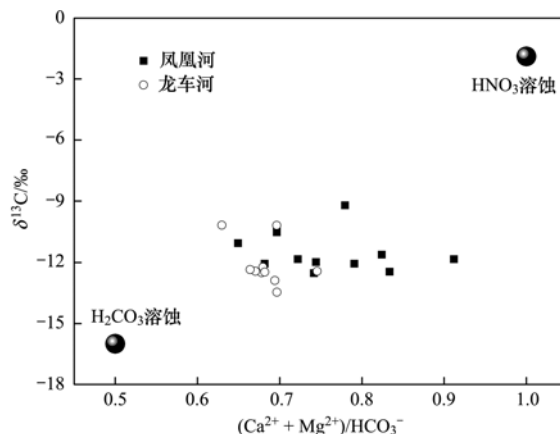


图5 地下水($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$)/ HCO_3^- 与 $\delta^{13}\text{C}$ 关系

Fig. 5 Plot of $\delta^{13}\text{C}$ vs. ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$)/ HCO_3^- in the groundwater

$\delta^{13}\text{C}$ (DIC) 均值也较龙车河略微偏正, 表明凤凰河因更多的 HNO_3 参与碳酸盐岩溶蚀引起地下水 ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$)/ HCO_3^- 升高, 进而导致 $\delta^{13}\text{C}$ (DIC) 较龙车河地下水偏正. 因此介于 0.63 ~ 0.91 的 ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$)/ HCO_3^- 量比与 -12.46‰ ~ -9.20‰ 的 $\delta^{13}\text{C}$ (DIC) 值表明研究区碳酸盐岩风化受 H_2CO_3 和 HNO_3 的共同控制.

3.4 模型验证

利用土壤 $\delta^{13}\text{C}$ 、碳酸盐岩 $\delta^{13}\text{C}$ 以及土壤 CO_2 向下运移过程中引起的碳同位素分馏值 9‰, 可根据端元混合模型将由 H_2CO_3 和 HNO_3 共同溶蚀碳酸盐岩下的地下水 $\delta^{13}\text{C}$ (DIC) 值进行估算, 公式如下:

$$\delta^{13}\text{C}(\text{DIC}) = \frac{\sum_0^i mC_i (\delta^{13}\text{C}_i)}{\sum_0^i mC_i} \quad (4)$$

式中, mC_i 为第 i 个 DIC 的摩尔比率, $\delta^{13}\text{C}_i$ 为第 i 个 DIC 源的 $\delta^{13}\text{C}$ 值. 地下水 $\delta^{13}\text{C}$ (DIC) 理论估算值介于 -13.13‰ ~ -10.34‰ (表 1), 均值为 -11.73‰, 较实测 $\delta^{13}\text{C}$ (DIC) 值偏负, 但仍十分接近, 其中凤凰河均值为 -11.31‰, 龙车河均值为 -12.19‰, 较实测值分别偏负 0.59‰ 和 1.09‰. 这可能与 CO_2 脱气作用有关, 由前文可知, 地下水 $p\text{CO}_2$ 远远高于大气 $p\text{CO}_2$, 当地下河出露地表后, 由于浓度差异巨大, 水中 HCO_3^- 迅速开始脱气使碳同位素富集, 导致 $\delta^{13}\text{C}$ (DIC) 实测值相对偏重, 但偏正量不及 0.5‰^[48].

