

葛 勤,张俊朋,汪 洋,等.大同盆地地下水硝酸盐分布特征及来源解析 [J]. 中国环境科学, 2025,45(2):1004-1015.

Ge Q, Zhang J P, Wang Y, et al. Distribution characteristics and source analysis of nitrate in groundwater of Datong Basin [J]. China Environmental Science, 2025,45(2):1004-1015.

大同盆地地下水硝酸盐分布特征及来源解析

葛 勤^{1,2*},张俊朋¹,汪 洋³,王祎曼¹,邵 政¹,李 翔¹,刘海燕¹,李昕妍¹ (1.东华理工大学水资源与环境工程学院,江西 南昌 330013; 2.地下水污染成因与修复江西省重点实验室,江西 南昌 330013; 3.江西省煤田地质勘察研究院,江西 南昌 330001)

摘要: 利用水化学分析和多同位素联合技术($\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ 、 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$),研究大同盆地地下水硝酸盐来源及转化过程,借助 MixSIAR 模型定量解析各污染源的贡献率.结果表明,地下水中 NO_3^--N 、 NO_2^--N 和 NH_4^+-N 平均浓度分别为 32.07、0.96、0.61 mg/L,以 NO_3^--N 为主,最高浓度达 538.61 mg/L,超过地下水质量(GB/T 14848-2017)III类标准(20 mg/L)27 倍,超标率达 39.13%;垂向上,地下水 NO_3^--N 浓度随井深增加而降低,即浅层地下水(均值 34.26 mg/L)>中层地下水(22.05 mg/L)>深层地下水(13.07 mg/L).硝化作用是地下水氮转化的主要机制,反硝化作用不明显.污水粪肥、土壤氮和化学肥料是造成地下水硝酸盐污染的主要原因,其平均贡献率分别为浅层地下水:污水粪肥(33.6%)>土壤氮(33.5%)>化学肥料(21.5%),中层地下水:污水粪肥(43.3%)>土壤氮(34.4%)>化学肥料(18.1%),深层地下水:土壤氮(54.4%)>化学肥料(25.1%)>污水粪肥(18.5%),不确定性分析表明化学肥料和土壤氮的不确定性指数 UI_{90} 值较高,对硝酸盐污染的贡献率表现出较大的不确定性.研究成果为地下水氮转化和污染来源解析提供参考依据.

关键词: 地下水; 硝酸盐; 硝化作用; 氮转化; 贝叶斯同位素混合模型

中图分类号: X523 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2025)02-1004-12

Distribution characteristics and source analysis of nitrate in groundwater of Datong Basin. GE Qin^{1,2*}, ZHANG Jun-peng¹, WANG Yang³, WANG Hui-man¹, SHAO Zheng¹, LI Xiang¹, LIU Hai-yan¹, LI Xin-yan¹ (1.School of Water Resources & Environmental Engineering, East China University of Technology, Nanchang 330013, China; 2.Jiangxi Province Key Laboratory of the Causes and Remediation of Groundwater Pollution, Nanchang 330013, China; 3.Jiangxi Coalfield Geological Prospecting Research Institute, Nanchang 330001, China). *China Environmental Science*, 2025,45(2): 1004~1015

Abstract: This study delved into the origins and transformation processes of nitrate in the groundwater of the Datong Basin, utilizing hydrochemical analysis alongside multi-isotope techniques ($\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$, $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$). With the MixSIAR model, we quantitatively assessed the contribution of various pollution sources. Research results are as follows, the mean concentrations of NO_3^--N , NO_2^--N and NH_4^+-N in groundwater were found to be 32.07, 0.96 and 0.61 mg/L, respectively, with NO_3^--N being the most prevalent. Remarkably, the peak concentration of NO_3^--N soared to 538.61 mg/L, surpassing the Class III groundwater quality benchmark (20 mg/L) by a staggering 27 times, with a 39.13% exceedance rate. The NO_3^--N concentration decreased as groundwater depth increased: shallow groundwater averaged at 34.26 mg/L, middle groundwater at 22.05 mg/L, and deep groundwater at 13.07 mg/L. Nitrogen transformation in groundwater was primarily driven by nitrification, whereas denitrification played a minor role. The primary culprits behind nitrate pollution in groundwater were identified as sewage and manure, soil nitrogen and chemical fertilizers. Their respective average contribution rates were as follows: in shallow groundwater, sewage and manure accounted for 33.6%, followed by soil nitrogen at 33.5% and chemical fertilizers at 21.5%. For middle groundwater, the rates were 43.3% for sewage and manure, 34.4% for soil nitrogen, and 18.1% for chemical fertilizers. In deep groundwater, soil nitrogen led with 54.4%, chemical fertilizers followed at 25.1%, and sewage and manure contributed 18.5%. An uncertainty analysis revealed that the contribution rates of chemical fertilizers and soil nitrogen carried significant uncertainty, indicated by their relatively high UI_{90} values. The research results provide a reference for understanding nitrogen transformation and identifying pollution sources in groundwater.

Key words: groundwater; nitrate; nitrification; nitrogen transformation; bayesian isotope mixing model

近年来,随着工业化和城镇化推进,地下水硝酸盐污染问题日趋严重,已成为一个全球性的生态环境问题^[1],如美国^[2]、英国^[3]、印度^[4]和意大利^[5]等.在我国,约 27.4%的地下水硝酸盐浓度超过《地下水

收稿日期: 2024-08-01

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(42202288,42262029);江西省自然科学基金资助项目(20212BAB213007,20232BAB203066);江西省水利厅科技项目(202425YBKT31)

* 责任作者, 讲师, geqin_90827@ecut.edu.cn

质量标准》(GB/T 14848-2017)III类水限值标准(20mg/L),最高浓度可达 171.9mg/L^[6].长期饮用硝酸盐超标的地下水,可能诱发高铁血红蛋白症、高血压、食道癌、胃癌以及心脏病等疾病,对人体健康危害较大^[7].识别硝酸盐来源,从源头上减少氮素向水体的输入,对于保障人体健康、实现生态环境和社会经济的可持续发展具有重大意义^[8].

准确识别硝酸盐的来源和途径对于控制和防止地下水硝酸盐持续污染至关重要.农业、工业和养殖活动等人为因素是硝酸盐富集的主要原因,氮转化过程也是影响地下水中硝酸盐存在形式的关键,如硝化、反硝化和氧化还原等作用^[9].有研究表明,农业和畜牧业是造成地下水硝酸盐污染的主要成因^[10],且农业长期灌溉区对地下水硝酸盐污染影响显著^[11],大气沉降的影响通常相对较低^[12].此外,受硝化作用的影响,工业废水、肥料中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、粪肥污水以及土壤氮也是地下水系统中硝酸盐污染的主要来源^[13],地下水埋深和氧化还原条件对硝酸盐浓度也有一定的影响^[14].然而,由于地下水硝酸盐污染的多源性、空间变异性及水文地质条件的复杂性,定量解译硝酸盐的污染来源仍具有一定的挑战性.

水化学特征分析(如 $\text{NO}_3^-\text{-N}/\text{Cl}^-$ 、 I^-/Na^+ 和 Br^- 等)^[15]、土地利用类型^[16]和 N 单同位素^[17]等是地下水硝酸盐污染源解译的主要方法,然而,大多数水化学记录是短期的(小于 1 年),难以准确识别 NO_3^- 来源的演变过程^[18],且这些方法并不能给出定量的分析结果. ^{15}N 与 ^{18}O 双同位素分析方法弥补了单一同

位素分析方法的不足,被广泛用于硝酸盐来源的识别^[19].此外, $\delta^2\text{H}-\text{H}_2\text{O}$ 和 $\delta^8\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ 稳定同位素可以有效地揭示地下水的起源和混合过程^[20],间接指示硝酸盐来源,多同位素联合技术可以揭示复杂水文地质条件下地下水硝酸盐的来源^[21],但仍存在多来源 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 输入端无法量化的问题^[22].MixSIAR 模型结合了 MixSIR 和 SIAR 模型,考虑了潜在来源同位素组成的不确定性以及同位素分馏的影响,使多种硝酸盐来源的量化结果更为准确^[23].因此,联合水化学和多同位素技术,结合 MixSIAR 混合模型,定量解析地下水硝酸盐污染的来源,以期对地下水资源的科学利用和管理提供参考.

本研究区位于山西省的大同盆地西南部,区内人口密集,人类活动复杂,农业及养殖业是该地区的重要产业,浅层地下水存在一定程度的硝酸盐污染,其中怀仁县、朔城区、应县南以及山阴县北周庄地下水污染较为严重,污染源复杂^[24],亟需开展进一步深入探讨.据此,本文基于水化学和同位素分析技术,分析地下水硝酸盐浓度空间分布特征和转化过程,借助基于 R 软件开发的 MixSIAR 模型定量计算地下水硝酸盐来源的贡献率,研究成果为地下水污染防治措施的制定提供科学依据,也为类似水文地质条件和污染特征地区的地下水硝酸盐污染研究提供参考.

