

岩溶地下河硝酸盐转化与来源对比研究

文浩龙¹, 杨平恒^{1,2}, 华茂松¹, 贾亚男¹, 杨丰田³

1. 西南大学 地理科学学院/自然资源部岩溶生态环境-重庆南川野外基地, 重庆 400715;
2. 自然资源部岩溶生态系统与石漠化治理重点实验室/中国地质科学院岩溶地质研究所, 广西 桂林 541004;
3. 吉林大学 新能源与环境学院/教育部地下水资源与环境重点实验室, 长春 130021

摘要: 为明确不同自然条件和人类活动影响下岩溶地下河硝酸盐污染源的时空分布及硝酸盐转化特征, 以两个自然条件相似但人类活动方式不同的岩溶区——重庆市金佛山水房泉岩溶地下河流域和青木关岩溶地下河流域为例, 系统测定了主要水化学指标及硝酸盐氮氧同位素($\delta^{15}\text{N}_{\text{-nitrate}}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{-nitrate}}$)组成, 分析了硝酸盐的转化过程, 使用 MixSIAR 模型, 对不同污染源的时空分布比例及贡献概率进行解析。结果表明: ① 在研究期间, 水房泉与青木关地下河流域水化学特征相似, 均为 $\text{HCO}_3^- \text{-Ca}^{2+}$ 型。② 两个地下河流域均以硝化作用为主要过程, 但也发生反硝化作用, 如水房泉流域药池坝污水、化粪池和青木关流域果园污水。③ MixSIAR 模型运算表明, 水房泉地下河流域土壤有机氮来源占比高达 60.8%, 粪肥污水来源为 31.3%, 大气降水占比较低, 为 7.9%; 青木关地下河流域化肥来源占比高达 41.9%, 土壤有机氮和粪肥污水占比相近, 分别为 29.4% 和 24.9%, 大气降水占比仅为 3.8%。④ 水房泉地下河流域大气降水、土壤有机氮和粪肥污水的不确定指数分别为 0.064, 0.384 和 0.427, 而青木关地下河流域大气降水、粪肥污水、化肥和土壤有机氮的不确定指数分别为 0.175, 0.698, 0.847 和 0.864。青木关地下河流域范围更广, 人类活动更复杂, 地下河的粪肥污水、化肥和土壤有机氮多以较大范围的非点源污染排放, 导致各硝酸盐来源贡献率不确定性远高于水房泉地下河流域。

关键词: 硝酸盐氮氧同位素; MixSIAR 模型; 岩溶地下河;

来源解析; 重庆

中图分类号: P641.3

文献标志码: A

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



文章编号: 1673-9868(2023)05-0172-13

Comparative Study of Nitrate Transformation and Sources in Karst Underground Rivers

WEN Haolong¹, YANG Pingheng^{1,2}, HUA Maosong¹,
JIA Yanan¹, YANG Fengtian³

收稿日期: 2022-10-20

基金项目: 自然资源部岩溶生态系统与石漠化治理重点实验室开放基金专项(KDL202102); 重庆市教育委员会创新人才培养项目(CY220211)。

作者简介: 文浩龙, 硕士研究生, 主要从事岩溶水文与水资源研究。

通信作者: 贾亚男, 副教授。

1. School of Geographic Sciences, Southwest University/Ministry of Natural Resources, Karst Ecological Environment Chongqing Nanchuan Field Base, Chongqing 400715;
2. Key Laboratory of Karst Ecosystem and Rock Desertification Control, Ministry of Natural Resources/Institute of Karst Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Guilin Guangxi 541004;
3. College of New Energy and Environment, Jilin University/Key Laboratory of Groundwater Resources and Environment, Ministry of Education, Changchun 130021

Abstract: In order to clarify the transformation and source of nitrate in karst underground rivers under the influence of different natural conditions and human activities, taking two karst areas with similar natural conditions but different ways of human activities - the Fangquan karst underground river basin in Jinfoshan, Chongqing and the Qingmuguan karst underground river basin as examples, the main hydrochemical indexes and dual nitrate isotopes ($\delta^{15}\text{N}_{\text{-nitrate}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{-nitrate}}$) of the Shuifangspring and Qingmuguan underground river basins in Chongqing were systematically employed to clarify the temporal and spatial distribution of nitrate pollution sources and the characteristics of nitrate transformation in karst underground rivers under the influence of different natural conditions and human activities. The nitrate transformation process, distribution proportion, and contribution probability of different nitrate sources were analyzed by the dual nitrate isotopes and Bayesian MixSIAR model. Results show that: During the study period, the chemical characteristics of Shuifangspring and Qingmuguan underground river basins were similar, both were $\text{HCO}_3^- \text{-Ca}^{2+}$ type. Nitrification was the main process in both underground river basins, but denitrification also occurred, such as sewage of Yaochiba, Huafengchi in Shuifangspring watershed and sewage of Guoyuan in Qingmuguan watershed. $\delta^{15}\text{N}_{\text{-nitrate}}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{-nitrate}}$ values and MixSIAR model calculation showed that the proportion of soil organic nitrogen, manure and sewage, and atmospheric precipitation in Shuifangspring underground river basin were 60.8%, 31.3%, and 7.9%, respectively. The proportion of chemical fertilizer, soil organic nitrogen, manure and sewage, and atmospheric precipitation in Qingmuguan underground river basin were 41.9%, 29.4%, 24.9%, 3.8%, respectively. The uncertainty indexes of atmospheric precipitation, soil organic nitrogen, and manure sewage in Shuifangspring underground river basin were 0.064, 0.384, 0.427 respectively, while the uncertainty indexes of atmospheric precipitation, manure sewage, chemical fertilizer, and soil organic nitrogen in Qingmuguan underground river basin were 0.175, 0.698, 0.847 and 0.864, respectively. We conclude that the basin of Qingmuguan underground river is with a larger scale and complex human activities than those of Shuifangspring basin, leading to the uncertainty of the contribution rate of nitrate sources far higher than that of the Shuifangspring underground river basin. The manure, sewage, chemical fertilizer, and soil organic nitrogen in the region of Qingmuguan underground river basin were mostly discharged in a large range of non-point source pollution, resulting in high uncertainty of the nitrate contribution rate.

Key words: dual nitrate isotopes; MixSIAR model; karst underground river; source analysis; Chongqing

据《联合国世界水发展报告》指出,地下水约占地球上液态淡水储量的 99%,是地球上最重要的可利用淡水资源^[1]. 岩溶地下水作为地下水资源的重要组成,为中国西南岩溶区近 1 亿人提供了生产生活用水^[2-3]. 岩溶区具有独特的岩溶地质构造和密集的人类活动,导致其地下水硝酸盐污染十分普遍^[4],许多地区地下水中的硝酸盐污染指数已超过 2022 年最新的国家生活饮用水中 N 的最低标准 10 mg/L^[5]. 人若长期摄入高浓度硝酸盐,可能引起婴儿高铁血红蛋白血症和成人胃癌等疾病^[6]. 水的硝酸盐浓度过

高还会导致水生生物生存环境恶化,严重危害生态安全^[7].岩溶水文系统具有岩溶地下水系统的二元性、各向异性、高度联系性、敏感性和脆弱性等独特的水文地质特征,表现为地表水和地下水的转换过程迅速^[8],对环境变化的响应十分敏感^[9],导致岩溶地下水系统的污染问题更为严重和复杂.这种复杂性表现在硝酸盐的转化与来源中,引起了许多学者的关注^[10-11].在不同人类活动条件下,地下水硝酸盐转化与来源在时空上发生了复杂的生物地球化学过程分异^[12].目前对该种分异的影响机制尚不清楚,需要对硝酸盐来源及转化的过程和结果详细分析,才能精确识别硝酸盐转化与来源,为不同岩溶区硝酸盐排放的政策制定和治理提供参考.