3.5 HNO_3 风化碳酸盐岩的环境效应

综上所述, 研究区地下河中除土壤 CO_2 (H_2CO_3) 溶蚀碳酸盐岩的自然风化过程外, 还存在有 HNO_3 溶蚀碳酸盐岩的化学溶蚀过程, 地下河中 HNO_3 参与碳酸盐岩风化的环境效应可简化为图 6. 虽然流域降雨 pH 均值为 6.10, 但全年大气 DIN 干 (颗粒态)、湿沉降通量高达 $24.43 \times 10^3 \text{ kg}$, 其中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 为主要沉降形式占 52%, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 为次要沉降形式占 48%. 同时, 研究区为典型农业区, 一方面化肥 (主要为复合肥、尿素) 和粪肥施用量高, 化肥经降水淋溶后汇入地下, 成为地下水硝酸盐的主要来源之一, 另一方面, 动物排泄物和生活污水也是研究区常年稳定 NO_3^- 源, 在微生物作用下, 雨水、化肥、动物排泄物和生活污水中的 NH_4^+ 在高度开放的岩溶水文系统中迅速硝化形成 NO_3^- (HNO_3), 加之大气 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 沉降和污水中 NO_3^- 的排放, 使地下水 NO_3^- (HNO_3) 含量升高, 与来源于土壤 CO_2 的 H_2CO_3 共同溶蚀碳酸盐岩. 由于 HNO_3 溶蚀碳酸盐岩时, 并不消耗大气 CO_2 , 产生的 DIC 全部来源于碳酸盐岩, 当碳酸盐岩矿物沉淀时, CO_2 便会逸出水面进入大气中, 增加大气 CO_2 浓度而成为碳源. 本研究中, 由于 HNO_3 溶蚀碳酸盐岩, 导致地下水中 8% 的 DIC 来自碳酸盐岩, 凤凰河为 9%, 龙车河为 7%, 可见, 研究区大气沉降、农业活动和居民生活污水的排放不仅造成了地下水 NO_3^- 污染, 而且 HNO_3 或 NH_4^+ 硝化形成的 HNO_3 参与到碳酸盐岩溶蚀过程中, 扰动了碳的自然循环

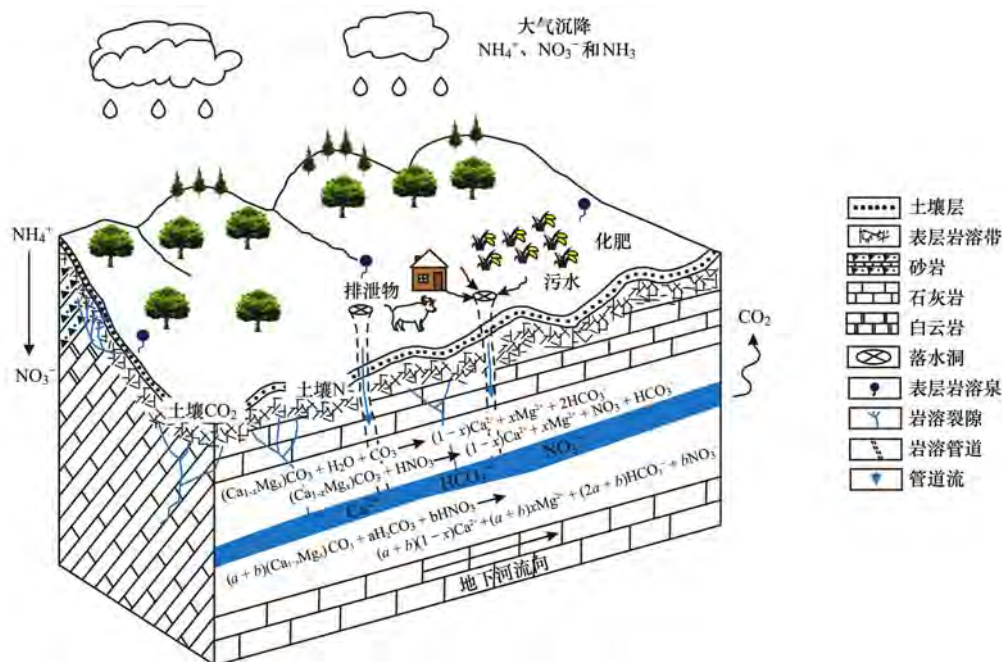


图 6 硝酸风化碳酸盐岩的环境效应示意

Fig. 6 Schematic diagram of the environmental effects of nitric acid weathered carbonate rocks

过程,甚至改变了碳酸盐岩风化过程的碳源-汇格局。

4 结论

(1) 地下水化学类型均为 $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ 型, NO_3^- 浓度介于 $17.58 \sim 32.58 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 雨季为 $24.74 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 略高于旱季 $22.91 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 凤凰河为 $27.32 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 高于龙车河 $20.44 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 表明凤凰河受人类活动影响更大。