1 材料与方法

1.1 研究区概况

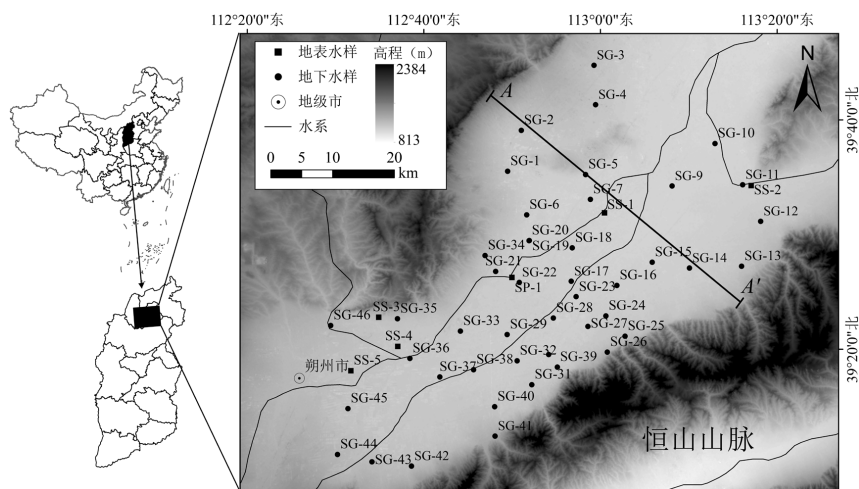


图 1 研究区采样点分布

Fig.1 Distribution of sampling points in the study area

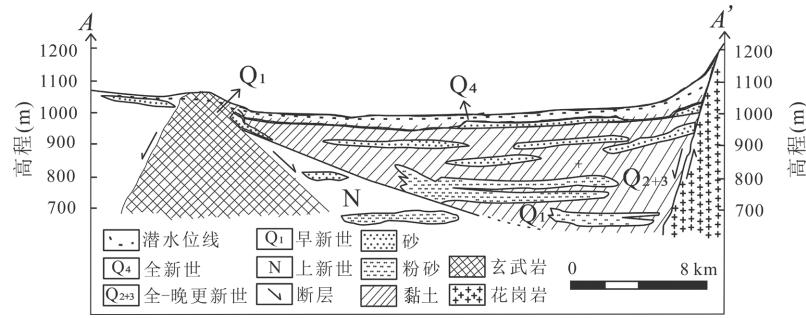
图2 A-A'剖面^[26]

Fig.2 A hydrogeological cross section along A-A'

大同盆地位于山西省东北部(112°34'E~114°33'E, 39°03'N~40°44'N),海拔约 1000~1500m,属于温带季风气候,冬季寒冷干燥夏季温暖湿润,多年平均降水量小于 400mm,平均蒸发量超过 2000mm,蒸发作用较强.该区河流属海河水系,桑干河为主要河流,径流量年内分配极度不均且年际变化十分显著,桑干河既是盆地内地下水的补给源也是其排泄通道^[25].

研究区位于大同盆地西南部恒山和洪寿山之间的狭长地带(图 1)^[25],新生代地层填充,主要有泥河湾湖相沉积,新生代沉积物厚度约 2000m,第四系厚度达数百米,平原地区和中央盆地主要由洪积—冲积和冲积—湖泊间层砂、淤泥、粉质黏土和黏土组成(图 2)^[26].含水岩组大致可划分为 3 层:浅层含水岩组,深度小于 20m,主要为全新世和晚更新世沉积物;中层半承压含水岩组,埋深为 20~50m,为冲积相粉砂层;深层承压含水岩组,深度大于 50m,含水介质为湖相砂层与黏土,富水能力最强^[27].研究区地下水赋存条件从边山至中心具有明显的水平分带性,地下水水化学类型同样具水平分带的规律:山前倾斜平原地带,含水层颗粒粗,径流条件良好,主要有 HCO₃-Ca 和 HCO₃-Mg 水,矿化度小于 1000mg/L;中心冲积平原地带,含水层颗粒变细,地下径流缓慢,地下水水化学类型为 HCO₃-Na、Cl-Na 和 SO₄-Na,矿化度为 1000~3000mg/L^[28].

1.2 样品采集与测试

于 2023 年 3~4 月采集水样 52 件,其中雪水 1 件,地表水 5 件,地下水 46 件.地下水样品采自井深 120m 以内的民井和机井水,是饮用和灌溉的主要水源.采样点分布见图 1.采样瓶先用待采水体冲洗 3 次,经 0.22 μm 滤膜过滤后,将水样封装在 50mL 聚乙烯瓶中.用于测定阳离子的水样加硝酸酸化至 pH<2,为了保

证样品储存期间不受影响,所有样品测试分析前均冷藏保存(-4℃).野外现场采用 HANNA(HI 98194)测量 pH 值、温度、Eh、TDS 和 DO 等指标,使用 HACH(DR 2800)测定亚硝酸盐氮(NO₂⁻-N)和氨氮(NH₄⁺-N)等易氧化指标,采用盐酸滴定法测定 HCO₃⁻浓度.室内在东华理工大学国家重点实验室采用电感耦合等离子体光谱仪(ICP-OES)测试水样中 Ca²⁺、Mg²⁺、Na⁺和 K⁺等主要阳离子浓度,采用离子色谱仪测试 Cl⁻、SO₄²⁻和 NO₃⁻等主要阴离子浓度,相对标准偏差在 -5%~5%,数据精度和准确度均符合要求.

δ¹⁸O-H₂O 和 δD-H₂O 在中国地质大学(武汉)地质调查院进行测试,使用仪器为同位素分析仪(美国 LGR, IWA-45EP),采用 VSMOW 标准,测定结果以千分偏差(‰)表示.δ¹⁸O 分析精度为 0.1‰,δD 分析精度为 0.5‰.δ¹⁵N-NO₃⁻和 δ¹⁸O-NO₃⁻在自然资源部第三海洋研究所分析测试中心完成,使用仪器为气体稳定同位素质谱仪(MAT 253,美国 Thermo Fisher 公司).δ¹⁵N 值以空气中氮气作为参考标准,分析精度为 0.5‰; δ¹⁸O_{VSMOW} 值以 VSMOW 作为参考标准,分析精度为 1‰.

1.3 稳定同位素源解析模型

基于稳定同位素源解析模型 MixSIAR 对地下水中 NO₃⁻-N 各污染源进行计算,确定不同污染源的贡献率.该模型基于 R 软件中“bayesm”程序包量化地下水中 NO₃⁻-N 的主要来源(大气沉降、粪肥和污水、化肥和土壤氮),并计算其贡献率^[29-30],模型可表达为公式(1)~(4):

$$X_{ij} = \sum_{k=1}^k P_k (S_{jk} + C_{jk}) + \varepsilon_{jk} \quad (1)$$

$$S_{jk} \sim N(\mu_{jk}, \omega_{jk}^2) \quad (2)$$

$$C_{jk} \sim N(\lambda_{jk}, \tau_{jk}^2) \quad (3)$$

$$\varepsilon_{jk} \sim N(0, \sigma_j^2) \quad (4)$$

式中： X_{ij} 为混合物 i 同位素值 j (其中 $i=1,2,3\dots,j=1,2,3\dots$)； P_k 为所要估算的源 k 所占的比值； S_{jk} 为来源 k 同位素值 j ，其均值为 μ_{jk} ，标准方差为 ω_{jk}^2 ； C_{jk} 为来源 k 同位素 j 的分馏系数，服从均值为 λ_{jk} ，方差为 τ_{jk}^2 的正态分布； ε_{jk} 为混合物 k 同位素 j 的残差，其均值为 0，标准差为 σ_j^2 。

2 结果与分析

2.1 水化学特征

如图 3 所示,研究区地表水和地下水 pH 值平均分别为 8.16 和 7.93,以弱碱性水为主.地表水,浅层,中层和深层地下水 TDS 平均值分别为 389.00, 1371.80,585.75,497.10mg/L,浅、中和深层地下水以淡水为主,淡水占比分别为 70%,80%和 90%.地表水、浅、中和深层地下水 DO 平均值分别为 5.13, 1.81,2.28,3.32mg/L,ORP 平均值分别为 81.1,46.74, -5.66 和-57.88mV,地表水和浅层地下水显示氧化性,随埋深增加氧化性呈现逐渐减弱的趋势。

