

doi: 10.12029/gc20220205

任坤,潘晓东,彭聪,梁嘉鹏,曾洁,甘明伟,张华,魏良帅. 2022. 氮氧同位素和水化学解析昭通盆地地下水硝酸盐来源及对环境的影响[J]. 中国地质, 49(2): 409-419.

Ren Kun, Pan Xiaodong, Peng Cong, Liang Jiapeng, Zeng Jie, Gan Mingwei, Zhang Hua, Wei Liangshuai. 2022. Identification of nitrate sources of groundwaters in the Zhaotong basin using hydrochemistry, nitrogen and oxygen isotopes and its impact on the environment[J]. Geology in China, 49(2): 409-419(in Chinese with English abstract).

氮氧同位素和水化学解析昭通盆地地下水硝酸盐来源及对环境的影响

任坤^{1,2}, 潘晓东^{1,3}, 彭聪¹, 梁嘉鹏¹, 曾洁¹, 甘明伟¹, 张华⁴, 魏良帅⁵

(1. 中国地质科学院岩溶地质研究所, 广西 桂林 541004; 2. 自然资源部/广西岩溶动力学重点实验室, 广西 桂林 541004; 3. 中国地质大学(武汉)环境学院, 湖北 武汉 530074; 4. 云南省地质环境监测院, 云南 昆明 650216; 5. 中国地质科学院探矿工艺研究所, 四川 成都 611734)

摘要:【研究目的】由于人类活动的影响,地下水硝酸盐(NO_3^-)污染越来越严重。【研究方法】利用水化学和硝酸盐氮氧同位素($\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ 与 $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$)研究云南昭通盆地地下水 NO_3^- 来源与转化过程,用SIAR模型定量计算泉水和民井中不同 NO_3^- 来源的比例。【研究结果】结果表明:(1)研究区钻孔水质良好,但19%的泉水 NO_3^- 超过生活饮用水标准限值,13%的民井因 NO_3^- 超标而不适宜灌溉;(2)泉水和民井中 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ 值分别介于2.4‰~18‰和-4.5‰~39.7‰,平均值为7.9‰和17.3‰, $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ 值介于-8.8‰~39.3‰和-16.4‰~26.7‰,平均值为2.5‰和0‰,同位素组成和水化学指示硝化作用主导着研究区氮循环;(3)粪肥污水、土壤氮和铵态氮肥是地下水中 NO_3^- 主要来源,其对泉水的 NO_3^- 平均贡献率分别为48%、28%和24%,对民井的 NO_3^- 平均贡献率分别为87%、6%和7%。【结论】居住区和耕地地区地下水中 NO_3^- 的粪肥污水源分别高达89%和72%,林地地下水仅为27%,表明受人类活动影响越强烈的地区地下水 NO_3^- 污染越严重。

关键词:氮氧同位素;硝酸盐;地下水;水化学;来源识别;转化;水文地质调查工程;昭通盆地;云南省

创新点:利用硝酸盐双同位素和水化学解析昭通盆地地下水 NO_3^- 来源和转化;揭示粪肥污水、土壤氮和铵态氮肥是地下水 NO_3^- 主要输入源,硝化作用主导流域氮循环。

中图分类号:P641 文献标志码:A 文章编号:1000-3657(2022)02-0409-11

Identification of nitrate sources of groundwaters in the Zhaotong basin using hydrochemistry, nitrogen and oxygen isotopes and its impact on the environment

REN Kun^{1,2}, PAN Xiaodong^{1,3}, PENG Cong¹, LIANG Jiapeng¹, ZENG Jie¹, GAN Mingwei¹,
ZHANG Hua⁴, WEI Liangshuai⁵

(1. Institute of Karst Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Guilin 541004, Guangxi, China; 2. Key Laboratory of Karst Dynamics, Ministry of Natural Resources & Guangxi, Guilin 541004, Guangxi, China; 3. School of Environmental studies, China

收稿日期:2021-02-03; 改回日期:2021-03-28

基金项目:广西自然科学基金(2021JJA150041)、国家自然科学基金(41702278)及中国地质调查局地质调查项目(DD20221758, DD20190326)联合资助。

作者简介:任坤,男,1988年,博士生,助理研究员,主要从事地下水水环境和同位素地球化学方面的研究;E-mail: rkhblhk@163.com。

通讯作者:潘晓东,男,1984年,博士生,教授级高级工程师,主要从事水文地质工程地质方面的研究;E-mail: panxiaodong@karst.ac.cn。

University of Geosciences, Wuhan 43007, Hubei, China; 4. Yunnan Institute of Geo-Environment Monitoring, Kunming 650216, Yunnan, China; 5. Institute of Exploration Technology, Chinese Academy of Geological Sciences, Chengdu 611734, Sichuan, China)

Abstract: This paper is the result of the water resources and environmental geological survey engineering.

[Objective] Nitrate contamination of groundwater is becoming more and more serious resulting from intensive human activities. **[Methods]** Hydrochemistry and stable nitrogen and oxygen isotopes were used to trace the nitrate sources and transformation groundwaters in the Zhaotong basin, China. As well as, the origin of nitrate in the spring and well waters was quantitatively analyzed by SIAR model. **[Results]** The results showed that: (1) The water quality of boreholes is good, while approximately 19% of the spring samples are not drinkable due to nitrate exceed the drinking water standard, and 13% of the well samples are unsuited to irrigation due to the high nitrate concentrations; (2) The ranges of $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ in spring and well waters were 2.4‰–18‰ (mean of 7.9‰) and –4.5‰–39.7‰ (mean of 17.3‰), respectively, and the values of $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ ranged from –8.8‰ to 39.3‰ (mean of 2.5‰), and from –16.4‰ to 26.7‰ (mean of 0‰), respectively. Based on the hydrochemical data and stable isotopic compositions, nitrification was the dominant process in the study area; (3) Nitrate in spring and well waters were mainly from manure & sewage, soil nitrogen, and ammonium nitrogen fertilizer. The SIAR model showed that the contributions of manure & sewage, soil nitrogen, and ammonium nitrogen fertilizer to spring were 48%, 28% and 24%, respectively, and to well water were 87%, 6% and 7%, respectively. **[Conclusions]** Manure & sewage end-member accounted for 89% and 72% in the groundwaters from residential and agricultural areas, respectively, while it only accounted for 27% in the groundwater from forestry land, indicating that the more strongly affected by human activities, the more serious nitrate contamination of groundwater.

Key words: nitrogen and oxygen isotopes; nitrate; groundwater; hydrochemistry; sources identification; transformation; hydrogeological survey engineering; Zhaotong basin; Yunnan Province

Highlights: Hydrogeochemistry and double-isotopes of nitrate were employed to identify the NO_3^- sources and transformation in groundwaters in the Zhaotong basin. Manure & sewage, soil organic nitrogen, and nitrogen fertilizer are the major NO_3^- sources, and nitrification is the primary nitrogen transformation process.

About the first author: REN Kun, male, born in 1988, doctor candidate, research assistant, engaged in the research on groundwater environment and isotope geochemistry; E-mail: rkhblhk@163.com.

About the corresponding author: PAN Xiaodong, male, born in 1984, doctor candidate, professor engineer, engaged in the research on hydro-geology and engineering geology; E-mail: panxiaodong@karst.ac.cn.

Fund support: Supported by the Guangxi Natural Science Foundation (No. 2021JJA150041), the National Natural Science Foundation of China (No.41702278), the project of China Geological Survey (No. DD20221758, No. DD20190326).