(2) 地下河 $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ 和 $\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ 分别在 $-3.14\text{‰} \sim 12.67\text{‰}$ 和 $-0.77\text{‰} \sim 12.05\text{‰}$ 范围内波动, 雨季地下水 NO_3^- 来源于降雨、化肥、土壤氮、动物排泄物和生活污水, 旱季来源于动物排泄物和生活污水, 且硝化作用为流域主要氮转化过程。

(3) 地下河 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/\text{HCO}_3^-$ 的比值在 $0.65 \sim 0.82$ 之间, $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ 介于 $-12.46\text{‰} \sim -9.20\text{‰}$ 之间, 表明大气沉降与人类活动排放的 HNO_3 和 NH_4^+ 硝化形成的 HNO_3 参与了碳酸盐岩风化过程, 与土壤 CO_2 共同控制着流域碳酸盐岩风化, 但自然岩溶过程仍占主导地位。

(4) 流域内 HNO_3 风化碳酸盐岩产生的 DIC 和 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ 比例分别为 8% 和 12%, 凤凰河为 9% 和 11%, 龙车河为 8% 和 9%。

参考文献:

- [1] Ford D, Williams P W. Karst hydrogeology and geomorphology [M]. Chichester, UK: Wiley Press, 2007. 562.
- [2] Williams A E, Lund L J, Johnson A J, *et al.* Natural and anthropogenic nitrate contamination of groundwater in a rural community, California [J]. Environmental Science & Technology, 1998, **32**(1): 32-39.
- [3] Kendall C, Elliott E M, Wankel S D. Tracing anthropogenic inputs of nitrogen to ecosystems, chapter 12 [A]. In: Michener R, Lajtha K (Eds.). Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science (2nd ed.) [M]. Oxford, UK: Blackwell Press, 2007. 375-449.
- [4] Musgrove M, Opsahl S P, Mahler B J, *et al.* Source, variability, and transformation of nitrate in a regional karst aquifer; Edwards aquifer, central Texas [J]. Science of the Total Environment, 2016, **568**: 457-469.
- [5] Puig R, Soler A, Widory D, *et al.* Characterizing sources and natural attenuation of nitrate contamination in the Baix Ter aquifer system (NE Spain) using a multi-isotope approach [J]. Science of the Total Environment, 2017, **580**: 518-532.
- [6] Galloway J N, Townsend A R, Erisman J W, *et al.* Transformation of the nitrogen cycle: recent trends, questions, and potential solutions [J]. Science, 2008, **320**(5878): 889-892.
- [7] Fowler D, Coyle M, Skiba U, *et al.* The global nitrogen cycle in the twenty-first century: introduction [J]. Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences, 2013, **368**(1621): 20130165.
- [8] Liu X J, Zhang Y, Han W X, *et al.* Enhanced nitrogen deposition over China [J]. Nature, 2013, **494**(7438): 459-462.
- [9] Shi Y L, Cui S H, Ju X T, *et al.* Impacts of reactive nitrogen on climate change in China [J]. Scientific Reports, 2015, **5**: 8118.
- [10] Zhao Y H, Zhang L, Chen Y F, *et al.* Atmospheric nitrogen deposition to China: a model analysis on nitrogen budget and critical load exceedance [J]. Atmospheric Environment, 2017, **153**: 32-40.
- [11] Vet R, Artz R S, Carou S, *et al.* A global assessment of precipitation chemistry and deposition of sulfur, nitrogen, sea salt, base cations, organic acids, acidity and pH, and phosphorus [J]. Atmospheric Environment, 2014, **93**: 3-100.
- [12] Waldner P, Marchetto A, Thimonier A, *et al.* Detection of temporal trends in atmospheric deposition of inorganic nitrogen and sulphate to forests in Europe [J]. Atmospheric Environment, 2014, **95**: 363-374.
- [13] van Grinsven H J M, Bouwman L, Cassman K G, *et al.* Losses of ammonia and nitrate from agriculture and their effect on nitrogen recovery in the European Union and the United States between 1900 and 2050 [J]. Journal of Environmental Quality, 2015, **44**(2): 356-367.
- [14] Xu W, Luo X S, Pan Y P, *et al.* Quantifying atmospheric nitrogen deposition through a nationwide monitoring network across China [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2015, **15**(21): 12345-12360.
- [15] 国家统计局. 中国统计年鉴 [M]. 北京: 中国统计出版社, 1980-2017.
- [16] Zhu Z L, Chen D L. Nitrogen fertilizer use in China: contributions to food production, impacts on the environment and best management strategies [J]. Nutrient Cycling in Agroecosystems, 2002, **63**(2-3): 117-127.
- [17] Ju X T, Xing G X, Chen X P, *et al.* Reducing environmental risk by improving N management in intensive Chinese agricultural systems [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2009, **106**(9): 3041-3046.
- [18] Kendall C. Tracing nitrogen sources and cycling in catchments, chapter 16 [A]. In: Kendall C, McDonnell J J (Eds.). Isotope Tracers in Catchment Hydrology [M]. Amsterdam: Elsevier Science, 1998. 519-576.
- [19] Nestler A, Berglund M, Accoe F, *et al.* Isotopes for improved management of nitrate pollution in aqueous resources; review of surface water field studies [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2011, **18**(4): 519-533.
- [20] Heaton T H E. Isotopic studies of nitrogen pollution in the hydrosphere and atmosphere: a review [J]. Chemical Geology: Isotope Geoscience Section, 1986, **59**: 87-102.
- [21] Finlay J C, Sterner R W, Kumar S. Isotopic evidence for in-lake production of accumulating nitrate in Lake Superior [J]. Ecological Applications, 2007, **17**(8): 2323-2332.
- [22] Xue D M, Botte J, de Baets B, *et al.* Present limitations and future prospects of stable isotope methods for nitrate source identification in surface- and groundwater [J]. Water Research, 2009, **43**(5): 1159-1170.
- [23] Hoering T C, Ford H T. The isotope effect in the fixation of nitrogen by azotobacter [J]. Journal of American Chemical Society, 1960, **82**(2): 376-378.
- [24] Gilliam R W, Cherry J A. Field evidence of denitrification in shallow groundwater flow systems [J]. Water Pollution Research, 1978, **13**(1): 53-71.
- [25] Böttcher J, Strebel O, Voerkelius S, *et al.* Using isotope fractionation of nitrate-nitrogen and nitrate-oxygen for evaluation of microbial denitrification in a sandy aquifer [J]. Journal of