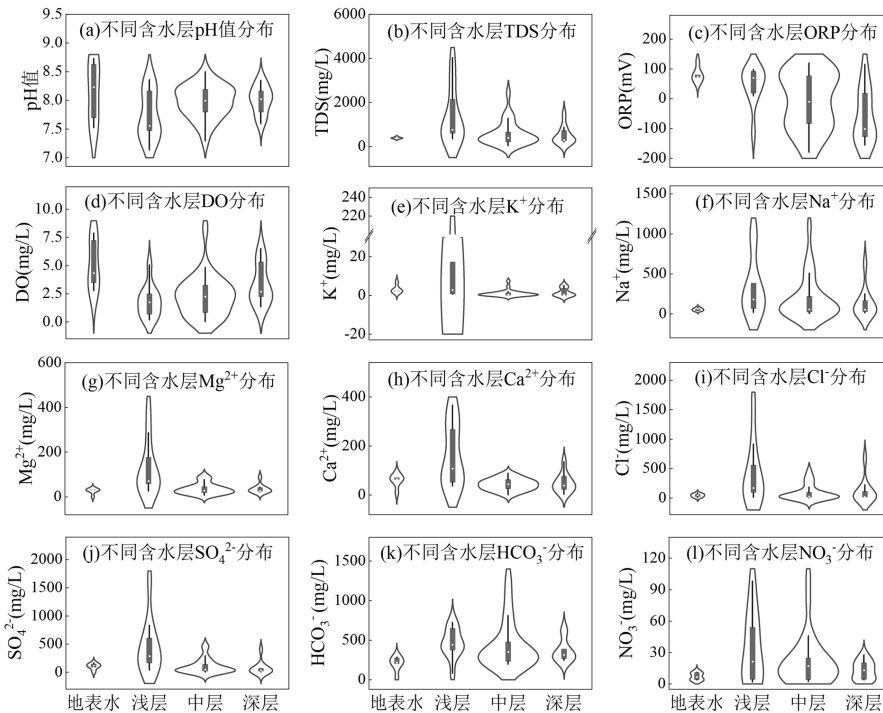


图 3 水化学参数分布

Fig.3 Distribution of hydrochemical parameters in the study area

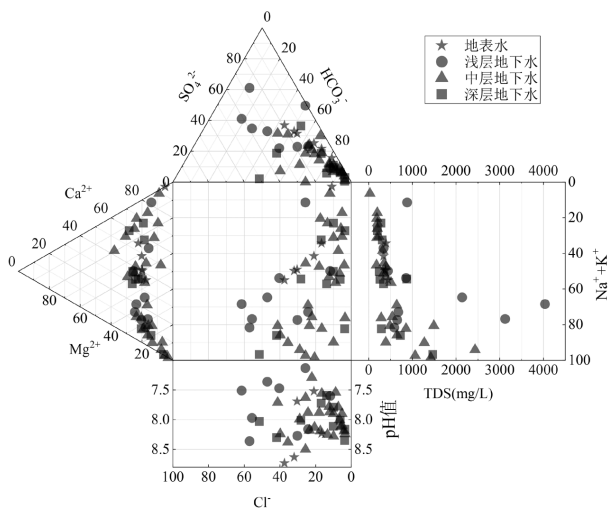


图 4 研究区水样 Durov 图

Fig.4 Durov diagram of water samples in the study area

地表水、浅层和深层地下水阴离子浓度表现为 $HCO_3^- > SO_4^{2-} > Cl^-$,以 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 为主,占比分别为 56.3%和 29.3%、33.5%和 33.2%及 66.7%和 15.5%;深层地下水阴离子浓度表现为 $HCO_3^- > Cl^- > SO_4^{2-}$, HCO_3^- 和 Cl^- 占阴离子总量的 64.3%和 20.3%.地表水阳离子浓度表现为 $Ca^{2+} > Na^+ > Mg^{2+} > K^+$, Ca^{2+} 和 Na^+ 占阳离子总量的 44.0%和 34.2%;浅、中和深层地下水阳离子浓度均表现为 $Na^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+} > K^+$,各层地下水中主导性阳离子 Na^+ 和 Ca^{2+} 占比分别为 50.2% 和 24.5%、70.8%和 15.7%及 61.0%和 22.0%.由水样 Durov 图(图 4)可知,地表水水化学类型主要为 HCO_3^-Ca 型水(80%),浅层地下水主要为 Cl^-Na (40%) 和 HCO_3^-Na 水(20%),中层地下水主要为 HCO_3^-Na

(42.3%)和 HCO_3^- -Ca 水(38.5%),深层地下水主要为 HCO_3^- -Ca(40%)和 HCO_3^- -Mg(40%)水。

2.2 氮不同形态分布特征

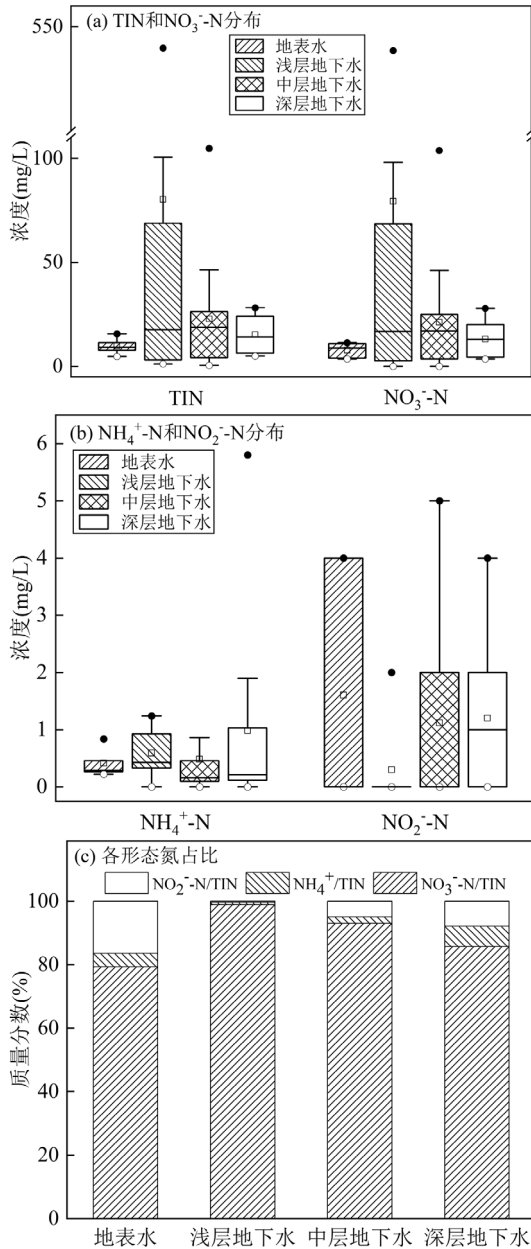


图5 研究区各形态氮分布及占比

Fig.5 Distribution and proportion of various forms of nitrogen in the study area

如图 5(a),(b)所示,研究区地下水 TIN($\text{TIN}=\text{NO}_3^-$ -N+ NO_2^- -N+ NH_4^+ -N)、 NO_3^- -N、 NO_2^- -N 和 NH_4^+ -N 浓度平均值分别为 33.64,32.07,0.96 和 0.61mg/L.如图 5(c)所示浅、中和深层地下水 NO_3^- -N 占 TIN 的质量分数分别为 98.89%、92.99%和 85.70%; NO_2^- -N 占 TIN 的质量分数分别为 0.37%、

4.89%和 7.87%; NH_4^+ -N 占 TIN 的质量分数较小,分别为 0.74%、2.12%和 6.44%。

浅、中和深层地下水 TIN 浓度平均值分别为 80.20,22.80,15.25mg/L; NO_3^- -N 浓度平均值分别为 79.31,21.21,13.07mg/L; NO_2^- -N 浓度平均值分别为 0.30,1.12,1.20mg/L; NH_4^+ -N 浓度平均值分别为 0.59, 0.48,0.98mg/L.根据《地下水质量标准》(GB/T14848-2017)III类水标准, NO_3^- -N、 NO_2^- -N 和 NH_4^+ -N 浓度限值分别为 20,1,0.5mg/L,各层地下水的三氮浓度超标率分别为浅层 50%(NO_3^- -N)、20%(NO_2^- -N)和 40%(NH_4^+ -N),中层 38.46%、42.31%和 19.23%,深层 33.33%、70%和 33.33%. NO_3^- -N 总体上浅层浓度高于深层地下水,与以农业用地为主的华北平原研究结果一致^[31]。

2.3 同位素组成

研究区地下水硝酸盐氮氧稳定同位素值存在一定差异,如图 6 所示,地下水 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 分布区间为 0.62‰~23.68‰ 和 -15.96‰~12.94‰,垂向上随地下水埋深增加, $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 呈现贫化趋势,但中层地下水个别水样 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值较高.浅、中和深层地下水 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 的分布范围分别为 0.62‰~23.68‰(平均值 10.31‰)、1.72‰~21.83‰(平均值 9.62‰)和 4.82‰~7.33‰(平均值 5.60‰); $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 的分布范围分别为 -15.96‰~10.28‰(平均值 -0.87‰)、-5.59~12.94‰(平均值 2.35‰)和 -4.93‰~-2.59‰(平均值 -3.72‰),波动较大。