1 引 言

硝酸盐(NO_3^-)污染已成为一个国际性生态环境问题,过量 NO_3^- 不仅会威胁水生生态系统,还有可能对人体造成伤害(Peterson et al., 2001; 廖磊等, 2016)。如高浓度 NO_3^- 会造成水体富营养化、蓝绿藻生长和水体缺氧,最终导致水生动植物死亡(陈建耀等, 2006; Zhang et al., 2018);高浓度 NO_3^- 的摄入会引起蓝婴症,严重危害身体健康(陈建耀等, 2006)。因此, NO_3^- 在水环境中的来源和转化过程成为水文地质工作者和政府共同关心的一个话题(梁杏等, 2020)。

在来源单一的情况下, NO_3^- 溯源相对容易。初

始的 NO_3^- 来源常具有不同的氮同位素($\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$)特征,因此在示踪 NO_3^- 来源时 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ 是一个有力的手段(Hosono et al., 2013)。但水体中的 NO_3^- 来源具有多样化和复合型特征,某些生物地球化学过程,如硝化和反硝化作用也会影响 NO_3^- 的转化,同时引起氮同位素分馏,增加了溯源难度。因此,在复杂的条件下仅用 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ 来示踪 NO_3^- 存在困难(Hosono et al., 2013)。硝酸盐氧同位素($\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$)与 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ 相结合可以一定程度上弥补单一 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ 手段在示踪 NO_3^- 来源时存在的不足(Grimmeisen et al., 2017)。硝化过程会导致 NO_3^- 浓度增加, $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ 值减小,其中 $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ 值减小程度取决于周围环境的 ^{18}O (H_2O 和 O_2)

(Xue et al., 2009; Boshers et al., 2019; Lin et al., 2019); 氨挥发导致残留 NH_4^+ 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值增加, 使得新形成的 NO_3^- 中 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3^-}$ 值增加; 反硝化作用导致地下水中 NO_3^- 浓度降低, $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3^-}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3^-}$ 值同时增加 (Lin et al., 2019; 梁杏等, 2020)。因此, $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3^-}$ 与 $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3^-}$ 和 NO_3^- 浓度相结合广泛运用于识别河流、湖泊、近海岸和地下水中 NO_3^- 来源 (Yue et al., 2013; Clague et al., 2015; 金赞芳等, 2018; Zheng et al., 2019; 路路等, 2019; Hu et al., 2019; 殷超等, 2020; 田永著等, 2020; Boumaiza et al., 2020)。虽然 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3^-}$ 与 $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3^-}$ 和 NO_3^- 相结合可以有效识别水环境中 NO_3^- 的来源, 但对多来源 NO_3^- 输入端无法量化 (Zhang et al., 2020)。SIAR 模型考虑到可能存在影响同位素分馏的生物地球化学过程, 使量化多种 NO_3^- 的来源更为便捷 (Parnell et al., 2010)。为了更加精准识别水环境中 NO_3^- 来源, 越来越多的学者在利用双同位素 (N-O) 和 SIAR 模型的基础上, 与水化学 (TN-Cl 法)、土地利用类型、其他同位素 (如 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 和 $\delta^{11}\text{B}$) 或微生物等手段相结合来解析水环境中 NO_3^- 的来源和转化过程 (Seiler, 2005; Zhang et al., 2014; Zhu et al., 2019; Zheng et al., 2019; Li et al., 2020), 并取得了预期效果。

本文以昭通盆地及周边地区为研究对象, 利用双同位素 (N-O) 和 SIAR 模型, 并结合水化学 (Na^+ 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 和 NO_2^-) 和土地利用类型, 识别地下水中 NO_3^- 来源和转化过程。主要为 (1) 查清研究区地下水中氮的污染现状; (2) 剖析影响氮转化的生物地球化学过程; (3) 定性和定量识别地下水中 NO_3^- 来源。研究成果可以为该区域今后的农业发展、地下水的污染防治及水资源保护提供一定参考依据。

2 研究区概况

昭通盆地位于云南省东北部, 以高原大陆季风气候为主。冬季气温较低, 夏季凉爽, 干湿两季分明。全年无霜期 220 d 左右, 年均气温 11.6°C , 最热月 7 月均温 19.8°C , 最冷月 1 月均温 2°C 。多年平均降雨量 735 mm, 多集中于夏季。

研究区地处云贵高原西北部, 地势西高东低, 为滇中凹部的东北端, 有较完整的高原地貌。盆地以北东向褶皱构造为主, 属华夏式构造体系, 有少

量同期同向断裂发育。地层由老到新依次为: 泥盆系 (D)、石炭系 (C)、二叠系 (P)、三叠系 (T)、侏罗系 (J)、古近系—新近系 (N) 和第四系 (Q) (图 1a)。岩性以砂质岩、灰岩为主, 其次为玄武岩及松散沉积物^①, 详细岩性见图 1b。研究区地表水系属洒渔河水系, 地处金沙江水系下游, 主要支流为昭鲁大河、乐居河和大关河, 经盐津归入横江。昭通盆地周围有岩溶水分布, 山岭区以裂隙水、裂隙—孔隙水为主, 富含水地段, 可作为供水水源地及勘探开采地段; 山前坡地、台地、低山丘陵水文地质区, 泉流量和动储量少, 加上地形不利, 不宜作为勘探开采地段; 山间冲积阶地及谷地区, 主要为孔隙水, 地下水埋藏较浅, 易于开采, 可作为农田灌溉、饮用及小型工业用水水源地^②。

盆地和宽谷控制着研究区地下水补给、径流和排泄区的分布, 一般盆地外围和分水岭地区为地下水补给区, 斜坡地带为地下水径流区, 山麓边缘、盆中平原区和河谷低洼地带为地下水富集和排泄区。第四系孔隙潜水埋藏条件受洪积扇和河流冲积阶地分布特征控制, 地下水流向与地表水系流向基本一致。研究区北东向复式褶皱构造使主要碳酸盐岩含水层组夹于碎屑岩之间, 呈北东向条带状展布的格局特性 (图 1a)。这种特征一方面导致各地含水层分布面积、裂隙和岩溶发育及富水程度的差异, 更主要的是形成多个互无联系的条带状地下水流。在相对隔水层控制下, 顺构造线方向向南西方向运动, 于边缘地带聚集或排泄, 形成若干独立的径流单元和富水块段, 其中主要的有昭鲁盆地的大龙洞富水块段和小龙洞富水块段 (图 1a)。断陷盆地内地质构造是控制区内地下水径流的重要因素, 如图 1a 南东部为断层, 一般构成隔水边界, 导致断层两侧地下水水位不能相连。

3 研究技术与方法

3.1 样品采集与测试

研究区的泉水为地下水的天然露头, 主要为饮用水源 (分散式供水), 部分用于灌溉; 民井为当地居民手工开挖的水井 (井深多小于 10 m), 主要用于灌溉苹果园和菜地, 干旱缺水时作为饮用水源; 钻孔深度大于第四系覆盖层厚度 (孔深大于 100 m), 用于农村小型集中式供水。依据地下水利用现状、土地利用类型和泉水出露等条件, 于 2020 年 4 月共