不同来源的硝酸盐有不同的氮氧同位素值($\delta^{15}\text{N}_{\text{-nitrate}}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{-nitrate}}$),这为利用同位素方法识别硝酸盐转化与来源提供了可能性^[13].氮氧同位素受硝化作用、反硝化作用和异化还原为氨等微生物的影响,可能引起同位素分馏,改变氮氧同位素组成.例如,水中较轻的 ^{14}N , ^{16}O 可能被微生物利用而分馏,较重的 ^{15}N , ^{18}O 留在水中.这就为利用硝酸盐氮氧同位素来反演生物地球化学过程提供了可能.近些年,贝叶斯同位素混合模型成为定量解析硝酸盐来源的高效工具,能精确地识别不同时空和人类活动条件下地下水硝酸盐的来源^[14].

水房泉和青木关地下河流域是我国西南地区典型的岩溶地下河流域,自然条件和人类活动均存在较大差异^[15-19].水房泉流域位于自然保护区内,以旅游活动为主;青木关流域位于城镇郊区,以农业活动为主.基于这些差异,探究硝酸盐转化与来源,对于揭示岩溶地下河硝酸盐污染特征及其原因具有重要意义.

1 研究区概况

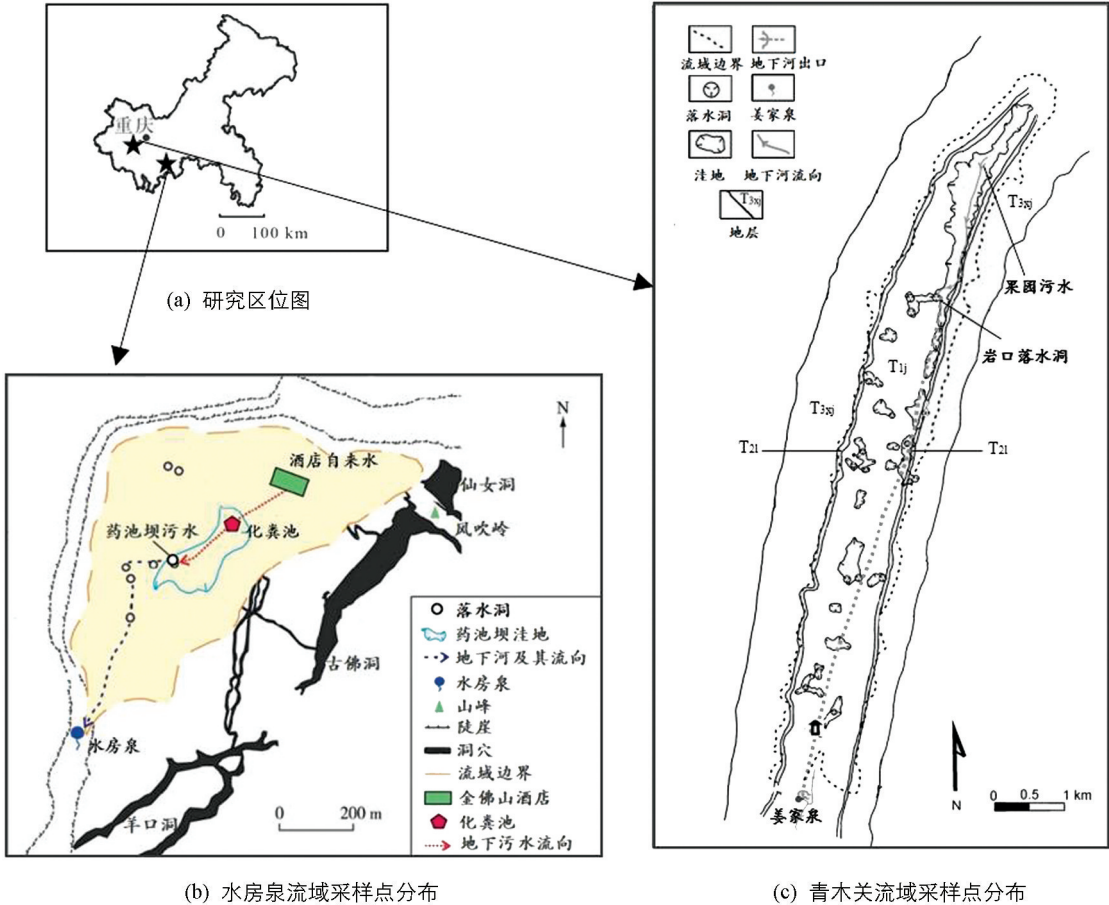
水房泉岩溶地下河流域地理坐标为:29°01′54″—29°02′06″N,107°10′24″—107°11′47″E,位于重庆市南川区南部(图 1a,1b),金佛山山顶的平缓台地上,流域海拔约为 2 100 m.流域具有温带湿润气候的特征^[20],多年平均气温低于 8.3℃,最高温度仅有 26℃,年均降水量 1 395.5 mm,主要集中在 5—10 月,约占常年降水量的 83%^[21].流域内洼地、落水洞等岩溶地貌类型分布密集^[22],利于地表水下渗.地质构造呈宽缓向斜构造,无较大裂隙和断层发育,向斜构造具备很好的储水条件^[23].在地层岩性上,流域位于二叠统灰岩与煤系地层之间,煤系地层形成隔水层^[24],不利于深层地下水下渗.金佛山山顶人类活动以旅游业为主,没有工农业活动;6—9 月是金佛山的最佳避暑时间,是金佛山旅游旺季之一^[25].调查结果显示,2021 年,水房泉流域土地利用类型有:林地、草地、不透水面、裸地和水体,分别占比 83.1%,10.4%,3.5%,1.7%和 1.2%(表 1).土壤类型以为山地黄壤为主,土层松软,地表水下渗速度较快.大气沉降和土壤有机氮可能是主要的硝酸盐自然来源^[26-27].

水房泉(29°01′42″N,107°10′56″E)是水房泉地下河的主要地下水出口(图 1b),多年均流量为 $1.26\times 10^5\sim 1.58\times 10^5\text{ m}^3/\text{a}$ ^[28].该流域主要污水来源于地下河上游的某酒店,酒店到水房泉直线距离约 1 km^[29],污水经过多级化粪池沉淀,水质明显变清,进入地下水系统^[30].同时污水滞留时间很短,仅为 16.9 h,到达水房泉出口平均需要 90.3 h^[31],地下水循环周期很短,特别是旅游旺季期间污染问题比较严重.

综上,推测水房泉流域的硝酸盐主要来源于土壤中的有机氮、酒店污水以及大气沉降的氮素等.

青木关岩溶地下河流域地理坐标为:29°46′17″—29°40′58″N,106°19′38″—106°17′30″E,位于重庆市北碚区、沙坪坝区与璧山区三区交界地带(图 1c).流域为典型的岩溶槽谷区,海拔为 310~705 m^[32].流域属于亚热带季风气候,年均气温约 18.5℃,年均降水量约 1 250 mm,集中在 5—10 月.流域面积约 13.4 km²,被一条东北—西南走向地下河贯穿,长度约 7.4 km^[32].流域内普遍为洼地地貌,多岩溶湖发育^[33-34].流域为“一山二岭一槽”式的典型岩溶槽谷景观^[35],位于青木关背斜轴部,下三叠统的嘉陵江组碳酸盐岩地层,岩性主要为灰色块状灰岩及白云质灰岩等.调查结果显示,2017 年,青木关流域土地利用类型有:林地、耕地、不透水面、园地、裸地、水体、草地,分别占比 78.15%,7.5%,5.4%,

4.7%, 1.7%, 1.6%, 1.0% (表 1)。流域发育地带性黄壤和非地带性石灰土, 亚热带常绿阔叶林和旱生喜钙型灌木为主要植被类型^[32]。



审图号为: GS(2019)3333 号。

图 1 研究区分布及采样点分布图 (改自文献[29][32])

姜家泉(29°41′00″N, 106°17′30″E)是青木关地下河最主要的出口^[33]。姜家泉流量季节变化很大, 最大流量 4 360 L/s^[36], 枯水季节干涸断流。泉口位于青木关镇关口村一农户家后院内, 农户修建水渠引水流入青木溪, 最终进入嘉陵江。青木关地下河系统裂隙构造分布广泛, 地下河相对高差大, 水流速度快, 地下水含氧量高^[33]。