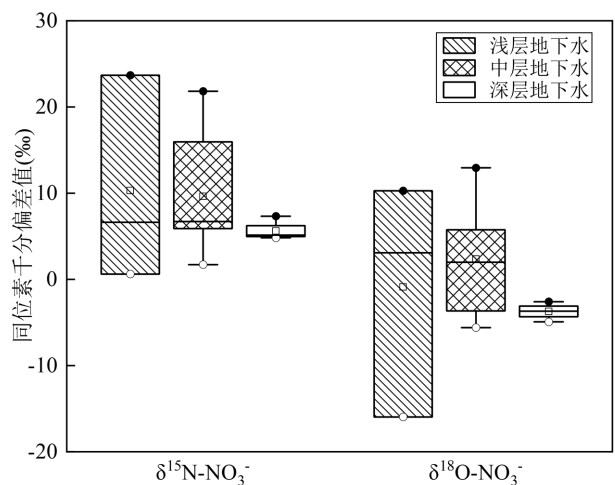


图6 地下水氮氧同位素分布

Fig.6 Distribution of nitrogen and oxygen isotopes in the study area

2.4 冗余分析

冗余分析(RDA)是一种融合主成分分析与回归分析的多元分析方法,其利用多元回归探索解释变量矩阵和响应变量矩阵之间的相关关系,广泛应用于环境影响因素的分析^[32].本研究以地下水 NO_3^- -N、 NO_2^- -N 和 NH_4^+ -N 浓度作为响应变量,以 11 项水质指标为解释变量进行数据分析,去趋势化分析结果为 1.8(<3),表明采用基于线性模型的 RDA 方法分析地下水三氮对水质指标的响应关系是可行的.如图 7 所示,pH 值对三氮的影响最小,可忽略不计,除此之外大部分水质指标与 NO_3^- -N 正相关,其中 Mg^{2+} 和 Cl^- 与 NO_3^- -N 相关性最显著,这可能源于污水粪肥的不合理排放^[33].硝化作用过程中 NH_4^+ -N 先转化为 NO_2^- -N 后生成 NO_3^- -N,因此 NO_2^- -N 和 NH_4^+ -N 呈现出最大的负相关关系.另外,DO 和 ORP 均与 NO_3^- -N 有一定正相关关系,这说明较强的氧化环境促使了硝化作用的产生^[34].

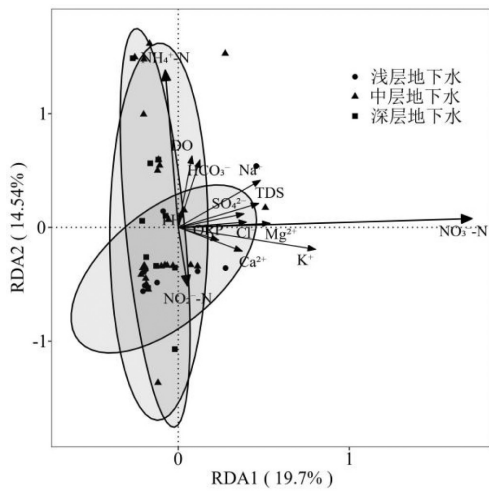


图 7 地下水三氮-水质指标 RDA 排序

Fig.7 RDA diagram of groundwater nitrogen-water quality index

3 讨论

3.1 氮转换过程

地下水中大量的生物地球化学作用过程,是影响硝酸盐同位素分布的关键,也是调节自然环境中氮循环的主要机制,如硝化、反硝化和矿化作用^[35].硝化作用是指硝化细菌将土壤中矿化产生的氨态氮转化为硝酸盐的过程,造成浅层地下水 NO_3^- -N 浓度增加,同时降低 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值.由图

5(c)所知,随着地下水埋深的增加, NO_3^- -N/TIN 平均占比逐渐减少, NH_4^+ -N/TIN 和 NO_2^- -N/TIN 平均占比逐渐增加,说明浅层地下水 NO_3^- -N 相对浓度较高,硝化作用较强,而中层和深层地下水硝化作用略弱,易于 NH_4^+ -N 和 NO_2^- -N 的富集^[36].此外,硝化作用产生的 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值多处于 -10‰ ~ 10‰ 范围内^[37-38].因此,可以通过 $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 进一步判定地下水是否发生硝化作用.

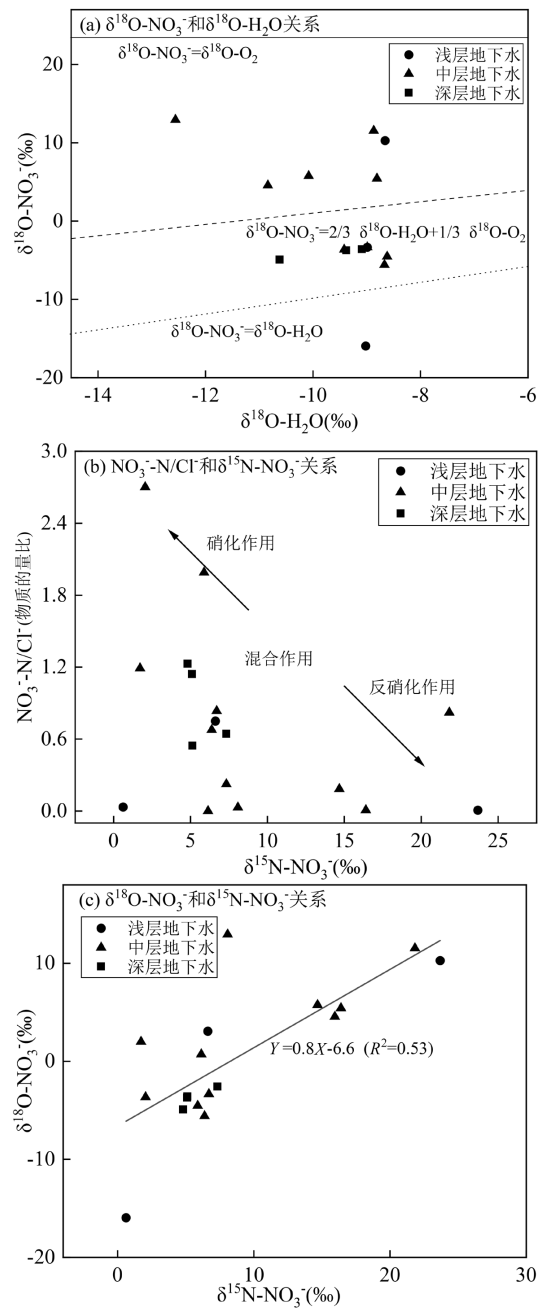
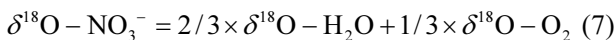
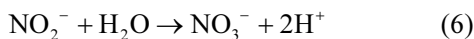
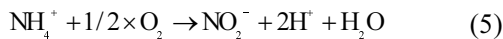


图 8 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ 、 NO_3^- -N/ Cl^- 和 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 及 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 关系

Fig.8 Diagrams of $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$, NO_3^- -N/ Cl^- and $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$, $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ and $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$

硝化作用主要包括两个阶段,即亚硝化(式(5))和硝化作用(式(6)).理论上硝化作用产生的 NO₃⁻-N 中 2 个 O 来源于 H₂O,1 个 O 来源于 O₂(公式(7)),即硝化作用产生的 NO₃⁻-N 中 1/3 的氧来自大气(23.5%),其余来自环境水^[39-40].研究区地下水 δ¹⁸O-H₂O 变化范围为-12.56‰~-8.62‰,使用公式(7)计算得到研究区 δ¹⁸O-NO₃⁻理论值为-0.54‰~ 2.09‰,而 δ¹⁸O-NO₃⁻实测值为-15.96‰~12.94‰.如图 8(a)所示,71%样品的 δ¹⁸O-NO₃⁻值落在硝化作用理论范围内(-10‰~10‰),表明硝化作用主导了地下水氮转化过程^[38].浅层水样 SG-36 位于硝化作用理论范围之下,该样品 NH₄⁺-N 浓度较高,为 0.92mg/L,高于均值 0.59mg/L,较高的 NH₄⁺-N 浓度可能会提高硝化作用反应速率,同时从周边环境水体中获取更多的 O,导致新生成 NO₃⁻-N 中 δ¹⁸O-NO₃⁻值低于理论值^[41-42].少量样品 δ¹⁸O-NO₃⁻值高于硝化作用理论值,这可能是因为不完全硝化作用或 NO₃⁻-N 与 δ¹⁸O 值高的环境水发生交换^[43].如图 8(b)所示,地下水较高的 NO₃⁻-N/Cl⁻物质的量比和较低的 δ¹⁵N-NO₃⁻值进一步证实了硝化作用优于反硝化作用,同时地下水 DO 和 pH 值的平均值分别为 2.4mg/L 和 7.93,RDA 分析结果显示 DO 和 ORP 均与 NO₃⁻-N 有一定正相关关系,这也表明地下水环境具有发生硝化作用的条件^[39].