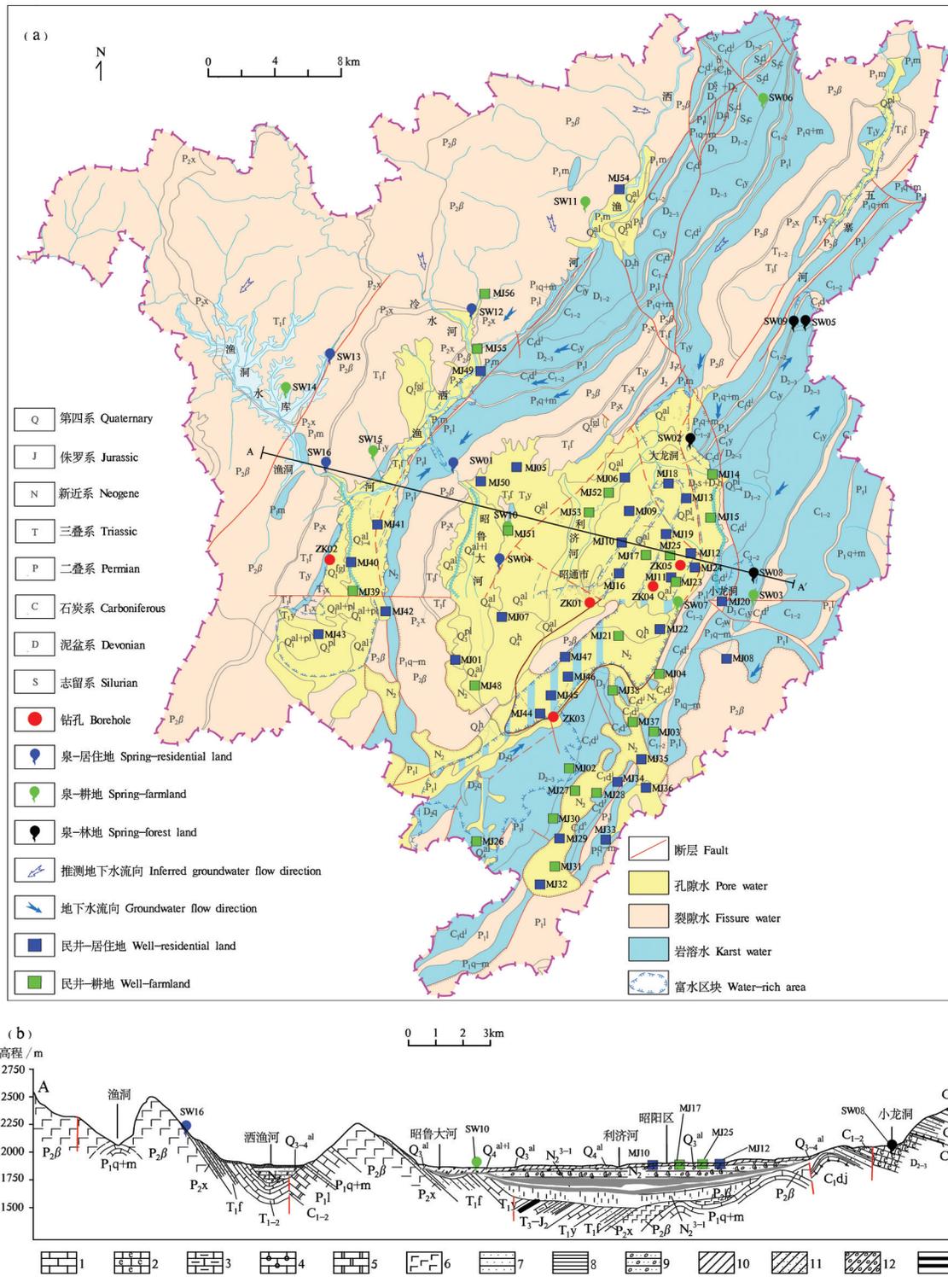


图1 研究区水文地质特征和采样点分布

1—灰岩;2—生物碎屑灰岩;3—泥质灰岩;4—燧石结核灰岩;5—白云岩;6—玄武岩;7—粉砂岩;8—页岩;9—砂砾岩;10—黏土;11—砂质黏土;12—砾石黏土;13—煤层

Fig. 1 Sampling sites location and hydrogeological map of the study area

1—Limestone; 2—Bioclastic limestone; 3—Argillaceous limestone; 4—Chert nodule limestone; 5—Dolomite; 6—Basalt; 7—Siltstone; 8—Shale; 9—Glutenite; 10—Clay; 11—Sandy clay; 12—Gravel clay; 13—Coal seam

采集了77组地下水样品。其中,泉水(SW01~SW16)16个,耕地区7个,居住区5个和林地区(少受人类干扰)4个;民井(MJ01~MJ56)56个,耕地区23个,居住区33个,林地区无民井分布;钻孔水(ZK01~ZK05)5个。采样点分布见图1a。

用WTW3430现场测试地下水的pH,精度为0.01。阳离子用50 mL聚乙烯塑料瓶采集,加优级纯HNO₃至pH<2。阴离子用500 mL聚乙烯塑料瓶采集,不酸化。 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ 用50 mL棕色高密度聚乙烯塑料瓶采集。用过滤(0.45 μm)后的水润洗取样瓶3~4次后再装样。水样4 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏待测。

Na⁺用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES, IRIS Intrepid II XSP)测定,精度为0.005 mg/L。NO₃⁻和Cl⁻用离子色谱仪(Dionex ICS-1100)测定,精度分别为0.05 mg/L和0.1 mg/L。NO₂⁻和NH₄⁺用T6新悦可见分光光度计测定,精度分别为0.002 mg/L和0.02 mg/L。以上样品测定工作在自然资源部岩溶地质资源环境监督检测中心完成。 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ 用反硝化细菌法测定,使用的标准物质为USGS34,标准偏差分别低于0.1‰和0.5‰(徐春英等,2016),由中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所测试。

3.2 SIAR同位素源解析模型

如果水体中NO₃⁻输入端不大于3个,可以用二元混合或三元混合质量平衡模型来量化各输入端对水体中NO₃⁻的贡献比例(Xue et al., 2009)。但是,质量平衡模型没有考虑到NO₃⁻的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ 值的时空变异性反硝化作用引起的同位素分馏效应,并且在NO₃⁻输入端大于3个时无法求解(Xue et al., 2009; 谢先军等, 2019)。SIAR模型是由Parnell et al. (2010)开发的一个基于R统计软件的稳定同位素混合模型,该模型基于狄利克雷分布作为对贡献率的先验分布,然后利用贝叶斯方法分析在获取观测数据后各污染贡献率的后验分布。SIAR模型考虑到上述的不确定因素,因此在解析水环境中NO₃⁻来源方面得到了广泛的运用(谢先军等, 2019)。当定义有*N*个测量值、*J*种同位素、*K*种污染源,SIAR模型可表示为公式(1)(Xue et al., 2012; Parnell et al., 2010):

$$X_{ij} = \sum_{k=1}^K P_k (s_{jk} + c_{jk}) + \varepsilon_{ij} \quad (1)$$

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

$$c_{jk} \sim N(\lambda_{jk}, \tau_{jk}^2)$$

$$\varepsilon_{ij} \sim N(0, \sigma_j^2)$$

式中: X_{ij} 是混合样*i*中同位素*j*的值, $i=1,2,3\dots N, j=1,2,3\dots J$; p_k 为源*k*的贡献率,由SIAR模型计算得到; s_{jk} 是源*k*中同位素*j*的值, $k=1,2,3\dots K$,它通常符合均值为 μ_{jk} ,方差为 ω_{jk}^2 的正态分布; c_{jk} 是第*j*种同位素在源*k*的分馏系数,通常它是呈以均值为 λ_{jk} ,方差为 τ_{jk}^2 的正态分布; ε_{ij} 为残差,代表不同单个混合物间未能确定的变量,其均值为0,方差为 σ_j^2 。