综上, 推测青木关地下河主要硝酸盐来源为化肥、土壤有机氮、生活污水、粪肥污水、养殖业产生的污水以及大气沉降的氮素等。

表 1 水房泉流域与青木关流域各土地利用类型占比

年份	流域	土地利用类型						
		林地	耕地	草地	园地	不透水面	裸地	水体
2021	水房泉流域	83.10%	0	10.40%	0	3.50%	1.70%	1.20%
2017	青木关流域	78.15%	7.50%	1.00%	4.70%	5.40%	1.70%	1.60%

2 材料与方法

2.1 样品采集

根据两条地下河补给、径流和排泄的关系, 在青木关地下河流域确定 3 个采样点: 分别是上游果园污水、中游岩口落水洞和下游姜家泉出口(图 1c), 而水房泉地下河流域 4 个点: 源头酒店自来水、上游化粪池

池、中游药池坝污水和下游水房泉出口(图 1b). 在 2021 年 5 月至 2021 年 10 月期间, 每月采集 5 个样品. 分别为: ① 330 mL 水样用于测试主要阴离子(NO_3^- , SO_4^{2-} 和 Cl^-)质量浓度; ② 330 mL 样品用于测试 NH_4^+ 质量浓度; ③ 50 mL 水样于现场加入 3~5 滴 1:1 HNO_3^- , 使水样酸化至 pH 值 ≤ 2 , 用于测试阳离子(K^+ , Na^+ , Mg^{2+})质量浓度; ④ 50 mL 样品用于测试 $\delta^{15}\text{N}_{\text{-nitrate}}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{-nitrate}}$ 值. ⑤ 2 mL 样品用于测试水的氢氧同位素($\delta^2\text{H}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值). 除水氢氧同位素样品使用顶空玻璃瓶收集, 其余样品均使用聚乙烯瓶收集, 均使用 0.22 μm 的混合纤维素膜过滤. 除用于测试 $\delta^{15}\text{N}_{\text{-nitrate}}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{-nitrate}}$ 值的样品需在 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 冰箱冷冻保存, 其余样品均放 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 冰箱冷藏.

2.2 实验方法

使用 Multi3630 便携式多参数水质仪(WTW, Germany)测定水温、pH 值、电导率、溶解氧 4 项指标, 测量精度分别为 $0.1\text{ }^\circ\text{C}$, 0.01 , $1\text{ }\mu\text{S}/\text{cm}$, 0.01 mg/L ; Ca^{2+} 和 HCO_3^- 质量浓度使用硬度、碱度试剂盒(Merck, Germany), 采用原位滴定法测定, 测量精度分别为 1 mg/L 和 0.1 mg/L . 阴离子质量浓度使用离子色谱仪(AQUION, Thermo Fisher Scientific, USA)进行测试, 阳离子质量浓度使用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, Perkin Elmer Optima2100, USA)进行测试, 测量精度均为 0.01 mg/L . NH_4^+ 质量浓度使用 HQ40d 多参数水质仪(Hach, USA)测定, 测量精度为 0.01 mg/L . 所有水化学指标检测均在西南大学地球化学和同位素实验室完成. $\delta^{15}\text{N}_{\text{-nitrate}}$ 值和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{-nitrate}}$ 值是基于反硝化测定法, 使用痕量气体同位素质谱连用仪(Isoprime, UK)进行测量, N 同位素以标准大气中的 N_2 为参照, 使用两点校正方程对测定的气体校正, 检测精度为 0.01‰ , 检测在中国农业科学院农业环境稳定同位素实验室完成. 水的 $\delta^2\text{H}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值使用同位素分析仪(L2130-i, Picarro, USA)测量, H, O 同位素以维也纳标准平均海水(V-SMOW)为参照, 精度分别为 $\pm 0.1\text{‰}$ 和 $\pm 0.025\text{‰}$, 检测在吉林大学教育部地下水资源与环境重点实验室完成.

2.3 数据分析

2.3.1 阴阳离子平衡检验

阴阳离子平衡检验数据均小于或等于 5%, 公式为:

$$E = \frac{|\sum N_o - \sum N_c|}{|\sum N_o + \sum N_c|} \times 100\% \leq 5\%$$

式中: E 表示相对误差率(%); N_c 和 N_o 分别代表阴阳离子毫克当量浓度(meq/L).

2.3.2 MixSIAR 模型

MixSIAR 模型是由 Parnell 等^[37]开发和应用的 SIAR 更新而来, 增加了误差结构和收敛诊断, 提高了不同来源对混合物贡献率的准确性^[38]. 明晓星^[39]将 MixSAIR 模型运用到硝酸盐来源定量研究, 该模型成为硝酸盐来源定量研究的最佳工具之一. 本研究结合实地情况, 在青木关地下河流域假设了 5 个潜在硝酸盐来源, 分别为大气沉降、土壤有机氮、化肥(NO_3^- 化肥与 NH_4^+ 化肥)和粪肥污水; 不同来源硝酸盐的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{-nitrate}}$ 值和 $\delta^{18}\text{N}_{\text{-nitrate}}$ 值区间如表 2 所示.

表 2 硝酸盐不同来源的双同位素值^[40-44]

同位素指标	大气降水	土壤有机氮	NO_3^- 化肥	NH_4^+ 化肥	粪肥污水
$\delta^{15}\text{N}_{\text{-nitrate}}$	$-10\text{‰} \sim 13\text{‰}$	$0\text{‰} \sim 8\text{‰}$	$-4\text{‰} \sim 7\text{‰}$	$-6\text{‰} \sim 6\text{‰}$	$6\text{‰} \sim 25\text{‰}$
$\delta^{18}\text{N}_{\text{-nitrate}}$	$25\text{‰} \sim 75\text{‰}$	$-5\text{‰} \sim 15\text{‰}$	$15\text{‰} \sim 25\text{‰}$	$-5\text{‰} \sim 15\text{‰}$	$-5\text{‰} \sim 15\text{‰}$

3 结果与讨论

3.1 主要水化学指标特征对比

图 2 为两流域水化学 Piper 图, 可知两流域整体水化学特征相似. 除水房泉流域化粪池一个样品阳离

子相对质量判定为 Na^+ 型, 水化学类型判定为 $\text{HCO}_3^- - \text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+}$ 型(图 2), 其余样品的阴阳离子相对质量浓度均大于 50%, 分别为 HCO_3^- 型和 Ca^{2+} 型, 两流域均以 $\text{HCO}_3^- - \text{Ca}^{2+}$ 型为主要水化学类型(图 2). 两流域整体碳酸盐硬度均超过 50%, 这与前人研究结果吻合^[29, 36], 但根据图 2 的 Ca^{2+} 与 Mg^{2+} 相对质量浓度分布情况, 水房泉地下河水硬度略低于青木关地下河.

3.2 硝酸盐时空变化特征对比

极差和标准差均指示数据离散程度, 即波动程度. 表 3 列出两流域各点 NO_3^- 与 NH_4^+ 的平均质量浓度和标准差. 水房泉流域上游化粪池和青木关流域上游果园污水的 NO_3^- 与 NH_4^+ 质量浓度分别为本流域最高(表 3); 而水房泉流域最低 NO_3^- 与 NH_4^+ 质量浓度均是下游水房泉(表 3), 青木关流域则分别为中游岩口落水洞和下游姜家泉(表 3). 计算可知两流域 NO_3^- 与 NH_4^+ 平均质量浓度极差, 水房泉流域 NO_3^- 质量浓度极差 9.16, NH_4^+ 质量浓度极差 2.71; 青木关流域 NO_3^- 质量浓度极差 10.17, NH_4^+ 质量浓度极差 4.21. 可知水房泉流域 NO_3^- 与 NH_4^+ 质量浓度波动程度均低于青木关流域.