- Hydrology, 1990, **114**(3-4): 413-424.
- [26] Rivett M O, Buss S R, Morgan P, *et al.* Nitrate attenuation in groundwater: a review of biogeochemical controlling processes [J]. Water Research, 2008, **42**(16): 4215-4232.
- [27] Kaown D, Koh D C, Mayer B, *et al.* Identification of nitrate and sulfate sources in groundwater using dual stable isotope approaches for an agricultural area with different land use (Chuncheon, mid-eastern Korea) [J]. Agriculture, Ecosystems & Environment, 2009, **132**(3-4): 223-231.
- [28] Osaka K, Ohte N, Koba K, *et al.* Hydrological influences on spatiotemporal variations of $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of nitrate in a forested headwater catchment in central Japan: denitrification plays a critical role in groundwater [J]. Journal of Geophysical Research, 2010, **115** (G2): G02021, doi: 10.1029/2009JG000977.
- [29] Kim H, Kaown D, Mayer B, *et al.* Identifying the sources of nitrate contamination of groundwater in an agricultural area (Haeon basin, Korea) using isotope and microbial community analyses [J]. Science of the Total Environment, 2015, **533**: 566-575.
- [30] Yue F J, Li S L, Liu C Q, *et al.* Sources and transport of nitrate constrained by the isotopic technique in a karst catchment: an example from Southwest China [J]. Hydrological Processes, 2015, **29**(8): 1883-1893.
- [31] Semhi K, Suchet P A, Clauer N, *et al.* Impact of nitrogen fertilizers on the natural weathering-erosion processes and fluvial transport in the Garonne basin [J]. Applied Geochemistry, 2000, **15**(6): 865-878.
- [32] Perrin A S, Probst A, Probst J L. Impact of nitrogenous fertilizers on carbonate dissolution in small agricultural catchments: implications for weathering CO_2 uptake at regional and global scales [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2008, **72**(13): 3105-3123.
- [33] 刘长礼, 张云, 宋超, 等. 施用农肥对岩溶溶蚀作用的影响及其生态环境意义 [J]. 中国地质, 2009, **36**(6): 1395-1404.
- Liu C L, Zhang Y, Song C, *et al.* The effect of farm manure on the dissolution of carbonate rocks and its eco-environmental impact [J]. Geology in China, 2009, **36**(6): 1395-1404.
- [34] 张兴波, 蒋勇军, 邱述兰, 等. 农业活动对岩溶作用碳汇的影响: 以重庆青木关地下河流域为例 [J]. 地球科学进展, 2012, **27**(4): 466-476.
- Zhang X B, Jiang Y J, Qiu S L, *et al.* Agricultural activities and carbon cycling in Karst areas in Southwest China: dissolving carbonate rocks and CO_2 sink [J]. Advances in Earth Science, 2012, **27**(4): 466-476.
- [35] 胡刘婵, 蒋勇军, 曾思博, 等. 岩溶关键带 C-N 耦合循环与碳酸盐岩风化——以重庆雪玉洞观测站为例 [J]. 第四纪研究, 2017, **37**(6): 1251-1261.
- Hu L C, Jiang Y J, Zeng S B, *et al.* C-N coupling cycles and carbonate weathering in karst critical zone in Chongqing Xueyu Cave observing station [J]. Quaternary Science, 2017, **37**(6): 1251-1261.
