中国生态农业学报(中英文)
Chinese Journal of Eco-Agriculture
中文核心期刊
中国科技核心期刊
中国精品科技期刊
百种中国杰出学术期刊
中国科学引文数据库源刊

典型岩溶地下河系统不同水体中硝酸盐时空分布规律 及其影响因素分析

申春华, 韩志伟, 郭永丽, 张水, 涂汉, 郭芳

引用本文:
申春华, 韩志伟, 郭永丽, 等. 典型岩溶地下河系统不同水体中硝酸盐时空分布规律 及其影响因素分析[J]. 中国生态农业学报(中英文), 2019, 27(8): 1255–1264.

在线阅读 View online: https://doi.org/10.13930/j.cnki.cjea.180970

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

府河–白洋淀硝酸盐来源判定及迁移转化规律

Sources, migration and transformation of nitrate in Fuhe River and Baiyangdian Lake, China

中国生态农业学报. 2017, 25(8): 1236–1244 https://doi.org/10.13930/j.cnki.cjea.161187

华北农区浅层地下水硝酸盐分布特征及其空间差异性

Spatial distribution characteristics of nitrate in shallow groundwater of the agricultural area of the North China Plain

中国生态农业学报. 2018, 26(10): 1476–1482 https://doi.org/10.13930/j.cnki.cjea.180639

再生水灌溉区农田包气带及地下水中硝酸盐分布特征及来源研究

Distribution characteristics and sources of nitrate in the unsaturated zone and groundwater of farmlands in an area irrigated with reclaimed water

中国生态农业学报(中英文). 2019, 27(11): 1725–1731 https://doi.org/10.13930/j.cnki.cjea.190578

土壤氮气排放研究进展

Advance in soil dinitrogen emission

中国生态农业学报. 2018, 26(2): 182–189 https://doi.org/10.13930/j.cnki.cjea.171070

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

Source identification of nitrate contamination of groundwater in Yellow River Irrigation Districts using stable isotopes and Bayesian model

中国生态农业学报(中英文). 2019, 27(3): 484–493 https://doi.org/10.13930/j.cnki.cjea.180887

中国生态农业学报(中英文) 2019 年 8 月 第 27 卷 第 8 期
Chinese Journal of Eco-Agriculture, Aug. 2019, 27(8): 1255−1264

DOI: 10.13930/j.cnki.cjea.180970

申春华, 韩志伟, 郭永丽, 张水, 涂汉, 郭芳. 典型岩溶地下河系统不同水体中硝酸盐时空分布规律及其影响因素分析[J]. 中国生态农业学报(中英文), 2019, 27(8): 1255−1264

SHEN C H, HAN Z W, GUO Y L, ZHANG S, TU H, GUO F. Temporal and spatial distribution characteristics and factors influencing nitrate level in waters of a typical karst underground river system[J]. Chinese Journal of Eco-Agriculture, 2019, 27(8): 1255−1264

典型岩溶地下河系统不同水体中硝酸盐时空分布规律及其影响因素分析*

申春华[1], 韩志伟[1**], 郭永丽[2,3], 张 水[1], 涂 汉[1], 郭 芳[2,3]

(1. 贵州大学资源与环境工程学院 贵阳 550025; 2. 中国地质科学院岩溶地质研究所 桂林 541004; 3. 国土资源部/广西壮族自治区岩溶动力学重点实验室 桂林 541004)

摘 要: 岩溶地下河在西南地区分布极广, 作为当地重要的生活和生产水源, 近年来遭受了不同程度的污染, 其中硝酸盐污染是岩溶地下河面临的最突出最普遍的问题之一。且由于岩溶地区含水层的高度非均质性, 使得硝酸盐的分布及其形成规律很难通过模拟手段揭示。本文选取广西柳州市大良镇官村的典型岩溶地下河系统作为研究对象, 分别于丰水期和枯水期系统采集不同水体样品。通过水化学及氢氧同位素示踪和统计分析等方法, 分析硝酸盐浓度及稳定同位素的变化特征。结果表明, 该岩溶地下河系统中, 丰水期和枯水期硝酸盐浓度变化趋势一致, 上湖洞到下湖洞段硝酸盐浓度逐渐升高, 下湖洞到地下河出口硝酸盐浓度呈降低趋势; 水体明显受到人为活动的影响, 水体中的硝酸盐主要来自农业源和生活源, 农业源的输入对水体中硝酸盐浓度的影响较强; 由于不同季节地下河系统硝酸盐来源的差异及补给水的不同, 使地下河系统不同水体的氢氧同位素特征和硝酸盐浓度分布呈现明显的季节性差异, 丰水期水体中硝酸盐平均浓度大于枯水期硝酸盐平均浓度; 受外源硝酸盐输入、不同补给水的混合作用及还原作用的影响, 岩溶地下河系统中不同水体的硝酸盐浓度分布亦呈现明显的空间差异性。本研究通过示踪的方法分析了硝酸盐在岩溶地下河系统中的时空分布规律及其影响因素, 对岩溶地区面源污染防治策略的形成具有重要意义。

关键词: 岩溶地下河系统; 硝酸盐; 分布特征; 氢氧同位素; 运移过程

中图分类号: X523

文章编号: 2096-6237(2019)08-1255-10 **开放科学码(资源服务)标识码(OSID):**

Temporal and spatial distribution characteristics and factors influencing nitrate level in waters of a typical karst underground river system*

SHEN Chunhua[1], HAN Zhiwei[1**], GUO Yongli[2,3], ZHANG Shui[1], TU Han[1], GUO Fang[2,3]

(1. College of Resources and Environmental Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 2. Institute of Karst Geology, Chinese Academy of Geological Science, Guilin 541004, China; 3. Key Laboratory of Karst Dynamics, Ministry of Natural Resources & Guangxi Zhuang Autonomous Region, Guilin 541004, China)

* 国土资源部/广西壮族自治区岩溶动力学重点实验室开放课题(KDL201401)、国家自然科学基金青年科学基金项目(41501018)、贵州省科技厅联合资金项目(黔科合 LH 字[2014]7653)和贵州省国内一流学科建设项目(GNYL[2017]007)资助

** 通信作者: 韩志伟, 主要研究方向为流域水环境。E-mail: zwhan@gzu.edu.cn
申春华, 主要研究方向为岩溶水环境。E-mail: 793257167@qq.com

收稿日期: 2018-11-02 接受日期: 2019-03-26

* The study was supported by the Open Project of the Key Laboratory of Karst Dynamics Laboratory, Ministry of Land and Resources & Guangxi (KDL201401), the National Natural Science Foundation of China (41501018), the Natural Science Foundation of Guizhou Province (LH[2014]7653) and the First Class Disciplines Construction Project of Guizhou Province (GNYL[2017]007).