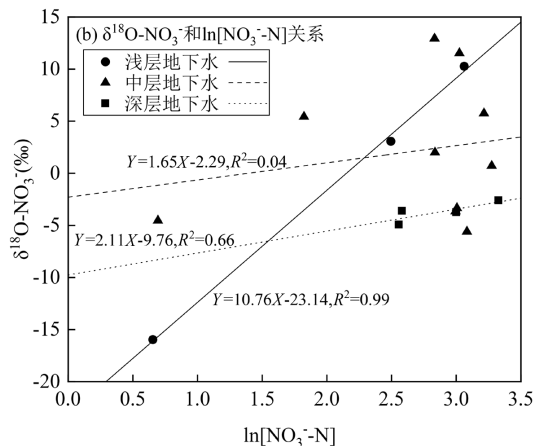
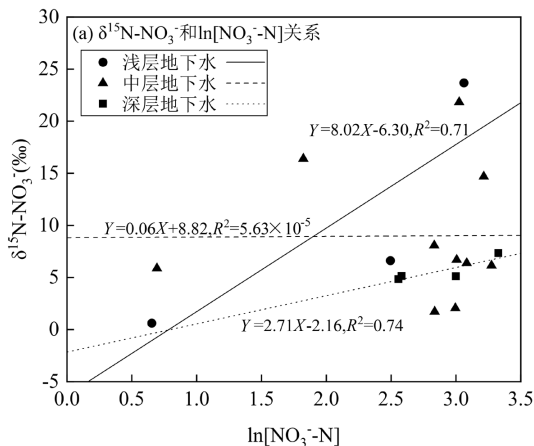
反硝化过程会导致 NO₃⁻-N 中 δ¹⁵N-NO₃⁻与 δ¹⁸O-NO₃⁻值同时增加,δ¹⁵N-NO₃⁻和 δ¹⁸O-NO₃⁻增长

速率比值通常在 1.3:1~2.1:1^[37-44].如果地下水中发生强烈的反硝化作用,δ¹⁵N-NO₃⁻和 δ¹⁸O-NO₃⁻线性关系斜率应在 0.48 和 0.77 之间^[45],如图 8(c)所示,研究区地下水 δ¹⁵N-NO₃⁻和 δ¹⁸O-NO₃⁻斜率为 0.8,说明反硝化作用并未占据主导地位.此外,反硝化作用发生过程中,硝酸盐中的氮经生物化学过程被还原为氮气,残余硝酸盐 δ¹⁵N-NO₃⁻和 δ¹⁸O-NO₃⁻会同时发生分馏富集,且遵循瑞利分馏规律^[46](公式(8)~(9)).

$$\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3^- = \varepsilon \ln(\text{NO}_3^- - \text{N}) + \delta^{15}\text{N}_0 \quad (8)$$

$$\delta^{18}\text{O} - \text{NO}_3^- = \varepsilon \ln(\text{NO}_3^- - \text{N}) + \delta^{18}\text{O}_0 \quad (9)$$

式中:ε为分馏系数(‰);δ¹⁵N₀和 δ¹⁸O₀分别为硝酸盐氮氧同位素的最初组成值(‰).若 δ¹⁵N-NO₃⁻、δ¹⁸O-NO₃⁻值与 ln[NO₃⁻-N]均呈显著负线性相关,则可基本判断地下水中存在反硝化作用^[47].由研究区浅层地下水 δ¹⁵N-NO₃⁻和 δ¹⁸O-NO₃⁻值与 ln[NO₃⁻-N]的关系(图 9(a, b))可知,浅、中和深层地下水 δ¹⁵N-NO₃⁻分馏系数分别为 8.02‰、0.06‰和 2.71‰,δ¹⁸O-NO₃⁻分馏系数为 10.76‰、1.65‰和 2.11‰,均为正相关关系.其中中层地下水 δ¹⁵N-NO₃⁻分馏系数较小(0.06‰),但与 Aravena 等^[48]研究发现的反硝化作用引起的氮同位素分馏系数(-40‰~-5‰)仍有较大差异.为进一步查清地下水中是否存在局部的反硝化作用,选取中层地下水 δ¹⁵N-NO₃⁻和 δ¹⁸O-NO₃⁻值较高的 4 个样品进行分析,如图 9(c,d)所示,δ¹⁵N-NO₃⁻和 δ¹⁸O-NO₃⁻分馏系数为-0.11 和 2.45,仍不足以证明发生反硝化作用.另外,中层地下水 DO 浓度均值为 2.28mg/L,属于氧化环境,不利于反硝化作用发生.因此地下水发生反硝化作用的可能性较小.



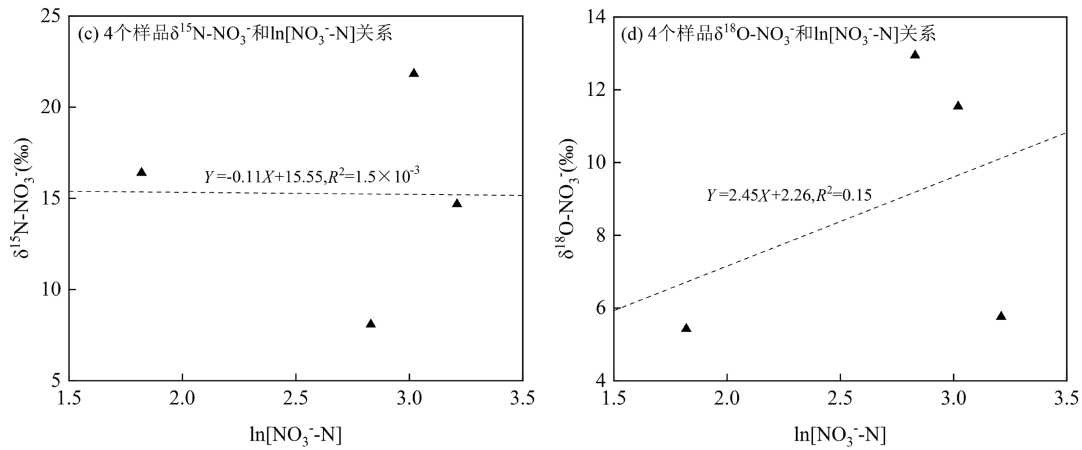


图 9 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 、 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值与 $\ln[\text{NO}_3^--\text{N}]$ 关系
Fig.9 Diagrams of $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$, $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ values and $\ln[\text{NO}_3^--\text{N}]$

3.2 硝酸盐来源识别

水体中 Cl^- 基本不受环境中生物化学过程影响, 人类活动产生的污染物如污水粪肥等会导致地下水中 NO_3^--N 和 Cl^- 浓度增加^[49], 因此 NO_3^--N 和 Cl^- 可用于识别水体硝酸盐污染来源^[50]. 由图 10(a) 可知, 大部分水样落在化学肥料、土壤氮以及污水粪肥区域, 说明化学肥料、土壤氮以及污水粪肥可能是地下水主要的硝酸盐来源, 这与当地以农业用地为主的情况相吻合.

为进一步查清地下水硝酸盐来源和贡献, 利用 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 特征值对地下水硝酸盐来源进行定性识别. Kendall^[51] 总结了大气降水、硝态氮肥、铵态氮肥、土壤氮和污水粪肥等不同来源硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值的分布区间, 我国学者结合国内实际情况对 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 的特征范围进行修正, 使之更适合我国硝酸盐污染溯源

研究^[52]. 大气降水 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值分别为 $-15\text{‰}\sim 14\text{‰}$ 和 $60\text{‰}\sim 95\text{‰}$, 硝态氮肥为 $-5\text{‰}\sim 5\text{‰}$ 和 $17\text{‰}\sim 25\text{‰}$, 铵态氮肥为 $-10\text{‰}\sim -4\text{‰}$ 和 $-15\text{‰}\sim 35\text{‰}$, 土壤氮为 $2\text{‰}\sim 10\text{‰}$ 和 $-15\text{‰}\sim 35\text{‰}$, 污水粪肥为 $0\text{‰}\sim 25\text{‰}$ 和 $-15\text{‰}\sim 35\text{‰}$ ^[53-55]. 由研究区地下水 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值分布特征可知(图 10(b)), 地下水 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值落在了土壤氮、污水粪肥和含氮肥料的重叠区域, 说明 NO_3^--N 来源的多样性. 大气沉降和硝态氮肥区没有样本点, 其对地下水 NO_3^--N 贡献较小. 研究区土地利用类型多为农业用地, 化学肥料(如 NH_4NO_3 和 NH_4HCO_3 等)和人畜粪便是农作物的主要肥料^[56], 形成了地下水 NO_3^--N 的潜在来源. 另外, 由于研究区农业活动中使用大量氮肥, 导致土壤中残留的有机氮随灌溉水淋溶进入地下水中^[57], 不能忽视土壤氮对地下水 NO_3^--N 的影响.