- [36] Wigley T M L. WATSPEC: a computer program for determining the equilibrium speciation of aqueous solutions [M]. London: British Geomorphological Research Group by Geo Abstracts Ltd, 1977. 48.
- [37] 李政红, 王东升. 人为因素影响下浅层地下淡水氮浓度的演变 [J]. 勘察科学技术, 1999, (1): 37-41.
- Li Z H, Wang D S. Evolution of the nitrogen concentration in shallow fresh groundwater under the influence of artificial factors [J]. Site Investigation Science and Technology, 1999, (1): 37-41.
- [38] 李廷勇, 李红春, 向晓晶, 等. 碳同位素 ($\delta^{13}\text{C}$) 在重庆岩溶地区植被-土壤-基岩-洞穴系统运移特征研究 [J]. 中国科学: 地球科学, 2012, **42**(4): 526-535.
- Li T Y, Li H C, Xiang X J, *et al.* Transportation characteristics of $\delta^{13}\text{C}$ in the plants-soil-bedrock-cave system in Chongqing karst area [J]. Science China Earth Sciences, 2012, **55**(4): 685-694.
- [39] 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 -NMR evidence [J]. FEBS Letters, 1983, **164**(2): 236-240.
- [40] Kumar S, Nicholas D J D, Williams E H. Definitive ^{15}N NMR evidence that water serves as a source of 'O' during nitrite oxidation by *Nitrobacter agilis* [J]. FEBS Letters, 1983, **152**(1): 71-74.
- [41] 尹观, 倪师君. 同位素地球化学 [M]. 北京: 地质出版社, 2009. 76-77.
- [42] Clark I. Groundwater geochemistry and isotopes [M]. New York: CRC Press, 2015. 88-92.
- [43] Spence J, Telmer K. The role of sulfur in chemical weathering and atmospheric CO_2 fluxes: Evidence from major ions, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, and $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ in rivers of the Canadian Cordillera [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2005, **69**(23): 5441-5458.
- [44] 蒋勇军, 袁道先. 城市发展对岩溶地下水水质影响的地球化学示踪术——以重庆南山老龙洞地下河系统为例 [J]. 第四纪研究, 2014, **34**(5): 1044-1053.
- Jiang Y J, Yuan D X. Geochemical tracers to characterize effects of urbanization on karst groundwater quality from Nanshan underground river system, SW China [J]. Quaternary Sciences, 2014, **34**(5): 1044-1053.
- [45] 黄奇波, 覃小群, 刘朋雨, 等. 人为活动对乌江中上游段岩溶地下水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 及碳汇效应的影响 [J]. 第四纪研究, 2016, **36**(6): 1358-1369.
- Huang Q B, Qin X Q, Liu P Y, *et al.* The impact of human activities to $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ of karst groundwater and carbon sink in the upper and middle reaches of Wujiang river [J]. Quaternary Sciences, 2016, **36**(6): 1358-1369.
- [46] Zhang J, Quay P D, Wilbur D O. Carbon isotope fractionation during gas-water exchange and dissolution of CO_2 [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1995, **59**(1): 107-114.
- [47] Deines P, Langmuir D, Harmon R S. Stable carbon isotope ratios and the existence of a gas phase in the evolution of carbonate ground waters [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1974, **38**(7): 1147-1164.
- [48] 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.