** Corresponding author, E-mail: zwhan@gzu.edu.cn

Received Nov. 2, 2018; accepted Mar. 26, 2019

Abstract: Karst underground rivers, which are widely distributed in karst areas in Southwest China, are important water resources. In recent years, with the continuous economic development, karst underground rivers have been rendered polluted to variable proportions. Nitrate pollution is a prominent and common problem in karst underground rivers. The high heterogeneity of karst aquifers makes it difficult to decipher the formation and distribution process of nitrate by simulation. The typical karst underground river system in Guancun Village, Daliang Town, Liuzhou City, Guangxi was selected as the study area. The land use was dominated by agriculture and the primary pollutant was nitrate. Multiple water samples were collected during the wet and dry seasons. The nitrate concentration and stable isotope variation characteristics were analyzed employing tracing and statistical methods. The results indicated that in the Guancun karst underground river system the trending of nitrate concentration during the wet and dry periods were consistent. The nitrate levels gradually increased from the Shanghu Cave to Xiahu Cave. On the contrary, the nitrate levels decreased from the Xiahu Cave to the underground river outlet. The waters of study area were obviously affected by human activities. The nitrates in the water primarily originated from agricultural and living sources. The input from the agricultural source had a profound influence on the nitrate concentration in the water. Due to the different sources of nitrate in the recharge water in different seasons, the distribution of nitrate concentration and stable water isotopes showed significant seasonal characteristics of the underground river system with the average nitrate concentration during wet season being greater than that during the dry season. As a result of the input of exogenous nitrate, mixing waters, and reduction processes, the distribution of nitrate concentration in karst underground river system also exhibit obvious spatial distribution characteristics. In this study, tracing method was employed to analyze the spatial and temporal distribution characteristics and the factors influencing nitrate levels in the karst underground river system. The conclusions arrived at would be significant in formulating non-point source pollution prevention strategies in karst areas.

Keywords: Karst underground river system; Nitrate; Distribution characteristics; Stable isotopes of hydrogen and oxygen; Transportation process

西南岩溶地区降水丰富，但是在岩溶发育地区，地表水很难汇水。因此，地下水成为该地区重要的水资源，据相关文献报道，地下水资源占该地区水资源的 60%以上[1]。岩溶地下水系统溶隙、裂隙发育，地表多漏斗，地下多溶洞伏流，地下水与地表水交换强烈，特殊的岩溶水文结构(三维二元结构)导致其生态环境的脆弱性和敏感性，在日益加剧的人为活动影响下，岩溶地下河的环境水文过程发生明显改变[2]。硝酸盐污染作为目前面临的最普遍的地下水环境问题之一，因其污染来源广泛(农业施肥、生活污水和含氮工业废水的渗漏、固体废弃物的淋滤下渗、污水的回灌、大气沉降等都会引起地下水中硝酸盐浓度上升)且不能通过煮沸、物理吸附、化学沉淀等方法去除，一直是国内外学者关注的焦点和研究的热点问题[3-5]。

地下河作为岩溶地区重要的饮用水资源，硝酸盐的输入直接威胁该地区的人体健康，尤其在农业地区，农业的快速发展及扩张性用地的加剧，导致地下水受到不同程度的污染。在农业利润最大化的驱动下，农用地施用的粪肥量也在迅速增加[6]，同时，生活垃圾及污水的直接排放使岩溶地下水通过岩溶漏斗、裂隙等通道迅速受到污染，其中硝酸盐污染问题非常突出，且对引用水源产生了严重威胁[7-8]。但由于岩溶地区含水层的复杂性，硝酸盐在地下水系统中的迁移过程尚不清楚，成为解决岩溶水污染问题的瓶颈。因此，在岩溶农村地区开展硝酸盐在岩溶系统中的分布及形成过程研究具有重要的现实意义。

广西融安县的官村岩溶地下河系统属于典型的喀斯特流域，土地利用以农业为主导，无工业生产，进入水循环系统中的污染物以硝酸盐为主。该地区地下水是当地主要的生活和农业用水，自 20 世纪 80 年代以来，官村岩溶地下河系统 NO_3^-浓度有明显增加趋势[9]。因此，选取官村岩溶地下河系统作为研究区，具有典型性和代表性。以往在该地区开展的相关研究主要聚焦在水环境生物地球化学特征及氮流失等问题，且该岩溶地下河系统氮输入和输出极不平衡[9-13]。在该研究区内开展不同水体硝酸盐时空分布及影响因素的研究是对以往研究的重要补充，本文以水化学和氢氧同位素作为硝酸盐的重要示踪手段，对硝酸盐的分布特征、主要来源、运移及转化过程进行分析，探讨影响研究区硝酸盐浓度时空分布的因素。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

官村岩溶地下河位于广西融安县大良镇以北(109°19′~109°23′E、24°52′~24°57′N)。研究区四季分明，雨量充沛，热量丰富，日照充足，一年四季大部分时期适宜种植农作物。官村岩溶地下河系统集雨

面积 30 km^2。洼地呈长条形，沿一背斜褶皱的轴部发育，地下河管道受背斜轴部二次纵张裂隙控制(图 1)，且为大气降水单一补给型地下河，天窗为裂隙状，中游的天窗还因下游排泄不畅，雨季溢流，表现出阴、暗相间，全长 7.5 km[14]。地下河沿南北方向发育，其中地下河以上湖洞-下湖洞-蒙洞-地下河出口的管道为主。由于岩溶发育，大气降水入渗条件良好，降雨以点状补给和面状补给进入地下河系统，点状补给主要是降水通过落水洞、天窗等地下河出露地表处直接补给地下河，面状补给则是降水通过土壤入渗或岩溶微裂隙进入地下河系统。官村岩溶地下河上方的洼地底部平坦，土地资源丰富，土地利用类型主要为农业用地和建筑用地，其中农业用地大部分为水田，还有少量旱地。主要种植的经