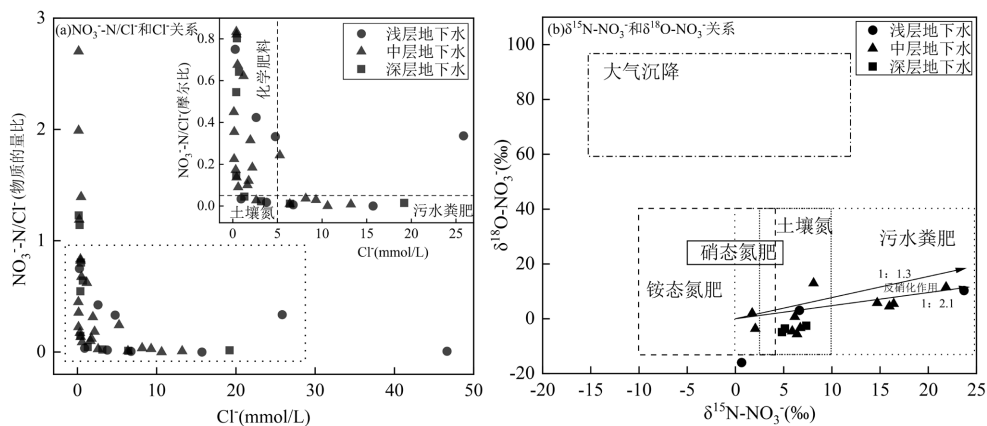


图 10 $\text{NO}_3^--\text{N}/\text{Cl}^-$ 和 Cl^- 关系、 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 关系
Fig.10 $\text{NO}_3^--\text{N}/\text{Cl}^-$ and Cl^- diagram, $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ diagram

3.3 污染来源贡献率计算

由前文分析可知,研究区地下水硝酸盐来源主要有污水粪肥、化学肥料和土壤氮等,地下水中基本不存在反硝化作用,因此,使用 MixSIAR 模型对硝酸盐源贡献率进行计算时可假定分馏因子 $C_{jk}=0$,各硝酸盐源 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 初始特征值和误差见表 1^[58-59].MixSIAR 计算结果如图 11 所示,浅层地下水中各硝酸盐源贡献率表现为污水粪肥(33.6%)>土壤氮(33.5%)>化学肥料(21.5%)>大气降水(11.5%),中层地下水为污水粪肥(43.3%)>土壤氮(34.4%)>化学肥料(18.1%)>大气降水(4.1%),深层地下水为土壤氮(54.4%)>化学肥料(25.1%)>污水粪肥(18.5%)>大气降水(2%).

表 1 各硝酸盐源 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 初始值(‰)
Table 1 Original values of $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ of nitrate sources(‰)

硝酸盐源	$\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$		$\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$	
	平均值	标准差	平均值	标准差
大气降水	-4.62	2.73	43.65	16.33
化学肥料	3.1	2.0	9	6.8
污水粪肥	15.7	6.3	3.5	2.3
土壤氮	6.2	2.2	-0.1	4.4

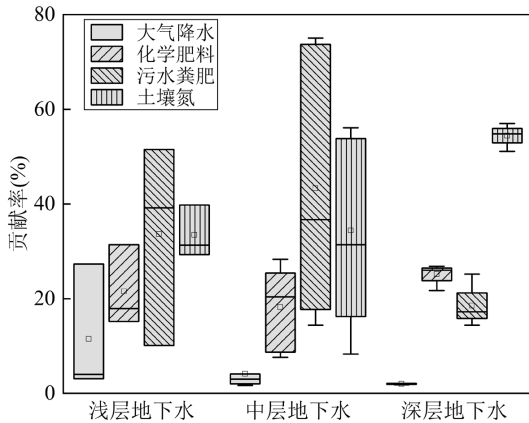


图 11 各硝酸盐源贡献率

Fig.11 Contribution rate of nitrate sources

综上所述,研究区内土地利用类型主要为耕地和建设用地,随着农业发展和城镇建设,化肥使用量的增大以及生活污水的不合理排放都会增加地下水中氮素^[60].浅层和中层地下水主要的污染源是污水粪肥和土壤氮,研究区居民区成片分布,随意排放的生活污水和生活垃圾在大气降水作用下渗入土

壤以及地下水;此外,研究区还分散许多养殖场,畜禽粪便的堆积也会导致地下水硝酸盐污染^[24].以农业耕地和建设用地为主的银川平原^[35]、黄河流域金湖灌区^[61]和张家口市宣化区^[60],浅层地下水硝酸盐主要来源均为污水粪肥和土壤氮,与本研究浅中层地下水硝酸盐来源相似.深层地下水硝酸盐主要来源于土壤氮和化学肥料,长期的农业活动使土壤积累了过量施用的肥料,大量未被充分利用的氮肥随降水和灌溉水淋溶进入地下水造成氮污染^[62],使得土壤氮对地下水硝酸盐的贡献率较高,与以往研究中径流区地下水硝酸盐污染一致^[63].

3.4 不确定性分析

本研究中各硝酸盐来源的贡献率之和应等于 1,但贝叶斯模型作为一种随机统计变量模型,每个来源贡献率为一定范围内的概率分布,称为贡献率的不确定性^[64].不确定性指数 UI_{90} 位于 5%~95%的累积概率快速增长段,由累计贡献比率减去最小值并除以 90 所得,以表征不确定性强度^[65], UI_{90} 值越小表明来源贡献越稳定,值越大则表明来源贡献不确定性越强.本研究通过计算 UI_{90} 来衡量地下水硝酸盐源分配的不确定性.

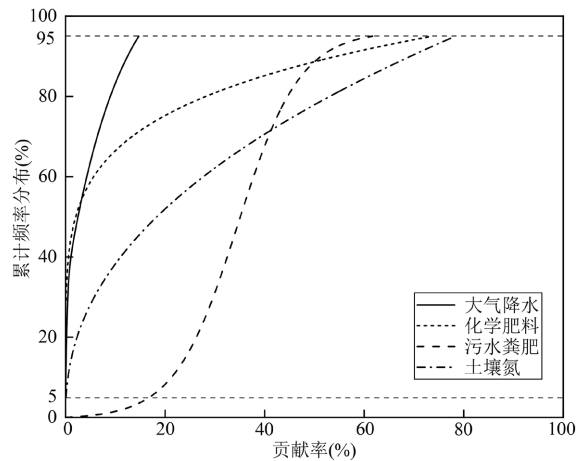


图 12 各硝酸盐源贡献的累积概率分布

Fig.12 Cumulative probability distribution of nitrate source contributions

研究区各层地下水不同硝酸盐来源不确定性分析结果如图 12 所示.总体上看,大气降水 UI_{90} 值最低(0.164),化学肥料和土壤氮 UI_{90} 值较高(0.819 和 0.869),污水粪肥处于中间水平(0.499).这说明大气降水的贡献率最为稳定,而化学肥料和土壤氮的贡

献率表现出较大的不确定性.研究区内土地利用类型在短时间是恒定的,但农田轮作和种植模式的切换将导致土壤肥力状况的变化,这可能是化学肥料和土壤氮贡献率具有高度不确定性的原因^[66].另外,同一区域内不同硝酸盐来源及其同位素组成存在较大的时空变化,水体中氮循环过程(如硝化、反硝化等)会导致硝酸盐同位素的分馏,样品的采集频率也与识别结果密切相关,这些都可能成为影响硝酸盐来源不确定性的潜在因素^[67].

4 结论

4.1 地表水、浅层、中层和深层地下水 TDS 平均值分别为 389.00mg/L、1371.80mg/L、585.75mg/L 和 497.10mg/L.主要的水化学类型分别为地表水 $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ (80%)、浅层 Cl-Na (40%)、中层 $\text{HCO}_3\text{-Na}$ (42.3%)和 $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ (38.5%)及深层 $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ (40%)和 $\text{HCO}_3\text{-Mg}$ (40%).

4.2 地下水氮素以 $\text{NO}_3\text{-N}$ 为主,浅层、中层和深层地下水中 $\text{NO}_3\text{-N}$ 平均浓度分别为 79.31mg/L、21.21mg/L 和 13.07mg/L,超标率为 50%、38.46%和 33.33%, Cl^- 、DO 和 ORP 与 $\text{NO}_3\text{-N}$ 呈现正相关关系,是影响 $\text{NO}_3\text{-N}$ 分布的主要指标.

4.3 通过 $\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$ 、 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ 的分析可知,硝化作用主导研究区内地下水的氮转化过程,基本不存在纯在反硝化作用.

4.4 研究区地下水 $\text{NO}_3\text{-N}$ 来源具有多样性,主要有污水粪肥、土壤氮和含氮肥料,大气降水的贡献率较低.浅层地下水各硝酸盐源贡献率占比为污水粪肥(33.6%)>土壤氮(33.5%)>化学肥料(21.5%)>大气降水(11.5%);中层为污水粪肥(43.3%)>土壤氮(34.4%)>化学肥料(18.1%)>大气降水(4.1%);深层为土壤氮(54.4%)>化学肥料(25.1%)>污水粪肥(18.5%)>大气降水(2%).不确定性分析显示大气降水的贡献率最为稳定,化学肥料和土壤氮的贡献率表现出较大的不确定性.