CONTENTS

Source Apportionment and Mixing State of Single Particles in the Nanjing Jiangbei New Area	YU Xing-na, SHI Zheng, MA Jia, <i>et al.</i> (1521)
Characteristics of Carbonaceous Aerosol Pollution in PM _{2.5} in Xi'an	MU Zhen, CHEN Qing-cai, WANG Yu-qin, <i>et al.</i> (1529)
Chemical Composition Characteristics and Source Apportionment of PM _{2.5} During Winter in Taiyuan	LIU Su, MA Tong, YANG Yan, <i>et al.</i> (1537)
Seasonal Variation and Source Analysis of Water-soluble Inorganic Ions in Fine Particulate Matter in Zhengzhou	YAN Guang-xuan, ZHANG Jing-wen, LEI Hao-jie, <i>et al.</i> (1545)
Elemental Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Atmospheric PM _{2.5} in a Suburb of Zhuhai City	YANG Yi-hong, JIA Yan, BIAN Guo-jian, <i>et al.</i> (1553)
Impact of a Dust Event on the Size Distribution of Metal Elements in Atmospheric Aerosols at a Coastal Region and over the Ocean	JIN Tong-jun, QI Jian-hua, XI Zi-yan, <i>et al.</i> (1562)
CALPUFF Modeling of the Influence of Typical Industrial Emissions on PM _{2.5} in an Urban Area Considering the SOA Transformation Mechanism	GAO Shuang, BO Xin, MA Yan, <i>et al.</i> (1575)
Variation in Pollutant Concentrations and Correlation Analysis with the Vegetation Index in Beijing-Tianjin-Hebei	SUN Shuang, LI Ling-jun, ZHAO Wen-ji, <i>et al.</i> (1585)
Estimation of Coal Consumption and the Emission of Related Contaminants in the Plain Area Around Beijing During 2015-2017	ZHAO Wen-hui, LI Ling-jun, LU Hai-feng, <i>et al.</i> (1594)
Column-integrated Aerosol Optical Properties Determined Using Ground-based Sun Photometry Measurements in the Hangzhou Region	QI Bing, CHE Hui-zheng, XU Ting-ting, <i>et al.</i> (1604)
Speciated VOCs Emission Inventory and Ozone Formation Potential in Sichuan Province	ZHOU Zi-hang, DENG Ye, TAN Qin-wen, <i>et al.</i> (1613)
Characterization of Volatile Organic Compounds from Cooking Emissions	GAO Ya-qin, WANG Hong-li, XU Rui-zhe, <i>et al.</i> (1627)
Analysis of Peroxyacetyl Nitrate and Ozone During a Typical Photochemical Pollution Process at the Panyu Atmospheric Composition Station	ZOU Yu, DENG Xue-jiao, LI Fei, <i>et al.</i> (1634)
Characteristics and Interannual Variation of Chemical Components in Typical Road Dust in Beijing	HU Yue-qi, LI Meng, YAN Xu, <i>et al.</i> (1645)
Sources Analysis and Health Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the PM _{2.5} Fraction of Fugitive Dust in Nanchang City	YU Rui-lian, ZHENG Quan, LIU Xian-rong, <i>et al.</i> (1656)
Methods and Application of Road Fugitive Dust Emission Factor Localization	FAN Shou-bin, YANG Tao, WANG Kai, <i>et al.</i> (1664)
Characterization of Tailpipe Emissions from in-use Excavators	MA Shuai, ZHANG Kai-shan, WANG Fan, <i>et al.</i> (1670)
Microbial Properties of Different Size Aerosols at Human Average Respiratory Height During Fog-haze Days	YANG Tang, HAN Yun-ping, LI Lin, <i>et al.</i> (1680)
Modification and Performance Tests of Visibility Parameterizations for Haze Days	ZHAO Xiu-juan, LI Zi-ming, XU Jing (1688)
Application of Support Vector Machine Regression in Ozone Forecasting	SU Xiao-qian, AN Jun-lin, ZHANG Yu-xin, <i>et al.</i> (1697)