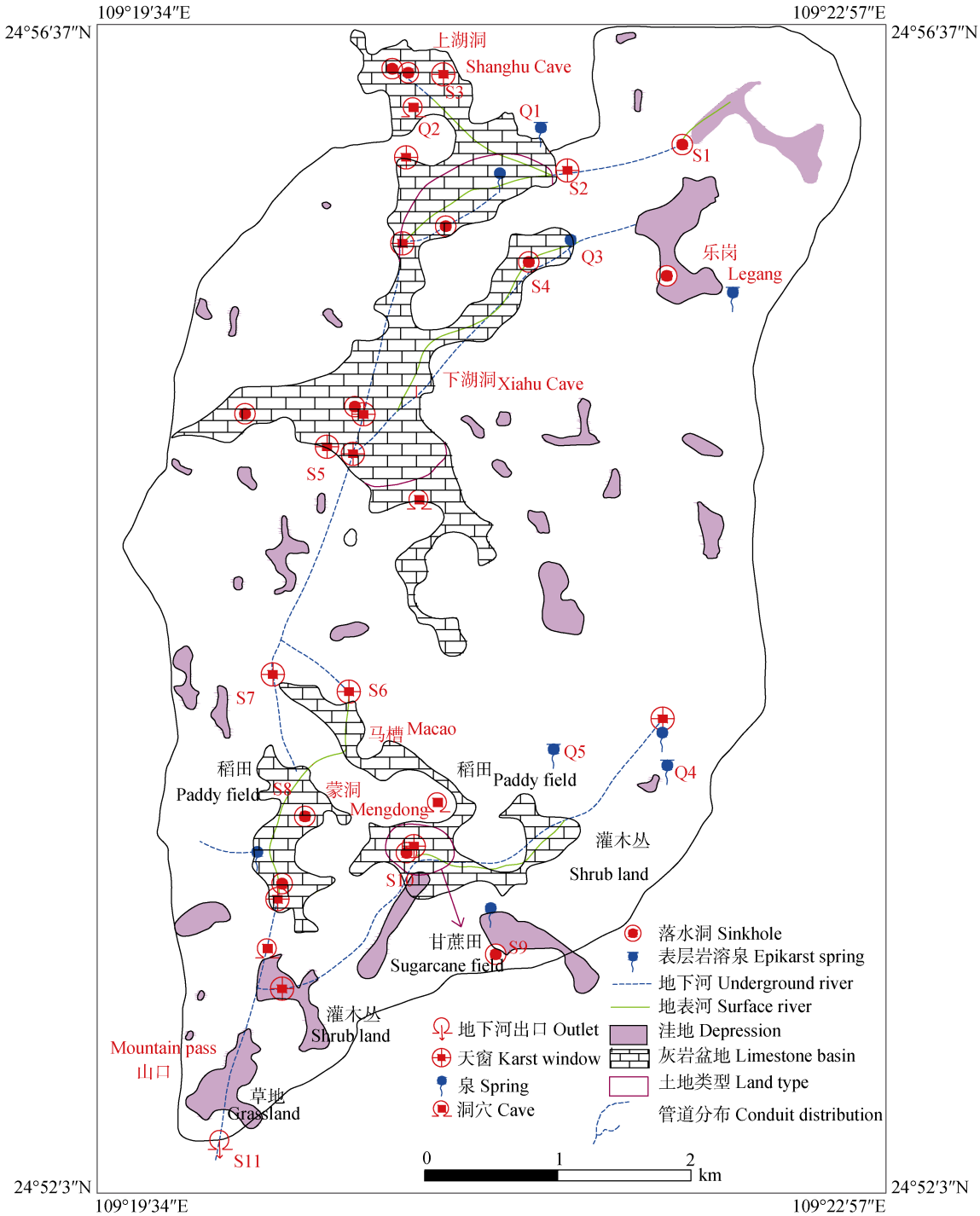

图 1　官村岩溶地下河系统及采样点分布图

Fig. 1　Location of Guancun karst underground river stream and sampling sites

Q1~Q5 为泉点样点，S1~S11 为地下河样点。Q1–Q5 are spring samples, S1–S11 are underground river samples.

济作物为水稻(*Oryza sativa*)、甘蔗(*Saccharum officinarum*)。小部分种植玉米(*Zea mays*)、红薯(*Ipomoea batatas*)、蔬菜等农作物。主要施用复合肥、尿素、钾肥(KCl), 据统计, 每年的 4—8 月为主要施肥时节, 每年水田共施复合肥 750~1 200 kg·hm^{-2}、尿素 300~450 kg·hm^{-2}和钾肥(KCl)225 kg·hm^{-2}[9]。

1.2 样品采集与分析

分别在丰水期(2015 年 8 月)和枯水期(2016 年 1 月)采集官村岩溶地下河系统中泉水样品 5 个(Q1~Q5), 地下河河水样品 11 个(S1~S11)。所采集的不同水体样品涵盖了岩溶地下河系统的补给、径流及排放 3 个区域。

使用便携式水质参数仪(Multi340i, Germany)测定水质易变参数。水样过滤后分装于 3 个 50 mL 离心管中, 分别用于氢氧同位素和阴阳离子测定, 阳离子样品需酸化(pH<2)后密封冷藏保存。阴阳离子样品在贵州大学化工及环境研究测试中心分别用 IC(ICS-1100, Dionex, USA)和 AAS(ICE3500, Thermo, USA)分析。$\delta^{18}O$ 和 δD 在中国地质科学院岩溶地质研究所岩溶动力学重点实验室用液态水稳定性同位素分析仪分析(LWIA-24-d, Los Gatos Research, USA)测定, $\delta^{18}O$ 和 δD 测试结果均以 VSMOW 标准给出。

1.3 对应分析法

对应分析法是一种多变量统计分析方法, 利用数学原理选择最大方差的前两大因子, 其分别代表了样品和变量。将这两种类型的因子载荷映射到平面图中, 通过平面图的相对位置和距离来揭示样品和变量之间的相对关系, 确定污染来源及潜在可能性[15-16]。通过对应分析法可清晰地反映研究区地下水变量之间的相关性, 分析不同水体中离子组分的可能来源。

1.4 质量平衡法

不同水体中 NO_3^-浓度的变化受外源输入、混合、氧化还原等因素的影响[17]。通过不同水体中的保守离子 Cl^-可以定量计算地表水和地下水之间的补给比例, 可分析不同水体中沿程的稀释/混合等过程, 而 NO_3^-在氧化条件下可随水体的运移进行同步迁移, 因此可分析 NO_3^-在不同水体间的运移过程。基于 Cl^-质量平衡, 通过比较实测 NO_3^-浓度和计算 NO_3^-浓度, 分析 NO_3^-浓度沿程变化的主要影响因子[18-19]。若测量浓度≈计算浓度, 混合作用是控制 NO_3^-浓度变化的主要原因; 若测量浓度<计算浓度, 除了混合作用, 同时受氧化还原的影响; 若测量浓度>计算浓度, 有大量的 NO_3^-排放到地下河中。用式(1)计算样点的 NO_3^-浓度:

$$NO_{3m}^-=NO_{3i}^-\times(Cl^-_m/Cl^-_i) \quad (1)$$

式中: NO_{3i}^-和 Cl^-_i 分别代表地下河第 i 个采样点的 NO_3^-和 Cl^-浓度, Cl^-_m 是第 i+1 个样点的 Cl^-浓度, NO_{3m}^-是计算的第 i+1 个样点的 NO_3^-浓度。

2 结果与分析

2.1 研究区地下河水体中离子间的相关性

离子相关性分析可以反映水体中离子间的相似性及来源的一致性和差异性, 相关性好的离子之间通常会有共同的物质来源或相同的化学反应过程[20]。通过 SPSS 软件计算的相关性分析结果显示(表 1), 研究区丰、枯水期离子之间相关性最好的为 Cl^-和 NO_3^-, 丰水期相关性系数为 0.84, 枯水期相关性系数为 0.97, 为显著相关, 两者极有可能有共同的来源; 且枯水期的水体中 Na^+分别与 NO_3^-、Cl^-具有中度正相关关系。HCO_3^-分别与 Ca^{2+}和 Mg^{2+}呈中度正相关, 根据研究区的地质背景和相关文献[9], 三者主要来源于碳酸盐岩的风化。其次, K^+与 HCO_3^-、Ca^{2+}和 Mg^{2+}之间负相关, 反映 K^+与这 3 种离子具有不同的来源。