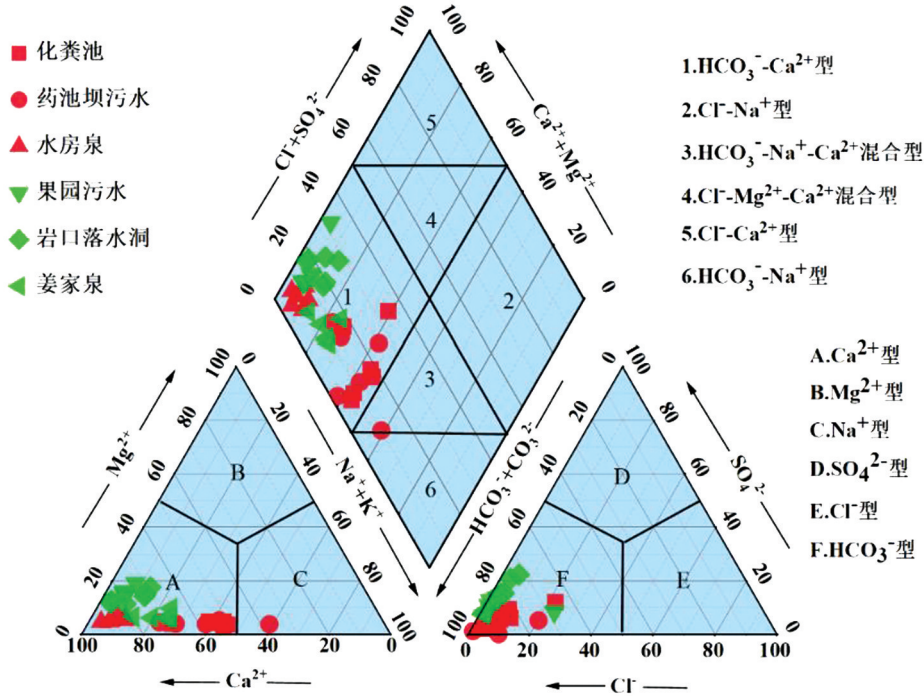


图 2 水房泉、青木关流域水化学 Piper 图

由表 3 可知, 水房泉流域上游化粪池 NO_3^- 与 NH_4^+ 标准差分别为 5.37, 2.98; 中游药池坝污水分别为 2.08, 2.58; 下游水房泉分别为 1.9, 0.27. 青木关流域上游果园污水 NO_3^- 与 NH_4^+ 标准差分别为 6.03, 2.52; 中游岩口落水洞分别为 4.96, 2.34; 下游姜家泉分别为 5.33, 2.52. 两流域硝酸盐空间波动特征分别为: 水房泉流域上游 NO_3^- 与 NH_4^+ 波动程度最大, 中游至下游波动程度逐渐降低; 青木关流域上游 NO_3^- 与 NH_4^+ 波动程度最大, 但中游波动程度低于下游. 对比发现, 水房泉流域上、中、下游 NO_3^- 波动性均小于青木关流域, 上、中游 NH_4^+ 波动性略大于青木关上中游, 下游 NH_4^+ 波动性仍小于青木关下游.

表 3 对比流域硝酸盐数据的特征值对比

水化学指标	特征值	水房泉流域				青木关流域		
		水房泉	药池坝污水	化粪池	酒店自来水	姜家泉	岩口落水洞	果园污水
NO_3^-	平均值	2.02	2.58	11.18	2.97	3.21	2.09	12.80
	标准差	1.90	2.08	5.37	5.89	5.33	4.96	6.03
NH_4^+	平均值	0.17	2.71	2.85	0.06	0.08	0.19	4.29
	标准差	0.27	2.58	2.98	2.74	2.52	2.34	2.52

3.3 硝酸盐来源识别与迁移转化过程对比

3.3.1 硝酸盐同位素特征对比

表 4 为两流域 $\delta^{15}\text{N}_{\text{-nitrate}}$ 与 $\delta^{18}\text{O}_{\text{-nitrate}}$ 值. 水房泉流域 $\delta^{15}\text{N}_{\text{-nitrate}}$ 最大值为 11.03‰, 最小值为−7.34‰, 均值为 3.93‰; $\delta^{18}\text{O}_{\text{-nitrate}}$ 最大值为 27.81‰, 最小值为−9.35‰, 均值为 2.97‰. 青木关流域 $\delta^{15}\text{N}_{\text{-nitrate}}$ 最大值为 13.11‰, 最小值为 1.51‰, 均值为 7.34‰; $\delta^{18}\text{O}$ 最大值为 7.52‰, 最小值为−17.66‰, 均值为−0.07‰.

对比发现, 水房泉流域 $\delta^{15}\text{N}_{\text{-nitrate}}$ 最大值、最小值和平均值均低于青木关流域, 但水房泉流域 $\delta^{18}\text{O}_{\text{-nitrate}}$ 最大值、最小值和平均值均高于青木关流域.

表 4 水房泉流域和青木关流域硝酸盐氮氧同位素数据 ‰

水房泉地下河流域				青木关地下河流域			
日期	采样点	$\delta^{15}\text{N}_{\text{-nitrate}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{-nitrate}}$	日期	采样点	$\delta^{15}\text{N}_{\text{-nitrate}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{-nitrate}}$
2021-5-22	水房泉	8.65	2.19	2021-5-23	姜家泉	7.64	−7.37
2021-6-19	水房泉	6.88	2.57	2021-6-20	姜家泉	6.88	2.81
2021-7-21	水房泉	7.33	3.06	2021-7-21	姜家泉	4.61	3.5
2021-8-24	水房泉	0.47	2.63	2021-8-18	姜家泉	6.94	2.86
2021-9-23	水房泉	6.5	2.43	2021-9-23	姜家泉	5.41	0.72
2021-10-24	水房泉	6.98	1.96	2021-10-20	姜家泉	5.67	1.57
2021-5-22	药池坝污水	4.16	−2.19	2021-5-23	岩口落水洞	8.66	4.18
2021-6-19	药池坝污水	4.34	−2.25	2021-6-20	岩口落水洞	13.11	3.21
2021-7-21	药池坝污水	4.04	−1.55	2021-7-21	岩口落水洞	12.09	4.88
2021-8-24	药池坝污水	11.03	27.81	2021-8-18	岩口落水洞	10.11	7.52
2021-9-23	药池坝污水	5.76	−5.5	2021-9-23	岩口落水洞	6.68	5.04
2021-10-24	药池坝污水	3.95	−0.17	2021-10-20	岩口落水洞	10.35	5.87
2021-5-22	化粪池	5.22	−10.16	2021-5-23	果园污水	3.61	4.57
2021-6-19	化粪池	0.2	1.19	2021-6-20	果园污水	10.05	0.35
2021-7-21	化粪池	−5.18	1.57	2021-7-21	果园污水	1.51	−0.06
2021-8-24	化粪池	7.73	0.31	2021-8-18	果园污水	2.67	−17.66
2021-9-23	化粪池	5.22	−9.35	2021-9-23	果园污水	8.43	−11.18
2021-10-24	化粪池	−7.34	11.44	2021-10-20	果园污水	5.67	−10.58
2021-5-22	酒店自来水	4.15	3.38				
2021-6-19	酒店自来水	5.18	4.18				
2021-7-21	酒店自来水	5.35	4.24				
2021-8-24	酒店自来水	1.9	6.6				
2021-9-23	酒店自来水	4.33	9.11				
2021-10-24	酒店自来水	4.08	−0.71				

3.3.2 硝酸盐来源对比

利用氮氧同位素特征值方法识别 NO_3^- 来源, 需要提前对反硝化作用进行识别^[45]. 反硝化会导致同位素分馏, 影响 NO_3^- 来源识别. 拟合 NO_3^- 质量浓度与 $\delta^{15}\text{N}_{\text{-nitrate}}$ 值关系, 如果反硝化过程发生, NO_3^- 质量浓度降低, $\delta^{15}\text{N}_{\text{-nitrate}}$ 值升高^[46]. 拟合两流域地下水 NO_3^- 质量浓度与 $\delta^{15}\text{N}_{\text{-nitrate}}$ 关系(图 3), 可以看出, 水房泉流域的 $R^2=0.027$, $n=24$, $p<0.05$, 青木关流域的 $R^2=0.157$, $n=18$, $p<0.05$, NO_3^- 质量浓度降

低, $\delta^{15}\text{N}_{\text{-nitrate}}$ 值并未升高.

