

庆祝中国地质科学院建院 60 周年; 庆祝中国地质科学院建院 60 周年

地下水水质评价与水资源管理： 水文地球化学与同位素手段的应用研究

焦杏春

(国家地质实验测试中心, 中国地质科学院生态地球化学重点实验室, 北京 100037)

内容提要: 水文地球化学应用于地下水问题的研究可以追溯到 2000 年以前, 近代同位素手段日渐发达, 二者结合在地下水径流特征分析、水岩相互作用过程、地下水咸化、地下水资源管理以及地下水水质问题研究等方面发挥着重要作用。本文概述了近年来应用水文地球化学与同位素结合的手段研究地下水水质与水资源管理若干问题的成果及进展, 着重回顾了地下水咸化、地下水硝酸盐及微量有机污染物的污染研究中上述手段的应用成果。文末展望了今后应用水文地球化学与同位素结合的手段开展地下水有机污染研究的前景, 认为该手段可以为地下水中新型及持久性有机污染物的来源及污染特征研究做出重要贡献。

关键词: 水文地球化学; 同位素; 地下水; 硝酸盐; 微量有机污染物

Assessment of groundwater quality and groundwater resource management: hydrogeochemical and stable isotope approaches

Xingchun Jiao

(National Research Center for Geoanalysis, Key Laboratory of China Academy of Geological Science for Eco-geochemistry, Beijing 100037, China)

Abstract: Researches on groundwater by hydrogeochemical approach could be originated to more than 2000 years ago, when Pliny the Elder, recorded the first law of hydrogeocemistry that Waters take on the properties of the rocks through which they pass. With the development of isotope analysis, the combination of the two methods played an important role on researches of groundwater flow paths, water-rock interaction, groundwater salinization, groundwater resource management and groundwater quality assessment. This paper reviewed the progresses and achievements of researches on groundwater quality and resource management using hydrogeochemical and stable isotope approaches, focusing on the research area of groundwater salinization, nitrate and trace organic pollutants and water resource management. Future research focus was discussed at the end of the paper, where the author proposed emerging organic pollutants in groundwater be warrant further attention by hydrogeochemical and stable isotope approaches.

Keywords: hydrogeochemistry; stable isotope; groundwater; nitrate; emerging organic pollutant

注: 本文受国家自然科学基金项目 (NO.41171370, NO.21307018) 及中国地质调查局项目 (1212011220058) 资助。

收稿日期: XX-XX-2016;

作者简介: 焦杏春, 女, 1977 年生。国家地质实验测试中心副研究员, 主要研究方向为环境地球化学。E-mail: jiaoxch@pku.edu.cn.

1 引言

自从古罗马哲学家老普利尼 (Pliny the Elder, 23-79AD) 记录第一条水文地球化学规则以来,流水呈现出与它所经过的岩石相似的性质,科学家和哲学家对水文地球化学的运用已经历了 2000 余年 (Edmunds, 2009)。早期的水文地质研究倾向于水岩相互作用、径流走向、水文地球循环特征等方面,现代水文地球化学更注重应用于水资源管理及水污特征染等的研究 (Edmunds, 2009)。上世纪 60、70 年代,随着工业化进程加剧,水资源短缺与水质恶化问题凸显,水文地球化学在地下水污染及相关问题研究中的作用更为重要 (Gibbs, 1967; Eriksson and Khunakasem, 1969; Langmuir, 1969, 1971)。与此同时,元素的检测仪器从 AAS 发展到 ICP-AES 再到 ICP-MS,多元素以及含量在 $\mu\text{g/L}$ 水平以下微量元素的检测技术取得突破,水文地球化学的应用得以扩展到酸雨、孔隙水等微小体积样品分析领域 (Small and Miller, 1982; Kinniburgh and Miles, 1983; Moss and Edmunds, 1992; Saether and Andreassen, 1995)。对水资源评价和水质分析做出重要贡献的另一工具——稳定同位素技术在这段时期也得到快速发展。1961 年, Craig 在《科学》杂志上发表了经典文章“isotopic variations in meteoric waters”(全球降水的同位素组成差异) (Craig, 1961),标志着同位素手段在自然水体中的系统应用开始。历经 50 余年的发展,同位素手段已与水文地球化学分析手段紧密的融合在一起,在建立地下水循环过程概念模型、了解水质演化、判断地下水补给水源以及地下水溶质的溯源等方面发挥着重要的作用 (Fritz and Fontes, 1980; Clark and Fritz, 1997; Mook, 2001; Cook and Herczeg, 1999; Aggarwal et al., 2005)。