4 结果与分析

4.1 地下水基本特征

研究区泉水、民井和钻孔的pH平均值分别为7.5、7.36和7.98,偏碱性(表1)。地下水中Na⁺和Cl⁻的检出率为100%,其平均值民井>钻孔>泉水。泉水中Na⁺和Cl⁻的最大值为居住区的SW04泉,分别为38.54 mg/L和76.29 mg/L,泉SW04同时有着最高TDS值(762 mg/L)和高浓度的NO₃⁻(120.7 mg/L),可能受到人类活动的影响;泉水中Na⁺和Cl⁻的最小值位于林地的SW09,NO₃⁻浓度仅1.18 mg/L,受人类活动影响小。民井中Na⁺和Cl⁻的最大值位于耕地的MJ21,分别为110.38 mg/L和159.22 mg/L,NO₃⁻和TDS分别高达177.2 mg/L和1542 mg/L,推测受到了人类活动影响。钻孔中Na⁺和Cl⁻的最大值在ZK01,分别为61.08 mg/L和69.68 mg/L, TDS也为最大值741 mg/L,但TN只有0.02 mg/L,受人类活动影响不明显。泉水、民井和钻孔的TDS平均值分别为296 mg/L、526 mg/L和306 mg/L,民井>钻孔>泉水。钻孔的Na⁺、Cl⁻和TDS平均值皆大于泉水,但5个钻孔TN都处于较低水平,推测钻孔受水岩作用时间和地质背景控制(章旭等,2020)。

4.2 地下水氮分布特征

研究区泉水、民井和钻孔中NO₃⁻的检出率分别为100%、100%和60%,NO₂⁻为69%、53%和20%,NH₄⁺为19%、22%和40%,NO₃⁻的检出率最高,NH₄⁺最低。从TN平均值看,民井>泉水>钻孔,受人类影响程度强弱影响。NO₃⁻为地下水中氮的主要存在形式,在泉水、民井和钻孔所占总氮的比例分别为99%、99%和55%。泉水中NO₃⁻的最大值是居住区的SW12,民井NO₃⁻的最大值同样是位于居住区

表1 地下水水化学和同位素组成

Table 1 Hydrochemistry and isotopic compositions in groundwaters

地下水类型	范围	pH	Na ⁺ /(mg/L)	Cl ⁻ /(mg/L)	NO ₃ ⁻ /(mg/L)	NO ₂ ⁻ /(mg/L)	NH ₄ ⁺ /(mg/L)	TN /(mg/L)	NO ₃ ⁻ /TN /%	TDS /(mg/L)	$\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ /‰	$\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ /‰
泉水(n=16)	最大值	8.72	35.84	76.29	211	0.48	0.04	211.22	100	762	18	39.3
	最小值	6.42	0.24	0.28	1.18	Null	Null	1.18	89	36	2.4	-8.8
	平均值	7.5	5.78	11.9	35.7	0.07	0.01	35.78	99	296	7.9	2.5
	检出率		100%	100%	100%	69%	19%					
民井(n=56)	最大值	8.18	110.38	159.22	198.32	1.5	3.24	198.32	100	1542	39.7	26.7
	最小值	5.67	1.31	1.36	0.33	Null	Null	0.43	77	67	-4.5	-16.4
	平均值	7.36	19.52	35.56	46.13	0.08	0.08	46.29	99	526	17.3	0
	检出率		100%	100%	100%	53%	22%					
钻孔(n=5)	最大值	9.3	61.08	69.68	14.96	0.1	0.28	14.96	100	741	16.7	27
	最小值	7.52	1.35	0.23	Null	Null	Null	0.02		69	3.1	-9.1
	平均值	7.98	19.04	15.2	3.18	0.02	0.06	3.26	55	306	8.3	9.9
	检出率		100%	100%	60%	20%	40%					

注: TN = NO₃⁻ + NO₂⁻ + NH₄⁺; Null 表示低于仪器检测限。

的MJ47。

泉水和民井中 NO₃⁻ 超过生活饮用水标准 (GB5749-2006) 限值的数量分别为 3 个和 13 个, 超标率为 19% 和 23%, 钻孔未超标 (图 2a)。民井中有 2 个点超过 NH₄⁺ 和 NO₂⁻ 生活饮用水标准限值, 超标率为 4%, 泉水和钻孔未超标 (图 2b、c)。

地下水 IV 类水化学组分含量较高, 适用于农业和部分工业用水, 适当处理后可作生活饮用水。泉水和民井中 NO₃⁻ 超过 IV 类地下水标准的数量分别为 1 个和 7 个 (图 2a), 超标率为 6% 和 13%, 钻孔未超标。民井中 NH₄⁺ 有 1 个点超过地下水 IV 类水标准 (GB/T14848-2017), 超标率为 2%, 泉水和钻孔未超标 (图 2b)。地下水中 NO₂⁻ 未超过 IV 类水标准 (图 2c)。

总体来看, 研究区 NO₃⁻ 的检出率和超标率最高, 是氮的主要污染形式。19% 的泉水 NO₃⁻ 超过饮用水限值, 13% 的民井超过 IV 类地下水标准, 使用前应适当处理。5 个钻孔均未超过生活饮用水标准限值和 IV 类地下水标准, 水质良好。因钻孔中 NO₃⁻ 的浓度较低, 不再探讨其来源。

4.3 定性识别地下水硝酸盐来源

4.3.1 TN-Cl 法解译

污水、化肥和人类/动物排泄物等污染物进入含水层常导致地下水中 TN 和/或 Cl⁻ 浓度上升。Panno et al. (2006a) 提出 TN-Cl 方法能够快速判断流域内地下水是否受到人类活动影响: (1) KCl 等含

氯化肥的施用会导致地下水有高 Cl⁻ 低 TN 特征; (2) 含氮肥料的施用会导致地下水有低 Cl⁻ 高 TN 特征; (3) 粪肥污水大量输入会导致地下水有高 Cl⁻ 高 TN 特征; (4) 多种来源混合时, 地下水具有中等浓度的 Cl⁻ 和 TN。Panno et al. (2006b) 将岩溶区地下水 TN 限值定在 10 mg/L, Cl⁻ 定在 15 mg/L, 若样品浓度超过限定值暗示着人为污染源。当 TN 浓度超过 60 mg/L 时, 地下水明显受到人类/动物排泄物污染。Zhang et al. (2014) 在美国中西部岩溶区把 TN-Cl 法与微生物手段相结合证实 TN-Cl 法可快速识别岩溶含水层是否受人类活动的影响。

研究区超过 80% 的泉水和民井受到了人类活动的影响, 氮和 Cl⁻ 来源具有多元化, 包括含氮肥料、显著的粪肥污水和混合源 (图 3)。个别泉点和民井位于“含氯肥料”输入端, 指示含氯肥料施用, 但含氯肥料影响相对较小。

4.3.2 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ 与 $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ 解译