前人的研究充分归纳出了硝酸盐来源的典型 $\delta^{15}\text{N}_{\text{-nitrate}}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{-nitrate}}$ 值区间(表 2), 作 NO_3^- 来源典型区间图(图 4), 并将研究区数据(表 4)投射到这个典型区间.

土壤有机氮和粪肥污水是水房泉流域主要的硝酸盐来源(图 4a). 水房泉流域无化肥来源, 有 1 个化肥池样品为化肥来源区间, 5 月、9 月和 10 月化粪池样品在 5 个区间之外, 可能是同位素分馏所致; 8 月药池坝污水落在大气降水来源区间, 该点出露地表, 受大气降水影响较大; 9 月药池坝污水落在土壤有机氮和粪肥污水区间下游, 可能受这两种来源影响较大.

青木关流域主要来源是粪肥污水、化肥和土壤有机氮(图 4b). 其中 5 月姜家泉样品落在了土壤有机氮和粪肥污水区间下缘, 可能受这两种来源影响较大; 7—9 月果园污水样品落在了化肥、土壤有机氮和粪肥污水来源区间的下方, 该点硝酸盐来源较复杂.

水房泉流域污染源集中在土壤有机氮来源区间, 而青木关流域这 3 种来源分布比较均衡, 两流域硝酸盐来源构成可能存在较大区别.

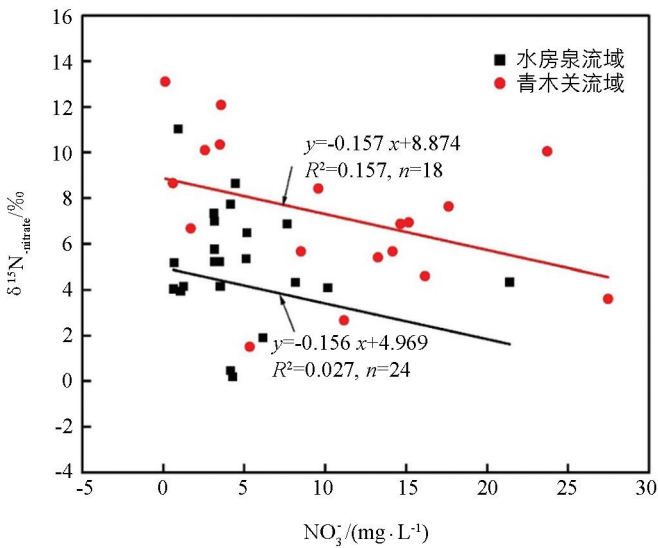


图 3 水房泉流域和青木关流域
 NO_3^- 质量浓度与 $\delta^{15}\text{N}_{\text{-nitrate}}$ 值的关系

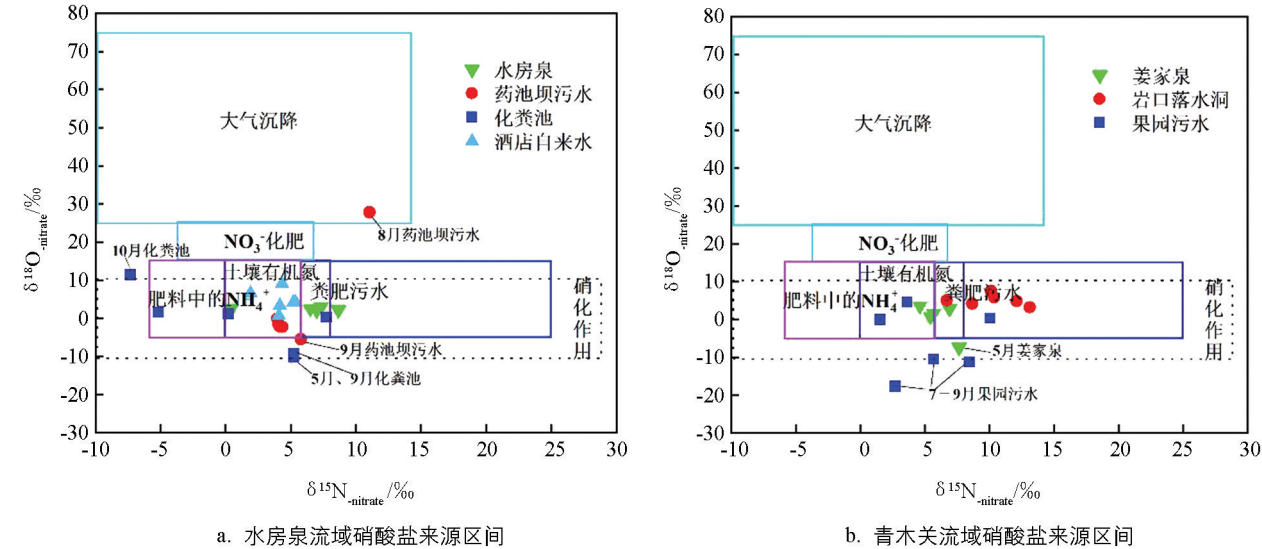


图 4 硝酸盐来源区间对比

3.3.3 硝化与反硝化过程识别

硝化作用和反硝化作用是地下水中最常见的硝酸盐转化过程之一. 硝化反应由硝化菌主导, 硝化菌活性主要受温度、溶解氧、pH 值制约^[47]. 反硝化作用的溶解氧质量浓度上限为 2 mg/L^[48], 低于 2 mg/L 时, 反硝化速率较高, 2~6 mg/L 时仍有较低速率的反硝化作用发生^[49]. 硝化过程的最佳温度大约是 30 ℃; 硝化菌对 pH 值十分敏感, 当 pH 值为 8.0 时, 硝化速率最大, 硝化反应将导致 pH 值下降^[50].

硝化作用并不属于一个完全的耗氧过程, 氧元素会有明显的变化^[51]; 硝化作用产生 NO_3^- 中的 3 个氧原子, 其中有 2 个来自水分子, 另外 1 个来自大气氧原子, 最终生成的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{-nitrate}}$ 值应在 $-10\text{‰} \sim 10\text{‰}$ ^[46].

可以对 $\delta^{18}\text{O}_{\text{-nitrate}}$ 理论值(2/3 个水分子的 $\delta^{18}\text{O}$ 值与 1/3 个氧原子的 $\delta^{18}\text{O}$ 值之和)与 $\delta^{18}\text{O}_{\text{-nitrate}}$ 实际值进行验证,从而判断硝化作用。

图 5 为两流域 $\delta^{18}\text{O}_{\text{-nitrate}}$ 理论值与实际值差异性的检验分析。当 $\delta^{18}\text{O}_{\text{-nitrate}}$ 值落在理论值线上时,发生硝化作用。经过配对样本 t 检验后发现,在 0.05 水平下,实际值与理论值不存在显著不同,认为两流域主要发生了硝化作用。

结合水化学数据来看(表 5),8 月药池坝污水的溶解氧质量浓度为 5 mg/L,9 月下降至 4.3 mg/L,为缺氧环境;8 月水温较低为 17.8℃,pH 值降低可能是水温较低引起(水温较低时,CO₂ 分压增高,CO₂ 在水中的溶解度变高,导致 CO₂ 含量减少,CO₂ 是光合作用的重要原料,其含量降低会直接导致水中有机质的光合作用速度变慢);8—9 月 NO₃⁻ 质量浓度为较低值,也符合反硝化作用结果;5 月、9 月和 10 月化粪池样品溶解氧质量浓度分别为 1.1,1.7,1.4 mg/L,溶解氧质量浓度低,有利于反硝化作用发生。