2.2 人为活动对水体水化学的影响

2.2.1 NO_3^-和 Cl^-两种特征离子的相关性分析

由于 Cl^-具有化学和生物惰性, 是水体受污水影响和稀释作用的良好指标, 其在不同水体中的浓度只能通过混合、蒸发浓缩等物理过程来改变[21-22]。来源于化肥的 Cl^-通常会伴随 NO_3^-明显增加; 生活污水和粪肥在进入水循环之前, 处于相对还原的条件, 具有较高的 Cl^-和相对较低的 NO_3^-。因此, NO_3^-/Cl^-可以为硝酸盐的来源提供更多的信息[16]。官村岩溶地下河系统岩溶水大多数具有高 NO_3^-和相对较低的 Cl^-, 有少数点具有高 Cl^-和低 NO_3^-的特征(图 2), 说明研究区地下水具有农业输入和生活源输入等人为活动影响的特征, 由于 NO_3^-和 Cl^-有很好的相关性(表 1), 受两种污染来源影响的地下水在流动过程中混合作用较强, 农业源和生活源共同影响了岩溶地下河系统的水环境。

2.2.2 对应分析

对应分析所得载荷坐标(表 2)绘制图 3, *F*1 和 *F*2 代表的是变量因子载荷参数, 而 *G*1 和 *G*2 是水样样品的因子载荷参数。第 1 主轴因子 *F*1 是研究区水体污染分析中占主导地位的因子轴, 第 2 主轴因子 *F*2 对地下水污染的评估作用弱于 *F*1 轴。丰水期和枯水期变量 *F*1 轴绝对值最高都为 NO_3^-, 即 NO_3^-可以作为评价水质的主要指标。Na^+、Ca^{2+}、SO_4^{2-}、HCO_3^-都位于 *F*1 和 *F*2 轴中心且有较低的载荷, 因此不是官村地下河系统水污染的控制因素。

表 1　研究区地下河水体中丰水期和枯水期主量元素平均浓度的相关性

Table 1　Pearson correlation matrixes for average concentrations of main chemical compositions of underground river system in wet and dry seasons in the study area

		Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	Na^+	HCO_3^-	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
丰水期 Wet season	Ca^{2+}	1.00							
	Mg^{2+}	0.02	1.00						
	K^+	−0.81**	−0.38	1.00					
	Na^+	−0.19	0.43	−0.10	1.00				
	HCO_3^-	0.71**	0.69**	−0.85**	−0.15	1.00			
	Cl^-	−0.20	−0.10	0.11	0.38	−0.15			
	NO_3^-	−0.24	0.02	−0.13	0.66**	−0.09	0.84**	1.00	
	SO_4^{2-}	0.35	0.68**	−0.24	0.07	0.51	−0.53*	−0.59*	1.00
枯水期 Dry season	Ca^{2+}	1.00							
	Mg^{2+}	0.30	1.00						
	K^+	−0.16	−0.41	1.00					
	Na^+	−0.45	0.20	0.10	1.00				
	HCO_3^-	0.66**	0.63**	−0.34	0.37	1.00			
	Cl^-	0.31	0.01	0.51	0.77**	0.18			
	NO_3^-	0.29	0.01	0.41	0.75**	0.11	0.97**	1.00	
	SO_4^{2-}	−0.11	−0.06	−0.68**	0.01	−0.02	−0.57*	−0.52*	1.00

和*分别表示在 0.01 和 0.05 水平显著相关(双侧)。 and * indicate significant correlation at 0.01 and 0.05 levels (both sides), respectively.

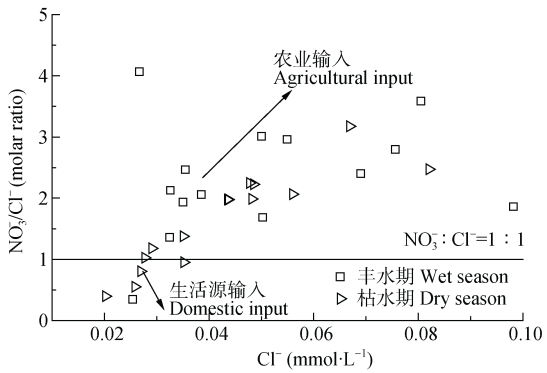

图 2　研究区地下河水体中 NO_3^-/Cl^-摩尔比率与 Cl^-浓度的关系

Fig. 2　Relationship between mole ratio of NO_3^-/Cl^- and concentration of Cl^- in underground river water of the study area

表 2　研究区地下河水体丰水期和枯水期变量因子载荷参数表

Table 2　Load parameters of factors of underground river water of underground river system in wet and dry seasons in the study area

变量 Variable	丰水期 Wet season		枯水期 Dry season	
	*F*1	*F*2	*F*1	*F*2
K^+	−0.440	−2.180	0.690	−0.118
Na^+	−0.002	0.529	0.247	0.031
Ca^{2+}	0.236	−0.152	0.259	−0.260
Mg^{2+}	−1.343	1.070	−0.839	1.029
HCO_3^-	0.031	0.054	−0.073	0.036
SO_4^{2-}	0.088	0.098	−0.163	−0.511
Cl^-	−0.970	−1.272	0.976	0.581
NO_3^-	−1.687	−1.563	2.055	1.486

根据统计，官村岩溶地下河系统农业化肥施用大量的钾肥和氮肥，而变量因子 Cl^-、NO_3^-、K^+是钾肥(KCl)、复合肥、尿素等氮肥或者钾肥中的主要离子，一般来说，NH_4^+离子难以在土壤中保存，其中一些被作物和土壤吸收，另一些通常经过硝化作用转化为硝酸根[23]，因子载荷对应平面图位于 *F*1 或 *F*2 相同方向的变量或近距离的变量可能具有相似的来源。Cl^-、NO_3^-、K^+在平面图中距离相近(图 3)，三者可能有相同的来源。与 NO_3^-相比，绝大多数样品的 Cl^-浓度较低(图 2)，说明生活源污染的输入对水体的影响较弱。因此可以推断，官村岩溶地下河系统中的 Cl^-、NO_3^-、K^+来源主要与农业活动有关。

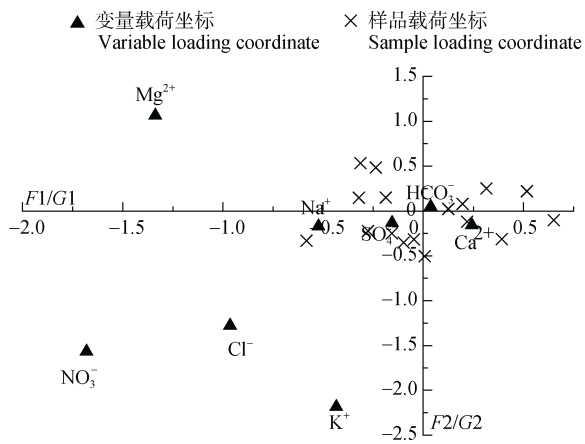

图 3　研究区地下河水体中丰水期变量对应分析平面图

Fig. 3　Correspondence analysis plane plot for water samples and parameters of underground river water during the wet season of the study area