水体中 NO₃⁻ 除来源于含氮肥料、粪肥污水外, 还可能来源于大气沉降和土壤氮。含氮肥料包括硝态氮肥料和铵态氮肥料。雨水中 NO₃⁻ 具有低 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ 和高 $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ 特征, 易于与其他来源区别。粪肥污水具有高 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ 低 $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ 特征, 铵态氮肥料具有低 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ 和低 $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ 特征, 土壤氮多处于两者之间 (Hosono et al., 2013)。当 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ 值大于 8‰ 时指示地下水可能受到了粪肥污水的影响 (Kendall,

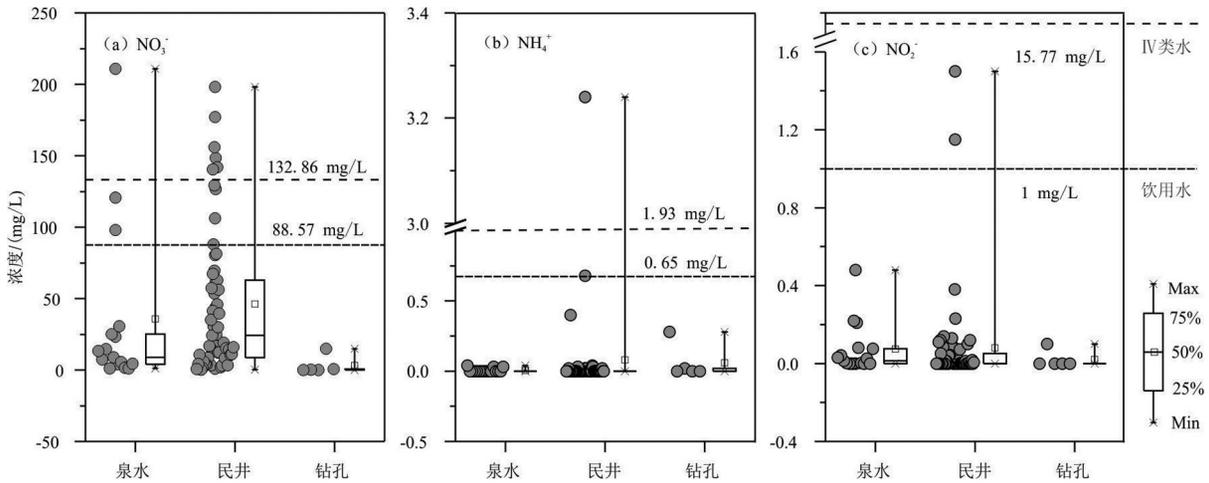


图2 地下水“三氮”分布特征

Fig.2 The box diagram of "three nitrogen" concentrations in groundwaters

1998)。在TN-Cl方法的基础上,结合 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ 与 $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ 更有利于判别多种 NO_3^- 来源(任坤等,2021)。

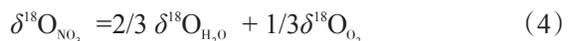
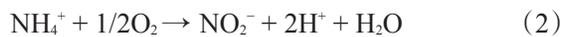
采样期研究区处于枯水期,且只有一个采样点位于“降雨”输入端,降雨对地下水中 NO_3^- 的贡献并不明显,暂不考虑。我国施用的含氮肥料中硝态氮肥料不足2%(Chen et al., 2009),无采样点处于“硝态氮肥料”输入端,表明硝态氮肥料对研究区地下水中 NO_3^- 的贡献可以忽略。

研究区多数地下水落在了粪肥污水、土壤氮和铵态氮肥料的范围内,说明粪肥污水、土壤氮和铵态氮肥料是地下水中 NO_3^- 的主要输入源。其中,超过85%的地下水处于“粪肥污水”输入端,推测粪肥污水是研究区地下水中 NO_3^- 的最大贡献者。少部分民井的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ 值较高而 $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ 变化不明显,可能是

氨氮挥发导致(Lin et al., 2019);个别采样点具有高 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ 特征,可能受到了反硝化作用的影响(Chen et al., 2009)。

4.4 氮转换过程

地下水中 NO_3^- 的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ 与 $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ 值不仅取决于其来源,还受硝化作用和反硝化作用等生物过程的影响。硝化过程主要包括两个阶段:第一阶段为亚硝化,即 NH_4^+ 氧化为 NO_2^- (公式2);第二阶段为硝化,即 NO_2^- 氧化为 NO_3^- (公式3)。硝化细菌优先利用偏轻的N和O,使得新形成的 NO_3^- 中 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ 与 $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ 值减小,而残留物中的元素偏重(Xue et al., 2009)。硝化作用形成的 NO_3^- 中 $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ 值主要取决于 O_2 和 H_2O 两个O来源所占的比例。理论上讲,硝化作用产生的 NO_3^- 中2个O来源于 H_2O ,1个O来源于 O_2 (公式4),因此硝化作用产生的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ 值多处于 $-10\text{‰}\sim 10\text{‰}$ (Xue et al., 2009)。研究发现,多于2/3的O来源于 H_2O 时会导致新形成的 NO_3^- 中 $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ 值偏负于理论值,多于1/3的O来源于 O_2 时会导致 $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ 偏正于理论值。因此,硝化作用常导致 $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ 值处于 $-10\text{‰}\sim 15\text{‰}$ (Zhang et al., 2020)。研究区94%的泉水和95%的民井 $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ 值处于 $-10\text{‰}\sim 15\text{‰}$,说明硝化作用是氮的主要转化过程。



反硝化过程会导致残留的 NO_3^- 中 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ 与

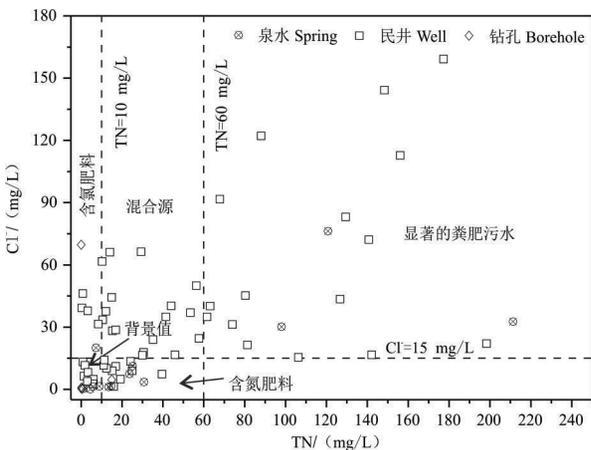


图3 地下水Cl⁻与TN关系

Fig.3 The Cl⁻ vs. TN plots for water samples in the basin

$\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ 值同时增加, NO_3^- 浓度降低, $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ 与 $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ 的增长速率比值通常在 1.3:1~2.1:1 (Xue et al., 2009)。因此, 如果地下水中发生强烈的反硝化作用, $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ 与 $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ 的线性关系斜率在 0.48~0.77, 且 NO_3^- 与 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ 和 NO_3^- 与 $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ 呈显著负相关关系 (Lin et al., 2019; Zhang et al., 2020)。研究区泉水和民井中 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ 与 $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ 的斜率分别为 -0.23 和 0.05, 远低于 0.48 (图 4), 且地下水中 NO_3^- 与 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ 和 NO_3^- 与 $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ 并无显著负相关关系 ($P > 0.05$, 图 5), 说明反硝化作用不明显。