Analysis of PHEV CO ₂ Emission Based on China's Grid Structure and Travelling Patterns in Mega Cities	HAO Xu, WANG He-wu, LI Wei-feng, <i>et al.</i> (1705)
Sources of Nitrate in Groundwater and Its Environmental Effects in Karst Trough Valleys: A Case Study of an Underground River System in the Longfeng Trough Valley, Chongqing	DUAN Shi-hui, JIANG Yong-jun, ZHANG Yuan-zhu, <i>et al.</i> (1715)
Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Phthalate Esters (PAEs) in the Surface Water of Jiaozhou Bay	LIU Cheng, SUN Cui-zhu, ZHANG Ge, <i>et al.</i> (1726)
Distribution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Organochlorine Pesticides in Sediments of Zhanjiang Bay	PENG Shi-yun, PENG Ping-an, KONG De-ming, <i>et al.</i> (1734)
Analysis of the Optical Properties and Factors Influencing DOM in an Ecological Purification System: A Case Study of Yanlong Lake in Spring	MA Rui, LI Xuan, WANG Lian, <i>et al.</i> (1742)
Analysis of the Relationship Between Dissolved Organic Matter (DOM) and Watershed Land-use Based on Three-dimensional Fluorescence-Parallel Factor (EEM-PARAFAC) Analysis	LI Yun, WEI Hong-jie, WANG Kan, <i>et al.</i> (1751)
Analysis of the Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Emissions from Agricultural Non-point Sources on Hanfeng Lake Basin	XIE Jing-chao, ZHAO Xiu-lan, HE Bing-hui, <i>et al.</i> (1760)
Simulation of the Migration and Leaching of Nitrate Nitrogen in the Farmland Soil Profile in a Hilly Area of Taihang Mountain with the RZWQM Model	ZHENG Wen-bo, WANG Shi-qin, LIU Bing-xia, <i>et al.</i> (1770)
Spatial Distribution Characteristics of Nutrients and Chlorophyll A in the Lancang River Basin Under Cascade Reservoirs	CHENG Bao, WANG Xue, MA Jin-chuan, <i>et al.</i> (1779)
Nutrient Distribution of Overlying Water in Tidal Marshes in Five Estuaries and Bays of the Fuzhou Region in Autumn	HE Lu-lu, YANG Ping, TAN Li-shan, <i>et al.</i> (1788)
Distribution and Environmental Risk of Pharmaceutically Active Compounds in the Traditionally Aqueous Phase of Effluent-receiving Rivers	WANG Shuo, LIU Jian-chao, ZHENG Chao-ya, <i>et al.</i> (1797)
Effects of a Green Roof on Stormwater Regulation and Cost-benefit Analysis	LI Jun-sheng, YIN Hai-wei, KONG Fan-hua, <i>et al.</i> (1803)
Ultrasonically Activated Persulfate Degrades Typical Odors in Water	SUN Xin, SUN Jie, LI Peng-fei, <i>et al.</i> (1811)
Metal Organic Framework MIL-53(Fe) as a Photocatalyst for Visible-light Catalytic Reduction of U(VI) in Aqueous Solution	YAN Zeng-yuan, XI Hai-ling, YUAN Li-yong (1819)
Effects and Differences of the Release of Dissolved Organic and Inorganic Phosphorus in Different Sediments Covered by Different Materials of Erhai Lake	GONG Jia-jian, NI Zhao-kui, XIAO Shang-bin, <i>et al.</i> (1826)
Phosphate Removal Using Rice Husk Biochars Modified with Lanthanum Hydroxide	XU Run, SHI Cheng-hao, TANG Qian, <i>et al.</i> (1834)
Characteristics and Heavy Metal Adsorption Performance of Sewage Sludge-derived Biochar from Co-pyrolysis with Transition Metals	CHEN Tan, ZHOU Ze-yu, MENG Rui-hong, <i>et al.</i> (1842)