3 讨论

3.1 岩溶地下河系统水体中硝酸盐时空变化分析

泉水采样点 Q2 的 NO_3^-浓度不受季节变化的影响，且为整个地下河系统内 NO_3^-浓度的最低值，结合现场考察情况，将 Q2 视为流域内硝酸盐浓度的背景值，则其余样点均不同程度地受到人为活动的影响；官村地下河流域丰、枯水期 NO_3^-浓度变化趋势基本一致，地下河上湖洞-下湖洞段 NO_3^-浓度逐渐升高；下湖洞-蒙洞-地下河出口段 NO_3^-浓度先降低后升高。在中下游 NO_3^-浓度达到最大值。地下河水样点 S5 和 S10 的 NO_3^-浓度为整个地下河系统最大值。根据野外现场勘察，S5 位于居民聚集地，且周边为农田，是生活用水和农业用水的取水点，而 S10 位于甘蔗地中间。两地点 NO_3^-浓度高于其他点的原因可能是由于受到农业活动和生活污水排放等人为活动的强烈影响(图 4)。

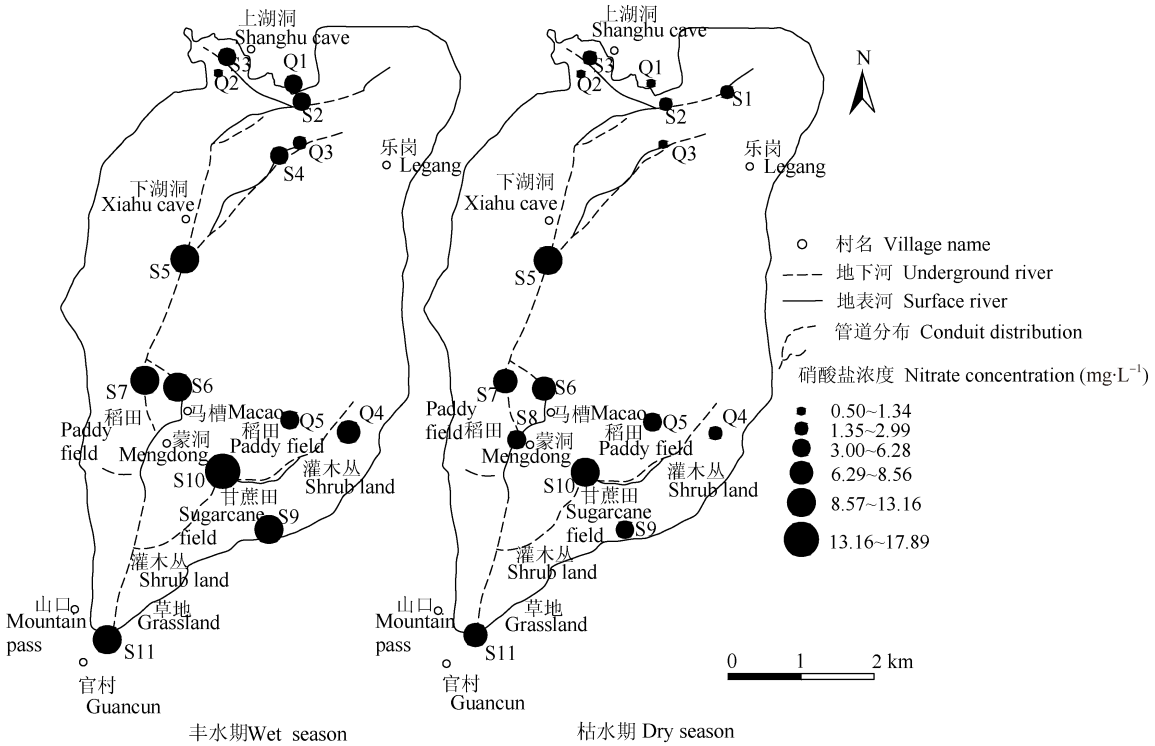

图 4 官村岩溶地下河系统硝酸根浓度分布图

Fig. 4 Distribution of nitrate concentration in Guancun karst underground river system

Q1~Q5 为泉点样点, S1~S11 为地下河样点。Q1–Q5 are spring samples, S1–S11 are underground river samples.

大气降水是官村岩溶地下河系统主要的补给源，主要通过落水洞、天窗及裂隙网络等途径补给[9]。降雨是否能有效补给地下河与降雨时间、降雨量和土壤饱和度等因素有关，因丰水期降雨量和降雨强度大，土壤含水率高，丰水期雨水对地下水的有效补给较枯水期多。研究区农田主要施肥期集中在丰水期，表层土壤的含氮量随着外源氮的输入陡增。NO_3^-随雨水入渗到含水层，导致地下水的 NO_3^-浓度升高。经过丰水期雨水的多次淋溶，土壤和土壤水中的 NO_3^-到达动态平衡，因此丰水期地下水中 NO_3^-浓度高于枯水期(图 5)。

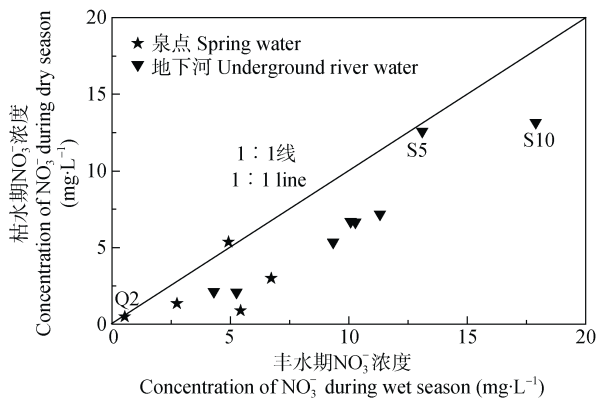

图 5 研究区地下河水体中丰/枯水期硝酸根浓度对比(S5 和 S10 为地下河样点, Q2 为泉点样点)

Fig. 5 Comparison of nitrate concentration in underground river water of the study area between dry season and wet season (S5 and S10 are underground river samples, Q2 is spring sample)

3.2 硝酸盐在岩溶地下河系统中的运移过程分析

基于保守元素和氢氧同位素示踪方法，通过解析不同水体中的“源/汇”信息，揭示硝酸盐氮在岩溶地下河系统中的运移过程。氢氧同位素可以有效示

踪水循环过程, 且可揭示不同条件下的同位素分馏过程[24]。因 Cl^-不受化学和生物过程的影响, 可作为判断水体是否受污水和粪肥污染的指标。因此, 结合 Cl^-和氢氧同位素, 可有效示踪硝酸盐在水中的运移过程。