参考文献:

- [1] Abascal E, Gomez-Coma L, Ortiz I, et al. Global diagnosis of nitrate pollution in groundwater and review of removal technologies [J]. *Science of the Total Environment*, 2022,810:152233.
- [2] Islam K I. Predicting areal extent of groundwater contamination through geostatistical methods exploration in a data-limited rural basin [J]. *Groundwater for Sustainable Development*, 2023,23:101043.
- [3] Ascott M, Gooddy D, Marchant B, et al. Regional scale evaluation of nitrate fluctuations in groundwater using cluster analysis and standardised hydrometeorological indices [J]. *Journal of Hydrology*, 2024,634:131052.
- [4] Karunanidhi D, Aravinthasamy P, Roy P, et al. Nitrate contamination in groundwater and its evaluation of non-carcinogenic health hazards from Arjunanadi River basin, south India [J]. *Groundwater for Sustainable Development*, 2024,25:101153.
- [5] Rotiroti M, Sacchi E, Caschetto M, et al. Groundwater and surface water nitrate pollution in an intensively irrigated system: Sources, dynamics and adaptation to climate change [J]. *Journal of Hydrology*, 2023,623:129868.
- [6] Zhai Y, Lei Y, Wu J, et al. Does the groundwater nitrate pollution in China pose a risk to human health? A critical review of published data [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017,24(4):3640-3653.
- [7] 范祖金,魏 兴,周育琳,等.典型山地农业区浅层地下水硝酸盐来源及转化过程解析 [J]. *环境科学研究*, 2023,36(10):1946-1956. Fan Z J, Wei X, Zhou Y L, et al. Analysis of nitrate sources and transformation processes in shallow groundwater in typical mountainous agricultural area [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2023,36(10):1946-1956.
- [8] 裴东艳,谢 磊,徐 斌,等.基于氮氧同位素技术的黄河上游清水河硝酸盐来源解析 [J]. *中国环境科学*, 2022,42(9):4115-4121. Zhao W N, Pei D Y, Xie L, Xu B, et al. Analysis of nitrate sources in the Qingshui River of the Yellow River with nitrogen and oxygen isotope technique [J]. *China Environmental Science*, 2022,42(9):4115-4121.
- [9] Covatti G, Grischek T. Sources and behavior of ammonium during riverbank filtration [J]. *Water Research*, 2021,191:116788.
- [10] Chen A Q, D Y, Wang Z C, et al. Source identification of nitrate in groundwater of an agro-pastoral ecotone in a semi-arid zone, northern China: Coupled evidences from MixSIAR model and DOM fluorescence [J]. *Applied Geochemistry*, 2024,175:106197.
- [11] Wang D, Wu J, Li P, et al. Seasonal nitrate variations, risks, and sources in groundwater under different land use types in a thousand-year-cultivated region, northwestern China [J]. *Environmental Research*, 2024,251:118699.
- [12] Qiu H L, Gui H R, Xu H F, et al. Quantifying nitrate pollution sources of shallow groundwater and related health risks based on deterministic and Monte Carlo models: A study in Huaibei mining area, Huaibei coalfield, China [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2023, 249:114434.
- [13] Ding K, Zhang Y, Zhang H, et al. Tracing nitrate origins and transformation processes in groundwater of the Hohhot Basin's Piedmont strong runoff zone through dual isotopes and hydro-chemical analysis [J]. *Science of The Total Environment*, 2024,919:170799.
- [14] 袁宏颖,杨树青,张万锋,等.河套灌区浅层地下水 $\text{NO}_3\text{-N}$ 时空变化及驱动因素 [J]. *环境科学*, 2022,43(4):1898-1907. Yuan H Y, Yang S Q, Zhang W F, et al. Temporal and spatial variation characteristics and driving factors of nitrogen of shallow groundwater in hetao irrigation district [J]. *Environmental Science*, 2022,43(4):1898-1907.
- [15] Li J, Zhu D, 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.
- [16] 崔静思,刘树锋,高延康,等.土地利用变化下湛江市地下水硝酸盐含量评估 [J]. 环境化学, 2022,41(7):2264-2275.
Cui J S, Liu S F, Gao Y K, et al. Assessment of groundwater nitrate content under land use changes in Zhanjiang City [J]. Environmental Chemistry, 2022,41(7):2264-2275.
- [17] 毛巍,梁志伟,李伟,等.利用氮、氧稳定同位素识别水体硝酸盐污染源研究进展 [J]. 应用生态学报, 2013,24(4):1146-1152.
Mao W, Liang Z W, Li W, et al. Research advances in identifying nitrate pollution sources of water environment by using nitrogen and oxygen stable isotopes [J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2013, 24(4):1146-1152.
- [18] Xuan Y X, Liu G L, Zhang Y Z, et al. Factor affecting nitrate in a mixed land-use watershed of southern China based on dual nitrate isotopes, sources or transformations? [J]. Journal of Hydrology, 2022, 604:127220.
- [19] Li L X, Li P Y, Tian Y, et al. Nitrate sources and transformation in surface water and groundwater in Huazhou District, Shaanxi, China: Integrated research using hydrochemistry, isotopes and MixSIAR model [J]. Environmental Research, 2024,263:120052.
- [20] Xin H, Jin M G, Ma B, et al. Identifying nitrate sources and transformation in groundwater in a large subtropical basin under a framework of groundwater flow systems [J]. Journal of Hydrology, 2022,610:127943.
- [21] 杨晓宇,孙晖,王岩,等.典型引调水受水流域氮时空分布特征及硝酸盐来源解析—以汾河水库上游流域为例 [J]. 中国环境科学, 2024,44(7):3823-3831.
Yang X Y, Sun H, Wang Y, et al. Characterization of spatial and temporal distribution of nitrogen and source analysis of nitrate in a typical water diversion receiving basin: A case study on upper reaches of Fenhe Reservoir [J]. China Environmental Science, 2024,44(7): 3823-3831.
- [22] Zhang H, Kang X, Wang X, et al. Quantitative identification of nitrate sources in the surface runoff of three dominant forest types in subtropical China based on Bayesian model [J]. Science of the Total Environment, 2020,703:135074.
- [23] Lin C, Du R, Guo F. Implication of self-organizing map, stable isotopes combined with MixSIAR model for accurate nitrogen control in a well-protected reservoir [J]. Environmental Research, 2024,248: 118335.
- [24] 田金伟.大同盆地供水水源地地下水水质评价与污染成因分析 [J]. 华北国土资源, 2014,(4):99-100.
Tian J W. Groundwater quality evaluation and pollution cause analysis of water supply source in Datong Basin [J]. HuaBei Natural Resources, 2014,(4):99-100.
- [25] 邵政,葛勤,米振华,等.大同盆地地下水中轴的成因机制及其健康风险评价 [J]. 有色金属(冶炼部分), 2024,(4):74-86.
Shao Z, Ge Q, Mi Z H, et al. Genetic mechanism and health risk assessment of uranium in groundwater of Datong Basin [J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2024,(4):74-86.
- [26] 王雨婷,李俊霞,薛肖斌,等.华北平原与大同盆地原生高碘地下水赋存主控因素的异同 [J]. 地球科学, 2021,46(1):308-320.
Wang Y T, Li J X, Xue X B, et al. The similarities and differences of main controlling factors of primary high iodine groundwater in North China Plain and Datong Basin [J]. Earth Science, 2021,46(1):308-320.
- [27] 苏春利,王焰新.大同盆地孔隙地下水化学场的分带规律性研究 [J]. 水文地质工程地质, 2008,(1):83-89.
Su C L, Wang Y X. Study on zoning regularity of pore groundwater chemical field in Datong Basin [J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2008,(1):83-89.
- [28] 葛勤,张瀚月,米振华,等.大同盆地西南区地下水重金属来源解析及健康风险评价 [J]. 环境科学, 2025,46(1),doi:10.13227/j.hjck. 202312259.
Ge Q, Zhang H Y, Mi Z H, et al. Analysis of heavy metal sources and health risk assessment in groundwater in the southwestern region of Datong Basin [J]. Environmental Science, 2025,46(1),doi:10.13227/ j.hjck.202312259.
- [29] 王俊,亢晓琪,吴亚丽,等.降水驱动下大港河硝酸盐迁移转化过程及来源解析 [J]. 中国环境科学, 2024,44(1):288-299.
Wang J, Kang X Q, Wu Y L, et al. Identification of nitrate sources and transformations during precipitation processes in Dagang River basin [J]. China Environmental Science, 2024,44(1):288-299.
- [30] 肖春艳,孙艺萌,赵同谦,等.丹江口水库浙川库区大气硝酸盐干沉降特征及源解析 [J]. 中国环境科学, 2024,44(3):1515-1525.
Xiao C Y, Sun Y M, Zhao T Q, et al. Atmospheric nitrate-nitrogen dry deposition characteristics and source analysis in the Xichuan reservoir area of Danjiangkou Reservoir [J]. China Environmental Science, 2024,44(3):1515-1525.
- [31] 张广禄,刘海燕,郭华明,等.华北平原典型山前冲洪积扇高硝态氮地下水分布特征及健康风险评价 [J]. 地学前缘, 2023,30(4):485-503.
Zang G L, Liu H Y, Guo H M, et al. Occurrences and health risks of high-nitrate groundwater in typical piedmont areas of the North China Plain [J]. Earth Science Frontiers, 2023,30(4):485-503.
- [32] Ding J, Jiang Y, Liu Q, et al. Influences of the land use pattern on water quality in low-order streams of the Dongjiang River basin, China: A multi-scale analysis [J]. Science of the Total Environment, 2016,551:205-216.
- [33] Li S, Jiang H, Xu Z, et al. Backgrounds as a potentially important component of riverine nitrate loads [J]. Science of the Total Environment, 2022,838:155999.
- [34] 张海林,王重,林广奇,等.济南趵突泉泉域岩溶水硝酸盐污染特征及其来源识别 [J]. 中国岩溶, 2022,41(6):998-1006.
Zhang H L, Wang Z, Lin G Q et al. Nitrate pollution characteristics and identification of nitrate sources in Baotu Spring area of Jinan [J]. Carsologica Sinica, 2022,41(6):998-1006.
- [35] Feng B, Zhong Y, He J, et al. Nitrogen sources and conversion processes in shallow groundwater around a plain lake (Northwest China): Evidenced by multiple isotopes and water chemistry [J]. Chemosphere, 2023,337:139322.
- [36] Chen J, Qian H, Wu H. Nitrogen contamination in groundwater in an agricultural region along the New Silk Road, northwest China: distribution and factors controlling its fate [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2017,24(15):13154-13167.
- [37] Xue D M, Botte J, De Bates 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.
- [38] Kendall C, Elliott E M, Wankel S D. Tracing anthropogenic inputs of nitrogen to ecosystems [J]. Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science, 2007:375-449.
- [39] Chen X, Zheng L, Zhu M, et al. Quantitative identification of nitrate and sulfate sources of a multiple land-use area impacted by mine drainage [J]. Journal of Environmental Management, 2023,325: 116551.
- [40] 李林霞,李艳利,杨梓睿,等.沁河上游硝酸盐的定量源解析及其季节性差异 [J]. 环境科学研究, 2021,34(11):2636-2644.
Li L X, Li Y L, Yang Z R, et al. Quantitative analysis and seasonal