4.5 定量识别地下水硝酸盐来源

由前文分析知硝化作用主导着流域内地下水中氮循环, 反硝化作用不明显, 因此可利用 SIAR 模型定量解析 NO_3^- 输入端的贡献比例 (谢先军等, 2019; 田永著等, 2020; Nyilyitya et al., 2021)。考虑到地理环境的差异性、化肥原材料与制造工艺的不同会导致 NO_3^- 输入端的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ 与 $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ 值波动较大, 研究区粪肥污水、土壤氮和铵态氮肥料的同位素典型值取自 Liu et al. (2018)。因采样点位于不同的土地利用类型区域, 在定量计算泉水和民井中 NO_3^- 来源时将耕地、居住地和林地考虑在内。

从地下水类型看 (图 6), 泉水中 NO_3^- 的主要来源为粪肥污水, 其次为土壤氮和铵态氮肥料, 贡献率平均值分别为 48%、28% 和 24%。民井中 NO_3^- 的主要来源也是粪肥污水, 贡献比平均值高达 87%, 其次为铵

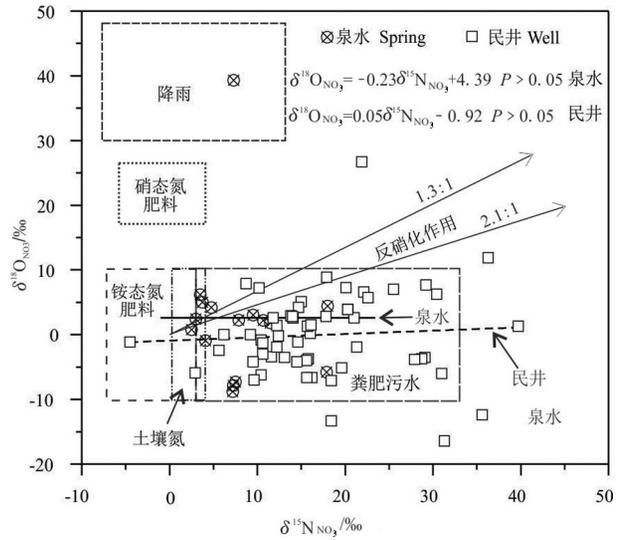


图4 研究区地下水 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ 与 $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ 关系

Fig.4 The $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ vs. $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ plot for water samples in the basin

态氮肥料和土壤氮, 贡献比例分别为 7% 和 6%。

从土地利用类型看 (图 7), 粪肥污水是耕地和居住区地下水中 NO_3^- 的最主要来源, 贡献率平均值分别高达 72% 和 89%, 土壤氮和铵态氮肥料贡献相对较小。受人类活动影响较小的林地地下水中 NO_3^- 主要来源于土壤氮, 其次为铵态氮肥料和粪肥污水, 贡献率平均值分别为 39%、34% 和 27%。

5 建 议

从水化学和同位素结果可知, 研究区人类活动

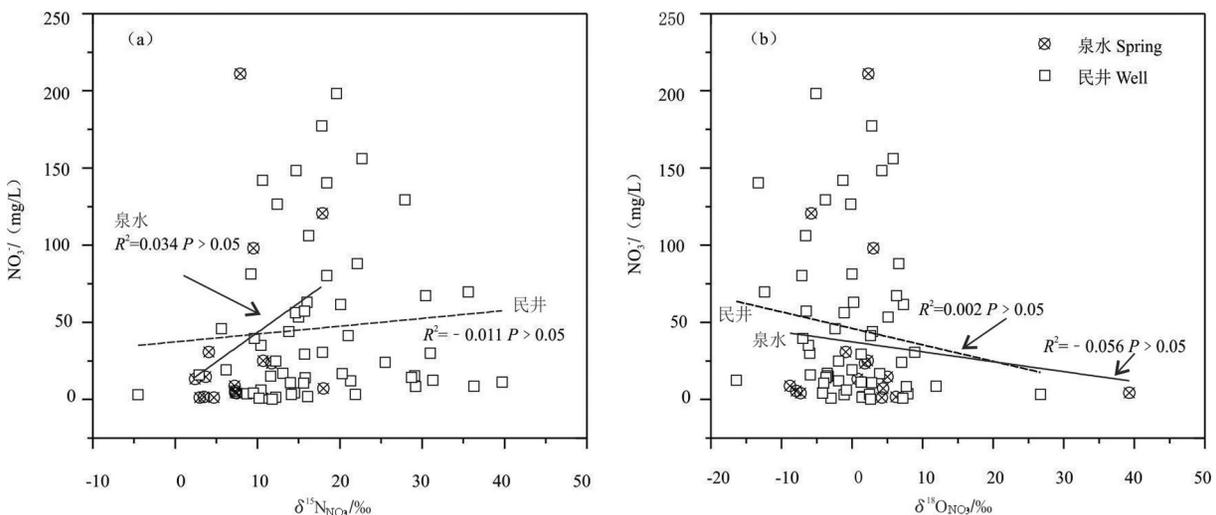


图5 研究区 NO_3^- 与 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ 和 NO_3^- 与 $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ 关系

Fig.5 The NO_3^- vs. $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ and NO_3^- vs. $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ plots for water samples in the basin

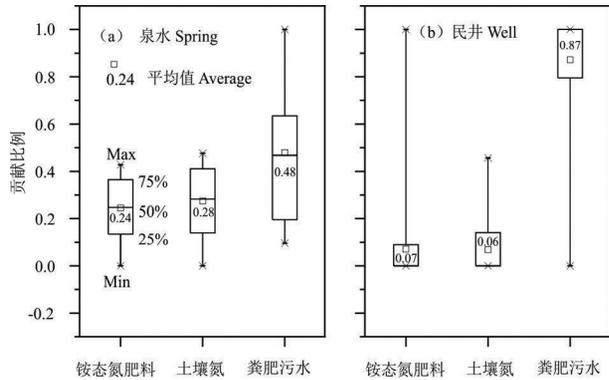


图6 泉水和民井中各输入端贡献比例

Fig. 6 Potential sources contribution to spring and well water plots in the basin

对属于深层地下水的钻孔影响不明显,但对泉水和民井等浅层地下水影响显著,并使部分泉水和民井饮用和灌溉功能受到影响(图2)。受人类活动影响强烈的居住区和耕地区地下水中NO₃⁻平均值分别为55.76 mg/L(n=38)和31.25 mg/L(n=30),远高于受人类干扰较弱的林地地下水(6.5 mg/L, n=4)。因粪肥和污水的氮氧同位素值相近,在多数研究中难以准确区分两者的来源(Xue et al., 2009)。调查发现,研究区部分农村庭院前后仍有露天堆放的垃圾,家禽养殖废水、生活污水未经处理排入地表溪流的情况时有发生;而在苹果种植区、蔬菜种植区和庭院前后的菜地粪肥堆放和撒施也较为普遍。可以推测出居住区地下水中NO₃⁻主要来源于粪肥

和污水,而耕地区主要来源于粪肥。研究结果表明,通过现场调查与土地利用类型相结合在一定程度上可以区分开地下水中粪肥源和污水源。

研究区NO₃⁻浓度分布遵循受人类活动影响由强到弱的规律,即居住区>耕地>林地。因此,在农村等基础设施薄弱的地区应进一步加强垃圾回收站、污水处理系统的建设;在耕作区应当科学施用肥料,精耕细作,提高农业肥料利用率和农作物单产量。