基于物质质量守恒原理, 比较 NO_3^-浓度实测值与计算值之间的相关关系(图 6)。丰水期样品 *S*5 中的 NO_3^-浓度实测值远大于计算值, 相较于 Cl^-有更多 NO_3^-进入地下河系统, 因此控制该点附近水体中 NO_3^-浓度的主要因素为外源沿程输入; S5 到 S11 段, 水中 NO_3^-浓度降低, 且 NO_3^-测量值小于计算值, 即除混合作用外, 影响 NO_3^-浓度变化的主要因素为还原作用, 反硝化作用可以使沿程 NO_3^-浓度降低。在枯水期, S2 和 S11 的实测值稍大于计算值, 附近河段 NO_3^-浓度受混合作用影响明显; 样品 S5 的 NO_3^-浓度实测值远大于计算值, S2 到 S5 段的 NO_3^-浓度主要受外源输入影响; S5 到 S8 段, 水中 NO_3^-浓度降低, 且 NO_3^-浓度实测值小于计算值, 此河段水体受混合作用和反硝化作用共同影响, 其中反硝化作用的影响较大。

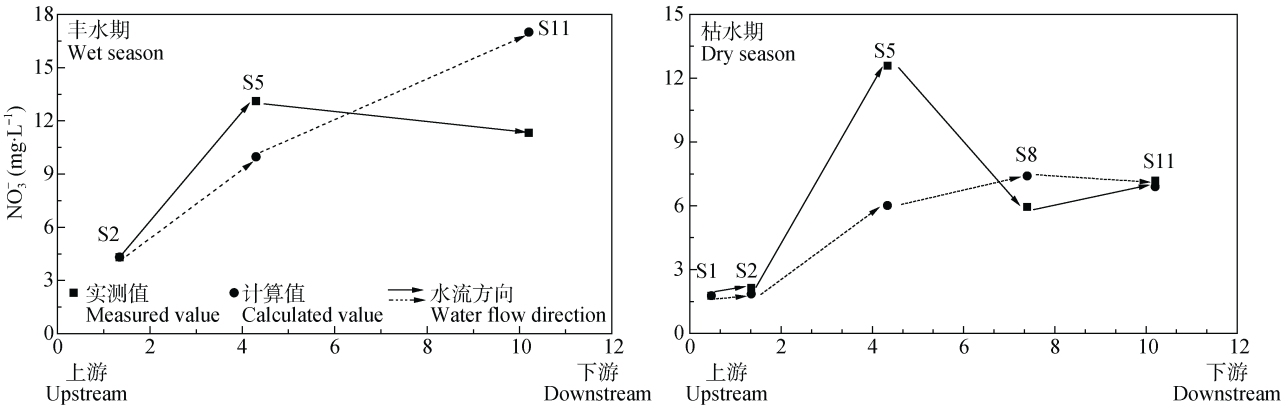

图 6　研究区地下河丰水期和枯水期不同水体中硝酸盐浓度计算值与实际值的比较[*X* 轴表示官村岩溶地下河投影在水流方向上采样点之间的相对距离(单位: km), 相对位置如图 1 所示]

Fig. 6　Comparison between calculated value and actual value of nitrate concentration in underground river water of the study area [*X*-axis is the relative distance based on flow direction of projected sampling site of the Guancun krast underground river system (unit: km) and their location refer to Fig. 1]

S1~S11 为地下河样点。S1–S11 are underground river samples.

在丰水期, S2 至 S5 段, δD 和 $\delta^{18}O$ 值变化不大(重同位素略偏贫化), NO_3^-浓度大幅升高(图 7), 根据上述质量平衡分析, 该河段应有较高硝酸盐浓度的未知外源水体汇入。S5 至 S11 段, δD 和 $\delta^{18}O$ 值整体上偏重, 若水体单纯受到蒸发作用控制, 由于动力分馏因素的不同, 对 $\delta^{18}O$ 的影响更大[24], 而地下河水 $\delta^{18}O$ 在丰水期变化率小于 δD, 使该段水体的氢氧同位素值未在蒸发线上, 说明该段的混入水体未受蒸发作用影响; 同时 NO_3^-的实测浓度低于计算浓度, 且其在 S11 的浓度低于 S5, 且从采样点 S10 方向汇入的岩溶水 NO_3^-浓度较高, 根据上述质量平衡计算结果, 该段水体 NO_3^-浓度应受混合作用和还原作用的影响, 而岩溶地区地下河水交换频繁, 河水处于相对氧化的环境, 还原作用对 NO_3^-浓度的影响较小。因此, 该河段应受到了未蒸发的且处于还原条件水体的补给, 对 NO_3^-有明显的稀释作用, 同时, 采样点 S10 水体的混入, 使得地下暗河出口 S11 的 NO_3^-浓度维持较高水平。

在枯水期, 由 S1 至 S2, 水体氢氧同位素值变负且 NO_3^-浓度略有升高的特征(图 7), NO_3^-浓度的计算值略低于实测值, NO_3^-的外源输入对该河段 NO_3^-浓度的影响不大, 推断该河段可能受生活源和农业源的共同影响。S2 到 S5 段地下水中 δD 和 $\delta^{18}O$ 重同位素富集, 且 NO_3^-浓度大幅升高, 结合 2.2 关于 NO_3^-来源的特征分析, 且 S5 处水样中 NO_3^-浓度的计算值远低于实测值, 此段河水的 NO_3^-浓度主要受农业源输入的控制。S5 到 S8 段地下河呈现 $\delta^{18}O$ 富集和 δD 贫化的特征, 而水的氧交换和热液系统中的水岩反应会增加水中的 ^{18}O 同时降低岩石中 ^{18}O 的含量[25], 该过程会导致水中的 $\delta^{18}O$ 富集; 又因 NO_3^-浓度的降低, 此河段可能受土地利用影响较小且水岩反应时间较长的深层地下水的补给, 其补给对 NO_3^-浓度具有混合作用, NO_3^-浓度的实测值高于计算值, 因岩溶地下河水相对氧化的环境, 可初步推断补给水处于相对还原的条件, 因此该段地下河水 NO_3^-浓度降低主要是由于受混合作用和还原作用的影响。S8 至 S11 段的地下河水呈现 $\delta^{18}O$ 贫化和 δD 富集的特征,