- differences of nitrate sources in upper reaches of Qin River [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2021,34(11):2636–2644.
- [41] Zaman M, Di H, Cameron K, et al. Gross nitrogen mineralization and nitrification rates and their relationships to enzyme activities and the soil microbial biomass in soils treated with dairy shed effluent and ammonium fertilizer at different water potentials [J]. *Biology and Fertility of Soils*, 1999,29:178–186.
- [42] Yue FJ, Li SL, Waldron S, et al. Rainfall and conduit drainage combine to accelerate nitrate loss from a karst agroecosystem: Insights from stable isotope tracing and high-frequency nitrate sensing [J]. *Water Research*, 2020,186:116388.
- [43] Murgulet D, Tick G R. Understanding the sources and fate of nitrate in a highly developed aquifer system [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2013,155:69–81.
- [44] Torres-Martínez J A, Mora A, Mählknecht J, et al. Estimation of nitrate pollution sources and transformations in groundwater of an intensive livestock-agricultural area (Comarca Lagunera), combining major ions, stable isotopes and MixSIAR model [J]. *Environmental Pollution*, 2021,269:115445.
- [45] Lin J, Bohlke J K, Huang S, et al. Seasonality of nitrate sources and isotopic composition in the Upper Illinois River [J]. *Journal of Hydrology*, 2019,568:849–861.
- [46] Mariotti A, Germon J, Hubert P, et al. Experimental determination of nitrogen kinetic isotope fractionation: some principles; illustration for the denitrification and nitrification processes [J]. *Plant and Soil*, 1981,62:413–430.
- [47] Saka D, Adu-Gyamfi J, Skrzypek G, et al. Disentangling nitrate pollution sources and apportionment in a tropical agricultural ecosystem using a multi-stable isotope model [J]. *Environmental Pollution*, 2023,328:121589.
- [48] Aravena R, Robertson W D. Use of multiple isotope tracers to evaluate denitrification in ground water: Study of nitrate from a large - flux septic system plume [J]. *Groundwater*, 1998,36(6):975–982.
- [49] Jiang H, Liu W, Li Y, et al. Multiple isotopes reveal a hydrology dominated control on the nitrogen cycling in the Nujiang River Basin, the last undammed large river basin on the Tibetan Plateau [J]. *Environmental Science & Technology*, 2022,56(7):4610–4619.
- [50] Biddau R, Dore E, Da Pelo S, et al. Geochemistry, stable isotopes and statistic tools to estimate threshold and source of nitrate in groundwater (Sardinia, Italy) [J]. *Water Research*, 2023,232:119663.
- [51] Kendall C. Tracing nitrogen sources and cycling in catchments [M]// Elsevier, *Isotope tracers in catchment hydrology*, 1998:519–576.
- [52] 王诗绘, 马玉坤, 沈珍瑶. 氮氧稳定同位素技术用于水体中硝酸盐污染来源解析方面的研究进展 [J]. *北京师范大学学报(自然科学版)*, 2021,57(1):36–42.
- Wang S H, Ma Y K, Shen Z Y. Identification of nitrate source in receiving water with dual isotopes($\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$) [J]. *Journal of Beijing Normal University (Natural Science)*, 2021,57(1):36–42.
- [53] Hu M, Liu Y, Zhang Y, et al. Coupling stable isotopes and water chemistry to assess the role of hydrological and biogeochemical processes on riverine nitrogen sources [J]. *Water Research*, 2019, 150:418–430.
- [54] Wang Y, Tang Y, Xu Y, et al. Isotopic dynamics of precipitation and its regional and local drivers in a plateau inland lake basin, Southwest China [J]. *Science of the Total Environment*, 2021,763:143043.
- [55] Jani J, Toor G S. Composition, sources, and bioavailability of nitrogen in a longitudinal gradient from freshwater to estuarine waters [J]. *Water Research*, 2018,137:344–354.
- [56] Zhang H, Xu Y, Cheng S, et al. Application of the dual-isotope approach and Bayesian isotope mixing model to identify nitrate in groundwater of a multiple land-use area in Chengdu Plain, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2020,717:137134.
- [57] 张 妍, 张秋英, 李发东, 等. 基于稳定同位素和贝叶斯模型的引黄灌区地下水硝酸盐污染源解析 [J]. *中国生态农业学报(中英文)*, 2019, 27(3):484–493.
- Zhang Y, Zhang Q Y, Li F D, et al. Source identification of nitrate contamination of groundwater in Yellow River Irrigation Districts using stable isotopes and Bayesian model [J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2019,27(3):484–493.
- [58] Zhang Y, Shi P, LI F, et al. Quantification of nitrate sources and fates in rivers in an irrigated agricultural area using environmental isotopes and a Bayesian isotope mixing model [J]. *Chemosphere*, 2018,208: 493–501.
- [59] Xing M, Liu W G. Using dual isotopes to identify sources and transformations of nitrogen in water catchments with different land uses, Loess Plateau of China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016,23:388–401.
- [60] 傅雪梅, 孙源媛, 苏 婧, 等. 基于水化学和氮氧双同位素的地下水硝酸盐源解析 [J]. *中国环境科学*, 2019,39(9):3951–3958.
- Fu X M, Sun Y Y, Su J, et al. Source of nitrate in groundwater based on hydrochemical and dual stable isotopes [J]. *China Environmental Science*, 2019,39(9):3951–3958.
- [61] Wang D, Wu J, Li P, et al. Seasonal nitrate variations, risks, and sources in groundwater under different land use types in a thousand-year-cultivated region, northwestern China [J]. *Environmental Research*, 2024,251:118699.
- [62] 闵金恒, 陈安强, 李 林, 等. 不同气候类型高原湖区浅层地下水中氮素来源及其贡献的差异 [J]. *环境科学*, 2024,45(10):5790–5799.
- Min J H, Chen A Q, Li L, et al. Differences in nitrogen sources and contributions in shallow groundwater in plateau lake area with different climate types [J]. *Environmental Science*, 2024,45(10):5790–5799.
- [63] Huang X, Jin M, Ma B, et al. Identifying nitrate sources and transformation in groundwater in a large subtropical basin under a framework of groundwater flow systems [J]. *Journal of Hydrology*, 2022,610:127943.
- [64] 崔玉环, 王 杰, 郝 洸, 等. 长江中下游平原升金湖流域硝酸盐来源解析及其不确定性 [J]. *湖泊科学*, 2021,33(2):474–482.
- Cui Y H, Wang J, Hao S, et al. The contribution rates of nitrate sources and their uncertainties in Shengjin Lake Basin, middle and lower reaches of the Yangtze River Plain [J]. *Lake Sciences*, 2021,33(2):474–482.
- [65] Ji X L, Shu L L, Chen W L, et al. Nitrate pollution source apportionment, uncertainty and sensitivity analysis across a rural-urban river network based on $\delta^{15}\text{N}/\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ isotopes and SIAR modeling [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022,438:129480.
- [66] Ji X L, Xie R T, Hao Y, et al. 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.
- [67] Zhang M, Zhi Y Y, Shi J C, et al. Apportionment and uncertainty analysis of nitrate sources based on the dual isotope approach and a Bayesian isotope mixing model at the watershed scale [J]. *Science of the Total Environment*, 2018,639:1175–1187.

作者简介: 葛 勤(1990-),女,安徽亳州人,讲师,博士,主要研究方向为水文地球化学及地下水污染修复.发表论文 25 篇.geqin_90827@ecut.edu.cn.