8—10 月果园污水溶解氧质量浓度均低于 3 mg/L,10 月水温为 17.8℃,均符合反硝化作用的条件;8 月、9 月电导率处于较高水平,在 502~563 μS/cm 区间内波动;长期有农民将果园污水用植物进行沤肥,导致植物有机质腐烂,因耗氧而处于还原环境,即使 8 月、9 月水温较高,但反硝化作用仍可能发生。

表 5 反硝化代表性采样点及主要水化学指标

时间	采样点	电导率/ (μS·cm ⁻¹)	pH 值	溶解氧/ (mg·L ⁻¹)	水温/ ℃	NO ₃ ⁻ / (mg·L ⁻¹)	NH ₄ ⁺ / (mg·L ⁻¹)
8 月	药池坝污水	456	7.2	5.0	17.8	0.9	3.5
9 月	药池坝污水	493	7.3	4.3	22.9	3.1	8.5
5 月	化粪池	481	7.4	1.1	12.2	3.5	10.8
9 月	化粪池	393	7.3	1.7	15.2	3.9	5.8
10 月	化粪池	841	7.6	1.4	13.7	10.1	5.1
8 月	果园污水	563	7.4	2.3	25.4	11.1	4.2
9 月	果园污水	502	7.5	0.3	26.2	9.5	0.2
10 月	果园污水	282	7.5	2.4	17.6	8.4	8.1

3.3.4 基于 MixSIAR 的硝酸盐来源的定量解析和贡献率解析

将不同 NO₃⁻ 来源的同位素特征值、标准差、分馏系数引入到 MixSIAR 同位素混合模型,对水房泉和姜家泉 NO₃⁻ 的来源分别进行了解析。由于反硝化作用较弱,因此分馏系数均取 0^[52]。

图 6a 为水房泉流域 NO₃⁻ 来源平均贡献率解析。土壤有机氮贡献率 60.8%,粪肥污水和大气降水占比分别为 31.3%和 7.9%。自然来源的土壤有机氮为流域最高,人为来源的粪肥污水占比较低。由于水房泉流域以人为污染为主,加之植被覆盖率很高,自然来源远高于人为来源;大气降水来源很低,可能是空气较为洁净所致。

图 6b 是青木关流域 NO₃⁻ 来源平均贡献率解析。化肥来源贡献率 41.9%,土壤有机氮贡献率 29.4%,粪肥污水贡献率 24.9%,大气降水贡献率 3.8%。化肥来源占比最高,证明该区域化肥来源硝酸盐污染最严重。粪肥污水和土壤有机氮比较接近,这与水房泉流域完全不同,说明两个区域硝酸盐来源构成差异很大。大气降水贡献率稍高于水房泉流域,但两者占比均较低。

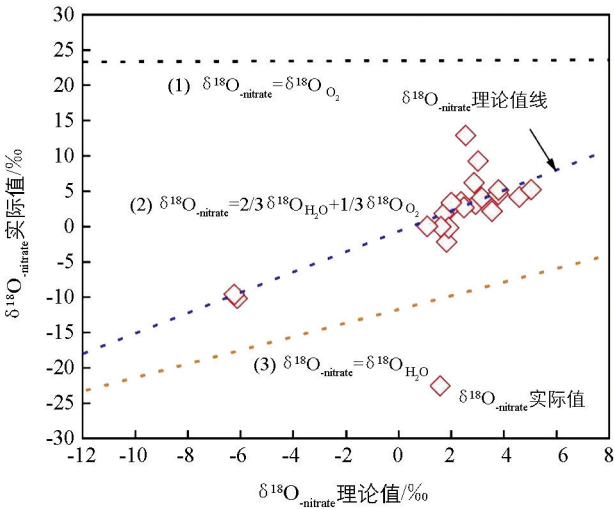


图 5 $\delta^{18}\text{O}_{\text{-nitrate}}$ 理论值与实际值差异性显著分析

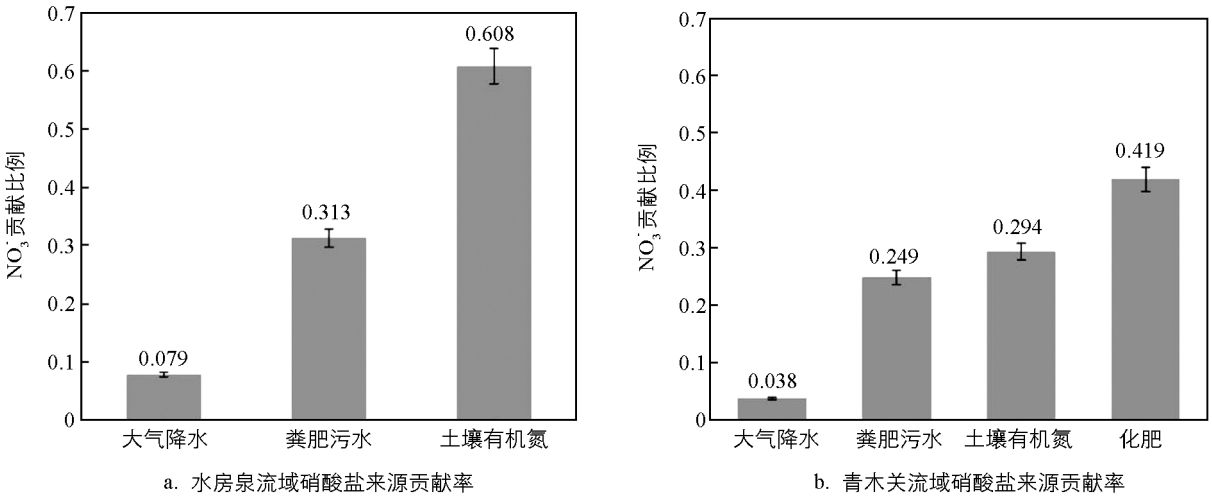


图 6 水房泉流域和青木关流域硝酸盐来源贡献率对比

3.3.5 硝酸盐来源的不确定性分析

MixSIAR 是一种随机统计变量模型, 每个来源估计的贡献比率在范围呈概率性分布. 将最大贡献率与最小贡献率之差除以 0.95, 可以得到该来源贡献率的不确定性指数(Uncertainty Index, UI_{95})^[53], 即贡献率的不确定性强度. UI_{95} 值越小, 表明来源越稳定, 时空异质性越小. 由于 MixSIAR 模型将不确定概率分为了 0.25, 0.5, 0.75 和 0.95, 结合研究区实际不确定性指数和硝酸盐来源情况, 规定 UI_{95} 值 ≤ 0.25 表示“很稳定”, $0.25 < UI_{95}$ 值 < 0.5 表示“较为稳定”, UI_{95} 值 ≥ 0.5 表示“很不稳定”.

图 7 为水房泉和青木关流域各潜在硝酸盐来源贡献频率分布图. 由图 7a 可知, 水房泉流域大气降水来源 95% 概率贡献率区间为 4.9%~11.0%, UI_{95} 约为 0.064, 大气降水来源贡献很稳定, 时空异质性很小. 土壤有机氮 95% 概率贡献率区间为 41.4%~77.9%, UI_{95} 约为 0.384, 土壤有机氮来源较稳定. 粪肥污水 95% 概率贡献率区间为 11.7%~52.3%, UI_{95} 约等于 0.427, 粪肥污水来源比较稳定.

图 7b 可知, 青木关流域大气降水来源很稳定, 95% 概率贡献率区间为 0~16.7%, UI_{95} 约为 0.175, 略高于水房泉流域; 粪肥污水来源很不稳定, 95% 概率贡献率区间为 2.0%~68.4%, UI_{95} 约为 0.698, 远高于水房泉流域; 青木关地下河化肥和土壤有机氮来源不稳定性很高, 95% 概率贡献率区间分别为 3.9%~84.4% 和 2.4%~84.5%, UI_{95} 分别为 0.847 和 0.864, 土壤有机氮不稳定性远远高于水房泉地下河.