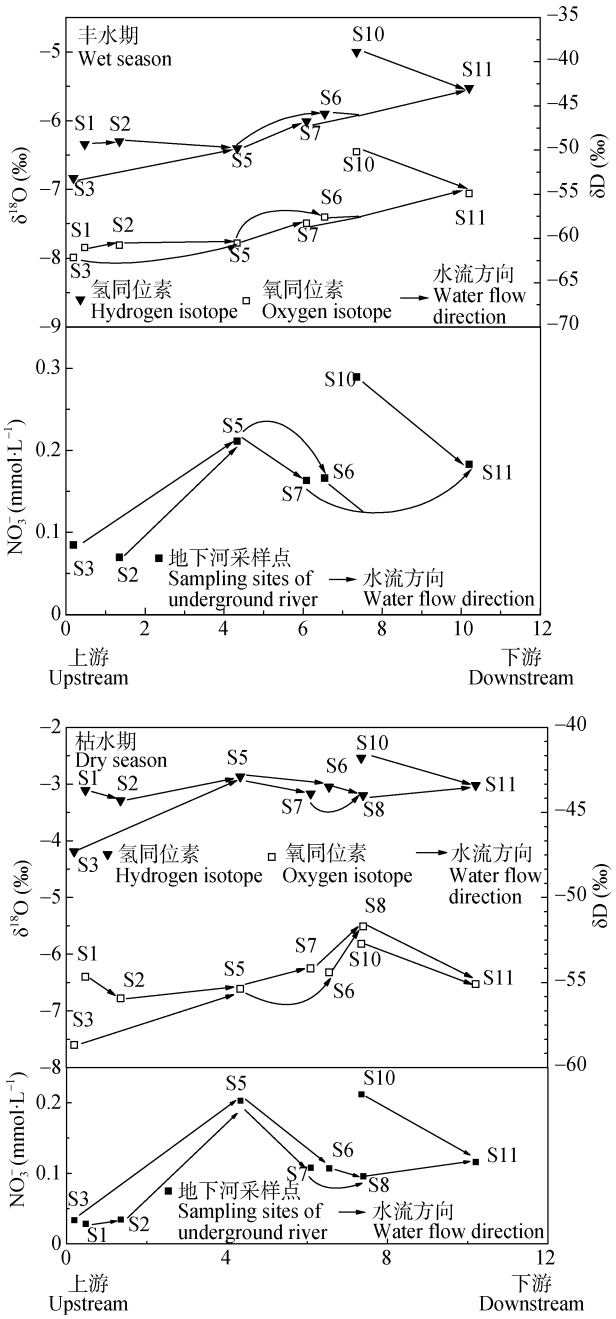

图 7 官村地下河氢氧同位素沿程变化[*X* 轴表示官村岩溶地下河投影在水流方向上采样点之间的相对距离(单位: km)，相对位置如图 1 所示]

Fig. 7 Changes of hydrogen and oxygen stable isotopes along the Guancun karst underground river catchment [*X*-axis is the relative distance based on flow direction of projected sampling site of the Guancun krast underground river system (unit: km) and their location refer to Fig. 1]

S1~S11 为地下河样点。S1–S11 are underground river samples.

不同的土地利用方式有不同的降水入渗机制，使得灌木林和无林地的土壤水 $\delta^{18}O$ 会随深度增加而出现贫化趋势[26]，且 NO_3^-浓度升高，此河段可能受到灌木林或无林地的入渗水补给，且补给到地下河水中的 NO_3^-可能来自土壤氮的淋滤作用。

4 结论

本文通过水化学、氢氧同位素示踪和统计分析的方法，对硝酸盐在典型岩溶地下河系统中的分布特征及形成过程进行了讨论和分析，得到如下认识:

1)岩溶地下河系统中 NO_3^-主要来源于农业施肥和生活排放，由于农业施肥主要集中在丰水期，使得丰水期 NO_3^-浓度明显高于枯水期，揭示了不同来源是影响地下河系统中 NO_3^-浓度时空差异的重要因素，农业施肥对地下河系统中硝酸盐的分布起主导作用。同时，不同的补给方式使得 NO_3^-浓度分布呈现明显的时间分异特征，由于施肥期正值丰水期，农田土壤中多余的氮肥可随雨水有效地补给至地下河系统；枯水期雨水的有效补给较少，来自受土地利用影响较小的深层地下水的补给水在地下河中占比增加，使得枯水期岩溶地下河的 NO_3^-浓度明显降低，该变化主要受混合作用和还原作用的影响。

2)岩溶地下河系统的 NO_3^-浓度分布呈现明显的空间分异特征。在丰水期，由于沿程的输入，从上湖洞到下湖洞地下河水 NO_3^-浓度呈升高趋势；从下湖洞到地下暗河出口，稀释作用和还原作用使得 NO_3^-浓度沿程降低。在枯水期，从上湖洞到下湖洞，农业活动的沿程输入使地下河水 NO_3^-浓度升高，从下湖洞到马槽，混合作用和还原作用使得 NO_3^-浓度降低，马槽到地下暗河出口，外源输入使其沿程浓度升高。

3)岩溶地区含水层的高度非均质性，使地下水环境非常脆弱，加之人为活动加剧，使该地区的水环境问题日益凸显。在岩溶地区，非均质条件下模型方法受到了较大限制，采用示踪方法开展硝酸盐在地下水系统中的分布及迁移过程研究行之有效，研究结论对该地区农业面源污染防控策略的形成具有重要的意义。

参考文献 References

[1] 袁丙华. 中国西南岩溶石山地区地下水资源及生态环境地质研究[M]. 成都: 电子科技大学出版社, 2007: 53–68
YUAN B H. Study on Groundwater Resources & Eco-Environmental Geology in the Karst Mountain Ours Area of Southwestern China[M]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology Press, 2007: 53–68

[2] 袁道先, 薛禹群, 傅家谟, 等. 防止我国西南岩溶地区地下河变成“下水道”的对策与建议[Z]. 中国科学院院士建议, 2007, 4: 1–16
YUAN D X, XUE Y Q, FU J M, et al. Countermeasures and suggestions to prevent underground rivers from becoming “sewers” in karst areas in Southwest China[Z]. Chinese

Academy of Sciences Academician Proposal, 2007, 4: 1–16

[3] 陈建耀, 王亚, 张洪波, 等. 地下水硝酸盐污染研究综述[J]. 地理科学进展, 2006, 25(1): 34–44
CHEN J Y, WANG Y, ZHANG H B, et al. Overview on the studies of nitrate pollution in groundwater[J]. Progress in Geography, 2006, 25(1): 34–44

[4] ZUO R, JIN S H, CHEN M H, et al. In-situ study of migration and transformation of nitrogen in groundwater based on continuous observations at a contaminated desert site[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2018, 211: 39–48

[5] PEROVIĆ M, OBRADOVIĆ V, KOVAČEVIĆ S, et al. Indicators of groundwater potential for nitrate transformation in a reductive environment[J]. Water Environment Research, 2017, 89(1): 4–16

[6] 王仕琴, 郑文波, 孔晓乐. 华北农区浅层地下水硝酸盐分布特征及其空间差异性[J]. 中国生态农业学报, 2018, 26(10): 1476–1482
WANG S Q, ZHENG W B, KONG X L. Spatial distribution characteristics of nitrate in shallow groundwater of the agricultural area of the North China Plain[J]. Chinese Journal of Eco-Agriculture, 2018, 26(10): 1476–1482