6 结论

(1)研究区NO₃⁻检出率和超标率最高,是氮的主要污染形式。其中,19%的泉水NO₃⁻超过生活饮用水标准限值,13%的民井超过IV类地下水标准。钻孔水水质良好。

(2)受人类活动的干扰,泉水和民井中NO₃⁻浓度较高,平均值分别为35.7 mg/L和46.13 mg/L,来源主要为粪肥污水、铵态氮肥料和土壤氮。硝化作用是影响区域内氮循环的主要过程,反硝化作用不明显。

(3)泉水中NO₃⁻的粪肥污水、土壤氮和铵态氮肥料的贡献率平均值分别为48%、28%和24%;民井中NO₃⁻的主要来源同样是粪肥污水,但贡献比平均值高达87%,其次为铵态氮肥料和土壤氮,贡献比例分别为7%和6%。

(4)粪肥污水是耕地和居住区地下水中NO₃⁻的

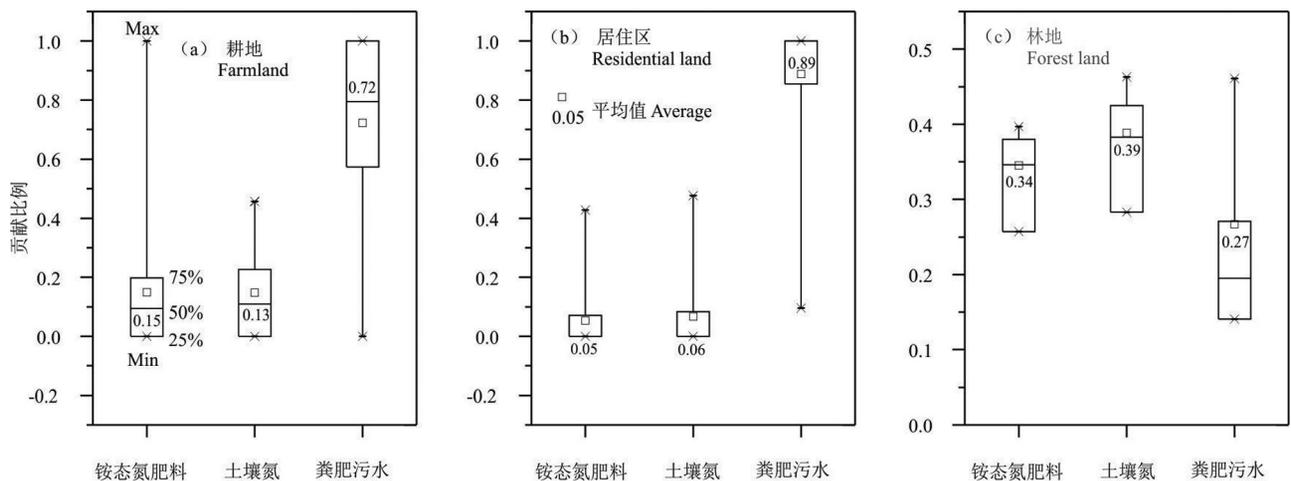


图7 不同土地利用类型下各输入端贡献比例

Fig. 7 Potential sources contribution to groundwater plots under different land use types

最主要来源,贡献率平均值分别高达72%和89%。林地地下水中NO₃⁻主要来源于土壤氮,平均值为39%;其次为铵态氮肥料和粪肥污水,贡献率平均值分别为34%和27%。

注释

①冯江. 1960. 昭通盆地水文地质普查报告[R].

References

- Boshers D S, Granger J, Tobias C R, Böhlke J K, Smith R L. 2019. Constraining the oxygen isotopic composition of nitrate produced by nitrification[J]. *Environmental Science and Technology*, 53(3): 1206–1216.
- Boumaiza L, Chesnaux R, Drias T, Walter J, Huneau F, Garel E, Knoeller K, Stump C. 2020. Identifying groundwater degradation sources in a Mediterranean coastal area experiencing significant multi-origin stresses[J]. *Science of the Total Environment*, 746: 141203.
- Chen F, Jia G, Chen J. 2009. Nitrate sources and watershed denitrification inferred from nitrate dual isotopes in the Beijiang River, south China[J]. *Biogeochemistry*, 94: 163–174.
- Chen Jianyao, Wang Ya, Zhang Hongbo, Zhao Xinfeng. 2006. Overview the studies of nitrite pollution in groundwater[J]. *Progress in Geography*, 25(1): 34–44(in Chinese with English abstract).
- Clague J C, Stenger R, Clough T J. 2015. Evaluation of the stable isotope signatures of nitrate to detect denitrification in a shallow groundwater system in New Zealand [J]. *Agriculture Ecosystems & Environment*, 202: 188–197.
- Grimmeisen F, Lehmann M F, Liesch T, Goeppert N, Klinger J, Zopfi J, Goldscheider N. 2017. Isotopic constraints on water source mixing, network leakage and contamination in an urban groundwater system[J]. *Science of the Total Environment*, 583: 202–213.
- Hosono T, Tokunaga T, Kagabu M, Nakata H, Orishikida T, Lin I, Shimada J. 2013. The use of $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ tracers with an understanding of groundwater flow dynamics for evaluating the origins and attenuation mechanisms of nitrate pollution[J]. *Water Research*, 47(8): 2661–2675.
- Hu M, Liu Y, Zhang Y, Dahlgren R A, Chen D. 2019. Coupling stable isotopes and water chemistry to assess the role of hydrological and biogeochemical processes on riverine nitrogen sources[J]. *Water Research*, 150:418–430.
- Jin Zanfang, Zhang Wenliao, Zheng Qi, Zhu Chenyang, Li Feili. 2018. Contribution of nitrogen sources in water sources by combining nitrogen and oxygen isotopes and SIAR [J]. *Environmental Science*, 39(5): 2039–2047(in Chinese with English abstract).
- Kendall C. 1998. Tracing Nitrogen Sources and Cycling in Catchments[M]. Amsterdam: Elsevier Science, 517–576.
- Li C, Li S L, Yue F J, He S N, Liu C Q. 2020. Nitrate sources and formation of rainwater constrained by nitrate isotopes in Southeast Asia: Example from Singapore[J]. *Chemosphere*, 241:125024.
- Liang Xing, Sun Liqun, Zhang Xin, Zhang Jie, Fu Pengyu. 2020. Mechanism of inorganic nitrogen transformation and identification of nitrogen sources in water and soil [J].*Environmental Science*, 41(9): 4333–4344(in Chinese with English abstract).
- Liao Lei, He Jiangtao, Zeng Ying, Peng Cong, Huang Deliang. 2016. A study of nitrate background level of shallow groundwater in the Liujiang Basin[J]. *Geology in China*, 43(2): 671–682(in Chinese with English abstract).
- Lin J, Böhlke J K, Huang S, Gonzalez–Meler M, Sturchio N C. 2019. Seasonality of nitrate sources and isotopic composition in the Upper Illinois River[J]. *Journal of Hydrology*, 568:849–861.
- Liu J, Shen Z, Yan T, Yang Y. 2018. Source identification and impact of landscape pattern on riverine nitrogen pollution in a typical urbanized watershed, Beijing, China[J]. *Science of the Total Environment*, 628/629:1296–1307.
- Lu Lu, Dai Erfu, Cheng Qianding, Wu Zhenzhen. 2019. The sources and fate of nitrogen in groundwater under different land use types: Stable isotope combined with a hydrochemical approach [J]. *Acta Geographica Sinica*, 74(9): 1878–1889(in Chinese with English abstract).
- Nyilyitya B, Mureithi S, Bauters M, Bauters M, Boeckx P. 2021. Nitrate source apportionment in the complex Nyando tropical river basin in Kenya[J]. *Journal of Hydrology*, 594(12):125926.
- Panno S V, Kelly W C, Hwang H H, Greenberg S E, O’Kelly D J. 2006a. Characterization and identification of Na–Cl sources in ground water [J]. *Ground Water*, 44: 176–187.
- Panno S V, Kelly W R, Martinsek A T, Hackley K C. 2006b. Estimating background and threshold nitrate concentrations using probability graphs [J]. *Ground Water*, 44, 697–709.
- Parnell A C, Inger R, Bearhop S, Jackson A L, Rands S. 2010. Source partitioning using stable isotopes: coping with too much variation [J]. *PLoS ONE*, doi:10.1371/journal.pone.0009672.
- Peterson B J, Wollheim W M, Mulholland P J, Webster J R, Meyer J L, Tank J L, Marti E, Bowden W B, Valett H M, Hershey A E, McDowell W H, Dodds W K, Hamilton S K, Gregory S, Morrall D D. 2001. Control of nitrogen export from watersheds by headwater streams [J].*Science*, 292(5514):86–90.
- Ren Kun, Pan Xiaodong, Liang Jiapeng, Peng Cong, Zeng Jie. 2021. Sources and fate of nitrate in groundwater in a typical karst basin: Insights from carbon, nitrogen, and oxygen isotopes[J]. *Environmental Science*, 42(5): 2268–2275(in Chinese with English abstract).
- Seiler R L. 2005. Combined use of ^{15}N and ^{18}O of nitrate and ^{11}B to evaluate nitrate contamination in groundwater[J]. *Applied Geochemistry*, 20(9):1626–1636.