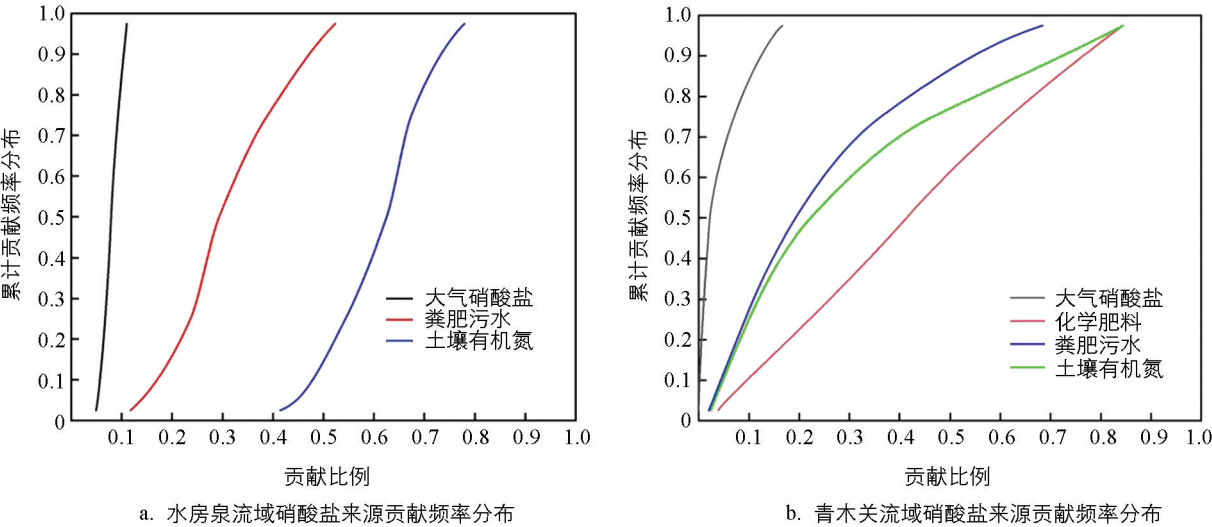


图 7 各个潜在来源贡献频率分布图

人为来源贡献率较大时,自然来源则相对低,自然来源贡献率高低受人为来源贡献率制约。当人为来源贡献率高时,自然来源贡献率降低,表明该区域污染输入加重。水房泉流域粪肥污水贡献率 31.3%,不确定性为 0.427,旅游酒店排污比较严重,且污染来源在时间上很不稳定。青木关流域化肥来源贡献率 41.9%,不确定性为 0.698,流域化肥污染非常严重,且来源时间分配非常不稳定。由于两个流域具有完全不同的主要人为污染源,在污染防控与治理上需要使用不同的方法。例如,水房泉流域污染主要来源于旅游活动,该地为自然保护区,污染治理首先考虑地下水生态系统和环境保护;而青木关流域位于城镇郊区,农业活动比较发达,污染治理主要考虑农业化肥的管控,以及饮用水源的净化和治理。

4 结论

(1) 水房泉地下河流域水化学类型为 HCO_3^- - Ca^{2+} 型和 HCO_3^- - Na^+ - Ca^{2+} 型,青木关地下河流域水化学类型为 HCO_3^- - Ca^{2+} 型,水房泉地下河水硬度略低于青木关地下河。

(2) 水房泉地下河流域整体 NO_3^- 与 NH_4^+ 质量浓度波动程度均低于青木关地下河流域,但在水房泉地下河流域上游和中游, NH_4^+ 质量浓度波动程度略高于青木关地下河流域的上游和中游。

(3) 水房泉地下河和青木关地下河流域以硝化作用为主要的生物地球化学过程,但水房泉地下河流域上游和中游的 9 月药池坝污水和 5 月、9 月和 10 月化粪池均发生反硝化作用,青木关地下河流域上游 8—10 月果园污水也发生了反硝化作用。

(4) 水房泉地下河流域硝酸盐主要来源于土壤有机氮来源,人为来源占比较低;青木关地下河流域化肥占比最高,土壤有机氮和粪肥污水占比也较高,人为来源占比远高于自然来源。贡献率稳定性分析表明,水房泉地下河流域大气来源很稳定,土壤有机氮和粪肥污水均较稳定,不确定指数分别为:0.064,0.384 和 0.427;青木关地下河流域大气来源很稳定,粪肥污水贡献率很不稳定,化肥和土壤有机氮贡献率不稳定性极高,不确定指数分别为:0.175,0.698,0.847 和 0.864。

参考文献:

- [1] POINTET T. The United Nations World Water Development Report 2022 [EB/OL]. <https://max.book118.com/html/2022/0321/7036146150004103.shtm>.
- [2] 杨晓霖,潘玉君,李晓莉. 西南地区水资源生态足迹及承载力动态特征与预测分析 [J]. 西南师范大学学报(自然科学版), 2022, 47(6): 58-67.
- [3] 周长松,邹胜章,冯启言,等. 岩溶关键带水文地球化学研究进展 [J]. 地学前缘, 2022, 29(3): 37-50.
- [4] 齐跃明,袁冬梅,马超,等. 淄河源区岩溶地下水可开采资源量评价 [J]. 西南师范大学学报(自然科学版), 2019, 44(11): 65-72.
- [5] 国家市场监督管理总局,国家标准化管理委员会. 生活饮用水卫生标准: GB 5749-2022 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2022.
- [6] JUNJIE B A. Characteristics of Nitrate and Heavy Metals Pollution in Huixian Wetland and Its Health Risk Assessment [J]. Alexandria Engineering Journal, 2022, 61(11): 9031-9042.
- [7] MOHAMMADPOUR A, GHAREHCHAHI E, BADEENEZHAD A, et al. Nitrate in Groundwater Resources of Hormozgan Province, Southern Iran: Concentration Estimation, Distribution and Probabilistic Health Risk Assessment Using Monte Carlo Simulation [J]. Water, 2022, 14(4): 564.
- [8] ARAUZO M, VALLADOLID M, GARCÍA G, et al. N and P Behaviour in Alluvial Aquifers and in the Soil Solution of Their Catchment Areas: How Land Use and the Physical Environment Contribute to Diffuse Pollution [J]. The Science of the Total Environment, 2022, 804: 150056.
- [9] OPSAHL S P. New Insights into Nitrate Dynamics in a Karst Groundwater System Gained from in Situ High-Frequency Optical Sensor Measurements [J]. Journal of Hydrology, 2017, 546: 179-188.
- [10] LI J, ZHU D N, ZHANG S, et al. Application of the Hydrochemistry, Stable Isotopes and MixSIAR Model to Identify Nitrate Sources and Transformations in Surface Water and Groundwater of an Intensive Agricultural Karst Wetland in