Adsorption, Reclaim, and Regeneration of Cd by Magnetic Calcium Dihydrogen Phosphate Nanoparticles	LI Yu-jiao, YANG Zhi-min, CHEN Yu-cheng, <i>et al.</i> (1849)
Effect of Hematite on the Inhibition of Hydrogen Sulfide Formation and Its Mechanism During Anaerobic Digestion and Methanogenesis of Sulfate Wastewater	HUANG Shao-fu, YE Jie, ZHOU Shun-gui (1857)
Pollutant Removal Performance and Membrane Fouling Characteristics in Marine Aquaculture Wastewater Treatment by a Microalgae Membrane Reactor	MA Hang, LI Zhi-peng, LIU Feng, <i>et al.</i> (1865)
Pre-precipitation of Sewage-SNAD Granular Sludge Process Test	LI Dong, CUI Ya-qian, ZHAO Shi-xun, <i>et al.</i> (1871)
Impact of Actual Domestic Sewage and Simulated Wastewater on an Aerobic Granular Sludge System	LI Dong, WANG Ying-qiao, LI Shuai, <i>et al.</i> (1878)
Nitrogen Removal Performance of a Sulfur/Pyrite Autotrophic Denitrification System	ZHOU Ya, MAI Wen-ning, LIANG Jia-wei, <i>et al.</i> (1885)
Nitrogen Removal by Heterotrophic Nitrifying Bacterium <i>Pseudomonas putida</i> YH and Its Kinetic Characteristics	WANG Xu-hui, YANG Lei, REN Yong-xiang, <i>et al.</i> (1892)
Effect of Sludge Retention Time and pH on the Denitrifying Phosphorus Removal Process	WEI Jia-min, HUANG Hui-min, CHENG Cheng, <i>et al.</i> (1900)
Microbial Community of Granular Sludge in an ANAMMOX-EGSB Reactor Under Saline Conditions	WANG Han, LI Han-xiang, CHEN You-peng, <i>et al.</i> (1906)
Effect of Intracellular Carbon Source (PHA) Storage on the Mixed Growth Microbial Community Resistance to Low Temperature	YANG Jian-peng, ZHANG Jian, TIAN Qing, <i>et al.</i> (1914)
Contents and Forms of Phosphorus in the Municipal Sewage Sludge of China	WANG Chao, LIU Qing-wei, ZHI Yin, <i>et al.</i> (1922)
Contamination Characteristics and Safety Risk Assessment of Perfluorinated Alkylated Substances in Aquatic Products from Guangzhou	WANG Xu-feng, WANG Qiang, LI Zhi-guang, <i>et al.</i> (1931)
Characteristics of the Dissolved Nitrous Oxide (N ₂ O) Concentrations and Influencing Factors in a Representative Agricultural Headwater Stream in the Upper Reach of the Yangtze River	TIAN Lin-lin, WANG Zheng, HU Lei, <i>et al.</i> (1939)
CH ₄ Uptake in Different Saline-alkaline Soils in Hetao Irrigation District, Inner Mongolia	YANG Wen-zhu, JIAO Yan, YANG Ming-de, <i>et al.</i> (1950)
Allocation and Stabilization Responses of Rice Photosynthetic Carbon in the Plant-Soil System to Phosphorus Application	WANG Ying-ying, XIAO Mou-liang, ZHANG Yun, <i>et al.</i> (1957)
Effect of Soil Moisture and Temperature on the Soil Inorganic Carbon Release of Brown Limestone Soil in the Karst Region of Southwestern China	XU Xue-chi, HUANG Yuan, HE Xun-yang, <i>et al.</i> (1965)
Temporal and Spatial Dynamics of Soil Microbial Biomass Carbon and Its Influencing Factors on an Eroded Slope in the Hilly Loess Plateau Region	QIN Qian, ZHU Shi-shuo, XIA Bin, <i>et al.</i> (1973)
Composition, Characteristics, and Accumulation of Antibiotics in the Soil in Agricultural Land	KONG Chen-chen, ZHANG Shi-wen, NIE Chao-jia, <i>et al.</i> (1981)
VOCs and Odors Control and Development in Pharmaceutical Fermentation Industry	WANG Dong-sheng, ZHU Xin-meng, YANG Xiao-fang, <i>et al.</i> (1990)