- Tian Yongzhu, Han Zhiwei, Zhao Ran, Li Geng, Zeng Xiangying, Huang Jiayan. 2020. Analysis of nitrate sources in different waters of a karst basin [J]. *Environmental Science*, 41(7): 3157–3164(in Chinese with English abstract).
- Xu Chunying, Li Yuzhong, Li Qiaozhen, Mao Lili, Lin Wei, Qiang Xiaojing, Zheng Qian. 2016. Determination of ^{15}N and ^{18}O isotope abundance in the extractable soil nitrate by the denitrifier method[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 35(9):1829–1836.
- Xue Dongmei, Baets B D, Cleemput O V, Hennessy C, Berglund M, Boeckx P. 2012. Use of a Bayesian isotope mixing model to estimate proportional contributions of multiple nitrate sources in surface water[J]. *Environmental Pollution*, 161: 43–49.
- Xue D, Botte J, Baets B D, Accoe F, Boeckx P. 2009. Present limitations and future prospects of stable isotope methods for nitrate source identification in surface and groundwater[J]. *Water Research*, 43(5):1159–1170.
- Yin Chao, Yang Haiquan, Chen Jingan, Guo Jianyang, Wang Jingfu, Zhang Zheng, Tang Xunyin. 2020. Tracing nitrate sources with dual isotopes and hydrochemical characteristics during wet season in Lake Caohai, Guizhou Province [J]. *Journal of Lake Sciences*, 32(4): 989–998(in Chinese with English abstract).
- Yue F J, Li S L, Liu C Q, Zhao Z Q, Hu J. 2013. Using dual isotopes to evaluate sources and transformation of nitrogen in the Liao river, northeast China [J]. *Applied Geochemistry*, 36:1–9.
- Zhang H, Kang X, Wang X, Zhang J, Chen G. 2020. 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*, 703:135074.
- Zhang Xu, Hao Hongbing, Liu Kanglin, Mao Wulin, Xiao Yao, Zhang Wen. 2020. Hydrogeochemical characteristics and genetic model of Oiga Graben Geothermal Waters System in Tibet[J]. *Geology in China*, 47(6):1702–1714(in Chinese with English abstract).
- Zhang Y, Kelly W R, Panno S V, Liu W T. 2014. Tracing fecal pollution sources in karst groundwater by Bacteroidales genetic biomarkers, bacterial indicators, and environmental variables [J]. *Science of the Total Environment*, 490: 1082–1090.
- Zhang Y, Shi P, Li F, Wei A, Song J, Ma J. 2018. Quantification of nitrate sources and fates in rivers in an irrigated agricultural area using environmental isotopes and a Bayesian isotope mixing model [J]. *Chemosphere*, 208:493–501.
- Zheng W, Wang S, Tan K, Lei Y. 2019. Nitrate accumulation and leaching potential is controlled by land-use and extreme precipitation in a headwater catchment in the North China Plain [J]. *Science of the Total Environment*, 707:136168.
- Zhu A, Chen J, Gao L, Shimizu Y, Liang D, Yi M, Cao L. 2019. Combined microbial and isotopic signature approach to identify nitrate sources and transformation processes in groundwater[J]. *Chemosphere*, 228:721–734.

附中文参考文献

- 陈建耀, 王亚, 张洪波, 赵新峰. 2006. 地下水硝酸盐污染研究综述[J]. *地理科学进展*, 25(1): 34–44.
- 金赞芳, 张文辽, 郑奇, 朱晨阳, 李非里. 2018. 氮氧同位素联合稳定同位素模型解析水源地氮源[J]. *环境科学*, 39(5): 2039–2047.
- 梁杏, 孙立群, 张鑫, 张杰, 付鹏宇. 2020. 无机态氮素转化机制及水土体氮源识别方法[J]. *环境科学*, 41(9): 4333–4344.
- 廖磊, 何江涛, 曾颖, 彭聪, 黄德亮. 2016. 柳江盆地浅层地下水硝酸盐背景值研究[J]. *中国地质*, 43(2): 671–682.
- 路路, 戴尔阜, 程千钉, 邬真真. 2019. 基于水环境化学及稳定同位素联合示踪的土地利用类型对地下水体氮素归趋影响[J]. *地理学报*, 74(9): 1878–1889.
- 任坤, 潘晓东, 梁嘉鹏, 彭聪, 曾洁. 2021. 碳氮氧同位素解析典型岩溶流域地下水中硝酸盐来源与归趋[J]. *环境科学*, 42(5): 2268–2275.
- 田永著, 韩志伟, 赵然, 李耕, 曾祥颖, 黄家琰. 2020. 岩溶流域不同水体硝酸盐的来源解析[J]. *环境科学*, 41(7): 3157–3164.
- 谢先军, 甘义群, 刘运德, 李俊霞, 李小倩, 杜尧. 2019. 环境同位素原理与应用[M]. 北京: 科学出版社.
- 徐春英, 李玉中, 李巧珍, 毛丽丽, 林伟, 强晓晶, 郑欠. 2016. 土壤浸提液中硝酸盐氮氧同位素组成的反硝化细菌法测定[J]. *农业环境科学学报*, 35(9): 1829–1836.
- 殷超, 杨海全, 陈敬安, 郭建阳, 王敬富, 张征, 唐续尹. 2020. 基于水化学和氮氧同位素的贵州草海丰水期水体硝酸盐来源辨析[J]. *湖泊科学*, 32(4): 989–998.
- 章旭, 郝红兵, 刘康林, 毛武林, 肖尧, 张文. 2020. 西藏沃卡地堑地下水热水水文地球化学特征及其形成机制[J]. *中国地质*, 47(6): 1702–1714.