[7] 李思亮, 刘丛强. 贵阳地下水硝酸盐氧同位素特征及应用[J]. 中国岩溶, 2006, 25(2): 108–111
LI S L, LIU C Q. The character and application of $\delta^{18}O$-NO_3^- in the groundwater of Guiyang[J]. Carsologica Sinica, 2006, 25(2): 108–111

[8] 王开然. 桂林东区峰林平原岩溶水系统氮的运移机理研究[D]. 重庆: 西南大学, 2013
WANG K R. Migration mechanism of nitrogen in peak forest plain karst water system in eastern Guilin[D]. Chongqing: Southwest University, 2013

[9] 郭芳. 官村地下河流域氮流失及其影响因素研究[D]. 重庆: 西南大学, 2008
GUO F. Characteristic and influencing factors of nitrogen loss in Guancun karst subterranean river catchment[D]. Chongqing: Southwest University, 2008

[10] 张陶, 蒲俊兵, 袁道先, 等. 亚热带典型岩溶区地表溪流水文地球化学昼夜变化及其影响因素研究[J]. 环境科学, 2014, 35(8): 2944–2951
ZHANG T, PU J B, YUAN D X, et al. Diel variations of hydrochemistry and influencing factors in a surface stream in subtropical karst area, SW China[J]. Environmental Science, 2014, 35(8): 2944–2951

[11] 章程, 汪进良, 蒲俊兵. 地下河出口河流水化学昼夜动态变化——生物地球化学过程的控制[J]. 地球学报, 2015, 36(2): 197–203
ZHANG C, WANG J L, PU J B. Diel aqueous chemical cycling in a typical karst spring-fed stream: Controls of biogeochemical processes[J]. Acta Geoscientia Sinica, 2015, 36(2): 197–203

[12] 张陶, 蒲俊兵, 袁道先, 等. 广西官村岩溶溪流中生物地球化学控制的 DIC 和 NO_3^-昼夜变化研究[J]. 地质学报, 2016, 90(8): 1965–1976
ZHANG T, PU J B, YUAN D X, et al. Biogeochemical controls on daily cycling of DIC and NO_3^- of Guancun karst stream in Guangxi[J]. Acta Geologica Sinica, 2016, 90(8): 1965–1976

[13] 李丽, 蒲俊兵, 李建鸿, 等. 岩溶地下河补给的地表溪流溶解无机碳及其稳定同位素组成的时空变化[J]. 环境科学, 2017, 38(2): 527–534
LI L, PU J B, LI J H, et al. Temporal and spatial variations of dissolved inorganic carbon and its stable isotopic composition in the surface stream of karst groundwater recharge[J]. Environmental Science, 2017, 38(2): 527–534

[14] 钟铿, 熊天赐, 杨锦兰, 等. 广西壮族自治区柳州市地质系列图集[R]. 南宁: 广西壮族自治区地质矿产局, 1988
ZHONG K, XIONG T C, YANG J L, et al. Geological Series Atlas of Liuzhou City, Guangxi Zhuang Autonomous Region[R]. Nanning: Geological and Mineral Bureau of Guangxi Zhuang Autonomous Region, 1988

[15] 董海彪, 卢文喜, 安永凯, 等. 基于对应分析法的鄂尔多斯盆地东北部地下水污染分析[J]. 中国环境科学, 2015, 35(11): 3371–3378
DONG H B, LU W X, AN Y K, et al. Groundwater pollution assessment in northeastern Ordos basin based on correspondence analysis method[J]. China Environmental Science, 2015, 35(11): 3371–3378

[16] WEI Y N, FAN W, WANG W, et al. Identification of nitrate pollution sources of groundwater and analysis of potential pollution paths in loess regions: A case study in Tongchuan Region, China[J]. Environmental Earth Sciences, 2017, 76(12): 423

[17] LIU C Q, LI S L, LANG Y C, et al. Using $\delta^{15}N$- and $\delta^{18}O$-values to identify nitrate sources in karst ground water, Guiyang, southwest China[J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(22): 6928–6933

[18] CAO Y J, TANG C Y, SONG X F, et al. Characteristics of nitrate in major rivers and aquifers of the Sanjiang Plain, China[J]. Journal of Environmental Monitoring, 2012, 14(10): 2624–2633

[19] 梁慧雅, 翟德勤, 孔晓乐, 等. 府河-白洋淀硝酸盐来源判定及迁移转化规律[J]. 中国生态农业学报, 2017, 25(8): 1236–1244
LIANG H Y, ZHAI D Q, KONG X L, et al. Sources, migration and transformation of nitrate in Fuhe River and Baiyangdian Lake, China[J]. Chinese Journal of Eco-Agriculture, 2017, 25(8): 1236–1244

[20] 吴起鑫, 韩贵琳, 李富山, 等. 珠江源区南、北盘江丰水期水化学组成特征及来源分析[J]. 环境化学, 2015, 34(7): 1289–1296
WU Q X, HAN G L, LI F S, et al. Characteristic and source analysis of major ions in Nanpanjiang and Beipanjiang at the upper Pearl River during the wet season[J]. Environment Chemistry, 2015, 34(7): 1289–1296

[21] LI S L, LIU C Q, LI J, et al. Assessment of the sources of nitrate in the Changjiang River, China using a nitrogen and oxygen isotopic approach[J]. Environment Science & Technology, 2010, 44(5): 1573–1578

[22] XING M, LIU W G, WANG Z F, et al. Relationship of nitrate isotopic character to population density in the Loess Plateau of Northwest China[J]. Applied Geochemistry, 2013, 35: 110–119

[23] 方晶晶. 河北平原邯郸地区地下水硝酸盐污染来源及迁移转化过程的多元素同位素及微生物(E. Coil)示踪[D]. 武汉: 中国地质大学, 2014
FANG J J. Use of multi-isotope and microbial technology (E. coil) for evaluating source and transformation of nitrate in the groundwater in Handan Area in the North China Plain[D]. Wuhan: China University of Geosciences, 2014

[24] COOK P G, HERCZEG A L. Environmental Tracers in Subsurface Hydrology[M]. Boston: Kluwer Academic Publishers, 2000: 80–90

[25] 史婷婷, 陈植华, 张卫. 湖北宜昌香溪河流域环境同位素特征及其水循环意义[J]. 地质科技情报, 2012, 31(6): 161–167
SHI T T, CHEN Z H, ZHANG W. Characteristics of environmental isotopes in Xiangxi River basin of Yichang, Hubei Province and its significance for hydrological cycle[J]. Geological Science and Technology Information, 2012, 31(6): 161–167

[26] 张小娟, 宋维峰, 吴锦奎, 等. 元阳梯田水源区土壤水氢氧同位素特征[J]. 环境科学, 2015, 36(6): 2102–2108
ZHANG X J, SONG W F, WU J K, et al. Characteristics of hydrogen and oxygen isotopes of soil water in the water source area of Yuanyang terrace[J]. Environmental Science, 2015, 36(6): 2102–2108