- Guilin, China [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2022, 231: 113205.
- [11] CHANG L R, MING X X, GROVES C, et al. Nitrate Fate and Decadal Shift Impacted by Land Use Change in a Rural Karst Basin as Revealed by Dual Nitrate Isotopes [J]. *Environmental Pollution (Barking, Essex; 1987)*, 2022, 299: 118822.
- [12] DJEMA M, MEBROUK N. Groundwater Quality and Nitrate Pollution in the Nador Plain, Algeria [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2022, 81(18): 460.
- [13] REN K, PAN X D, LIANG J P, et al. Sources and Fate of Nitrate in Groundwater in a Typical Karst Basin: Insights from Carbon, Nitrogen, and Oxygen Isotopes [J]. *Environmental Science*, 2021, 42(5): 2268-2275.
- [14] CAO X X, YANG S D, WU P, et al. Coupling Stable Isotopes to Evaluate Sources and Transformations of Nitrate in Groundwater and Inflowing Rivers around the Caohai Karst Wetland, Southwest China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, 28(33): 45826-45839.
- [15] WANG Z J. Integrated Understanding of the Critical Zone Processes in a Subtropical Karst Watershed (Qingmuguan, Southwestern China): Hydrochemical and Isotopic Constraints [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 749: 141257.
- [16] CHEN Y, JIANG Y J. The Effects of Agricultural Activities and Atmospheric Acid Deposition on Carbonate Weathering in a Small Karstic Agricultural Catchment, Southwest China [J]. *Acta Carsologica/Karsoslovni Zbornik*, 2016, 45(2): 126-129.
- [17] WU Y X, JIANG Y J, YUAN D X, et al. Modeling Hydrological Responses of Karst Spring to Storm Events: Example of the Shuifang Spring (Jinfo Mt, Chongqing, China) [J]. *Environmental Geology*, 2008, 55(7): 1545-1553.
- [18] XIAO Q, SHEN L C, WU K Y. Hydrochemical Variations of the Springs on Jinfo Mountain, Chongqing, China [J]. *Acta Carsologica*, 2015, 44(1): 12-17.
- [19] ZHANG C, YAN J, PEI J G, et al. Hydrochemical Variations of Epikarst Springs in Vertical Climate Zones: a Case Study in Jinfo Mountain National Nature Reserve of China [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2011, 63(2): 375-381.
- [20] 谢国文, 杨平恒, 盛婷, 等. 人类活动影响下的垂直气候带岩溶泉地球化学特征对比: 以重庆金佛山水房泉、碧潭泉为例 [J]. *环境科学*, 2019, 40(7): 3078-3088.
- [21] XIE G W, YANG P H, SHENG T, et al. Comparison of the Geochemical Characteristics of Karst Springs of a Vertically Zoned Climate Region under Human Activity: a Case of Shuifang Spring and Bitan Spring in the Jinfo Mountain Area, Chongqing [J]. *Environmental Science*, 2019, 40(7): 3078-3088.
- [22] YANG P H, MING X X, GROVES C, et al. Impact of Hotel Septic Effluent on the Jinfoshan Karst Aquifer, SW China [J]. *Hydrogeology Journal*, 2019, 27(1): 321-334.
- [23] YANG P H. Nitrate Sources and Biogeochemical Processes in Karst Underground Rivers Impacted by Different Anthropogenic Input Characteristics [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 265: 114835.
- [24] XIAO Q, WU K Y, SHEN L C. Nitrate Fate and Origin in Epikarst Springs in Jinfo Mountain Area, Southwest China [J]. *Arabian Journal of Geosciences*, 2016, 9(7): 483.
- [25] 李宛鸿, 张芬, 李永华, 等. 重庆金佛山旅游气候资源的初步评估 [J]. *气象科技进展*, 2021, 11(2): 112-115.
- [26] 张露, 郭晴. 秸秆资源化利用的大气污染物排放机理、时空规律与减排策略研究 [J]. *西南大学学报(自然科学版)*, 2020, 42(7): 143-153.
- [27] 孙德尧, 张科, 吴才武, 等. 承德市大气污染物特征及潜在来源分析 [J]. *西南师范大学学报(自然科学版)*, 2021, 46(12): 53-62.
- [28] 吴月霞. 基于 SWMM 的岩溶泉域水文过程的模拟研究: 以重庆金佛山水房泉为例 [D]. 重庆: 西南大学, 2008.
- [29] 杨平恒, 詹兆君, 明晓星, 等. 旅游酒店排污影响下的岩溶地下水水化学变化 [J]. *湖泊科学*, 2019, 31(2): 416-428.
- [30] 明晓星, 杨平恒, 谢世友, 等. 金佛山世界遗产地岩溶地下河系统硝酸盐来源与转化 [J]. *湖泊科学*, 2019, 31(5): 1299-1309.
- [31] YANG P H. Coupled Hydrogeochemical Evaluation of a Vulnerable Karst Aquifer Impacted by Septic Effluent in a Protected Natural Area [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 658: 1475-1484.
- [32] 杨平恒. 重庆青木关地下河系统的水文地球化学特征及悬浮颗粒物运移规律 [D]. 重庆: 西南大学, 2010.
- [33] 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.

- [34] 黄宗理, 张良弼. 地球科学大辞典-应用学科卷 [M]. 北京: 地质出版社, 2005.
- [35] 西南师范学院地理系研究所. 青木关背斜地下水的分布规律及其利用 [J]. 西南师范学院学报, 1960(2): 105-112, 132.
- [36] 杨平恒, 袁道先, 叶许春, 等. 降雨期间岩溶地下水化学组分的来源及运移路径 [J]. 科学通报, 2013, 58(18): 1755-1763.
- [37] PARNELL A C, INGER R, BEARHOP S, et al. Source Partitioning Using Stable Isotopes: Coping with too much Variation [J]. PLoS One, 2010, 5(3): 9672.
- [38] LI S L, LIU C Q, LANG Y C. Using the Dual Isotopes Approach to Identify the Nitrate Sources of Karst Groundwater, Guiyang, Southwest China [J]. Chinese Journal of Geochemistry, 2006, 25(1): 173-174.
- [39] 明晓星. 金佛山水房泉地下河流域硝酸盐来源与迁移转化 [D]. 重庆: 西南大学, 2020.
- [40] WANG J, YE Y, WANG Y, et al. Using $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ Values to Identify Sources of Nitrate in the Dianbu River in the Chaohu Lake Basin [J]. Shuili Xuebao/Journal of Hydraulic Engineering, 2017, 48(10): 1195-1205.
- [41] SILVA S R. Forensic Applications of Nitrogen and Oxygen Isotopes in Tracing Nitrate Sources in Urban Environments [J]. Environmental Forensics, 2002, 3(2): 125-130.
- [42] WEN T S. Isotopic Evidence of Nitrogen Sources and Nitrogen Transformation in Arsenic-Contaminated Groundwater [J]. Science of the Total Environment, 2017, 578: 167-185.
- [43] 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.
- [44] MIAO Y, ZHANG C, XIAO Q, et al. Dynamic Variations and Sources of Nitrate during Dry Season in the Lijiang River [J]. Environmental Science, 2018, 39(4): 1589-1597.
- [45] YUE F J, LI S L, LIU C Q, et al. Tracing Nitrate Sources with Dual Isotopes and Long Term Monitoring of Nitrogen Species in the Yellow River, China [J]. Scientific Reports, 2017, 7: 8537.
- [46] ELLIOTT E M, KENDALL C, WANKEL S D, et al. Nitrogen Isotopes as Indicators of NO(x) Source Contributions to Atmospheric Nitrate Deposition across the Midwestern and Northeastern United States [J]. Environmental Science and Technology, 2007, 41(22): 7661-7667.
- [47] HE S. Predictive Modeling of Groundwater Nitrate Pollution and Evaluating Its Main Impact Factors Using Random Forest [J]. Chemosphere, 2022, 290: 133388.
- [48] GILLHAM R W, CHERRY J A. Field Evidence of Denitrification in Shallow Groundwater Flow Systems [J]. Water Quality Research Journal, 1978, 13(1): 53-72.
- [49] DESIMONE L A, HOWES B L. Nitrogen Transport and Transformations in a Shallow Aquifer Receiving Wastewater Discharge: a Mass Balance Approach [J]. Water Resources Research, 1998, 34(2): 271-285.
- [50] 何碧烟, 欧光南, 吕禹泽, 等. 杏林湾水体的硝化作用及其影响因素研究 [J]. 微生物前沿, 2016(4): 71-80.
- [51] UTOM A U, WERBAN U, LEVEN C, et al. Groundwater Nitrification and Denitrification are not always Strictly Aerobic and Anaerobic Processes, Respectively; an Assessment of Dual-Nitrate Isotopic and Chemical Evidence in a Stratified Alluvial Aquifer [J]. Biogeochemistry, 2020, 147(2): 211-223.
- [52] MING X X. Nitrate Migration and Transformations in Groundwater Quantified by Dual Nitrate Isotopes and Hydrochemistry in a Karst World Heritage Site [J]. Science of the Total Environment, 2020, 735: 138907.
- [53] JI X L. Quantitative Identification of Nitrate Pollution Sources and Uncertainty Analysis Based on Dual Isotope Approach in an Agricultural Watershed [J]. Environmental Pollution, 2017, 229: 586-594.