众所周知,地下水资源是干旱、半干旱地区工业、农业和生活用水的重要来源。例如在西班牙,地下水提供了总用水量的 1/5,并灌溉了全国 1/3 以上的农田 (De Stefano et al., 2015)。我国首都北京市同样处于温带半干旱半湿润地带,水资源天然禀赋不足,全市 2/3 以上的供水来自地下水资源 (北京市水资源公报, 2014)。自 20 世纪 70 年代以来,北京因地表水的减少和地下水开采量增加,地下水逐年亏损。超量开采地下水造成水位下降,形成水位降落漏斗,产生地面沉降、水质污染等问题 (北京市地下水保护和污染防治行动方案, 2013)。为缓解紧张的用水形势,保障城市供水,很多地区利用再生水进行农田灌溉 (唐京春, 2003; Kinny et al., 2006)。但目前多数城市工业废水和城市生活污水排放量大幅增加,污水处理设施能力明显不足,再生水灌溉严重威胁到地下水水质安全 (刘润堂和许建中, 2002; Fatta-Kassinos et al., 2011; Assouline et al., 2015)。在沿海地区,地下水超采还会引发海水入侵,导致地下水咸化、地下水水质退化等问题 (Carol et al., 2009; 杨吉龙等, 2012)。面临日益严峻的地下水资源短缺及地下水水质恶化等问题,人们迫切的需要地下水水质状况、

污染状况、污染物来源、迁移及归趋、水资源管理等等方面展开深入细致的研究。水文地球化学特征与同位素特征分析相结合的研究方法,已成为广大研究者用于研究地下水资源管理及N、S等污染物来源及迁移转化的重要手段([Bottrell et al., 2008](#); [Chae et al., 2009](#); [Choi et al., 2011](#); [Carreira et al., 2008](#))。

本文将就水文地球化学与环境同位素分析手段在地下水资源与水质评价研究中的应用现状与成果做一回顾,着重概述水文地球化学与环境同位素分析手段在地下水咸化、地下水污染及地下水资源管理研究中的应用,并在此基础上展望今后水文地球化学与环境同位素分析手段的应用空间及有关发展趋势。

2 地下水咸化

海滨地区地下水超采引发海水入侵灾害造成地下水咸化，在干旱半干旱地区尤为严重（Shietal., 2001; Kim et al., 2003; 杨吉龙等, 2012）。在葡萄牙的大西洋海岸，从北部的 Aveiro 到南部的 Algarve，都发生了因超采引起的地下水咸化灾害，并逐步向内陆延伸（Carreira et al., 2014）。我国环渤海地区由于淡水资源匮乏，地下淡水资源是居民饮用水及工农业用水的重要组成部分，地下水连年超采，引发严重的海水入侵，已经破坏了部分滨海水源地（杨吉龙等, 2012）。除海水入侵以外，地下水的咸化还归因于其他过程，如古咸水补给（Aquilina et al., 2002; Duriez et al., 2008; Edmunds and Milne, 2001）、表层水盐分溶解与渗滤（Han et al., 2011; Khaska et al., 2013; Sola et al., 2014; Vengosh et al., 2005, 1999）、水岩相互作用使矿物溶解（Cendón et al., 2008; Lucas et al., 2010; Merchán et al., 2015; Mongelli et al., 2013）、蒸发浓缩过程（Cary et al., 2013）以及污水回灌等（Cruz-Fuentes et al., 2014; Perrin et al., 2011）。地下水咸化往往是上述几个因素共同作用的结果，要区分地下水咸化的来源及作用过程，将是一个非常复杂的难题（Chaudhuri and Ale, 2014）。

环境同位素的组成特征是识别海水入侵及其他地下水咸化过程的重要工具。地下水的同位素组成与盐度的变化关系如图 1 所示。当地下水咸化主要是由海水入侵引起时，地下水的同位素组成（ $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^2\text{H}$ ）呈现出与海水一致的现象。当地下水发生盐分矿物溶解、或表层盐水渗滤导致地下水盐度增高时，地下水同位素组成并不会发生变化（图 1）。应用水文地球化学分析与环境同位素特征分析相结合，就可以区分地下水咸化的不同来源（Edmunds and Droubi, 1998; Yurtsever, 1997）。

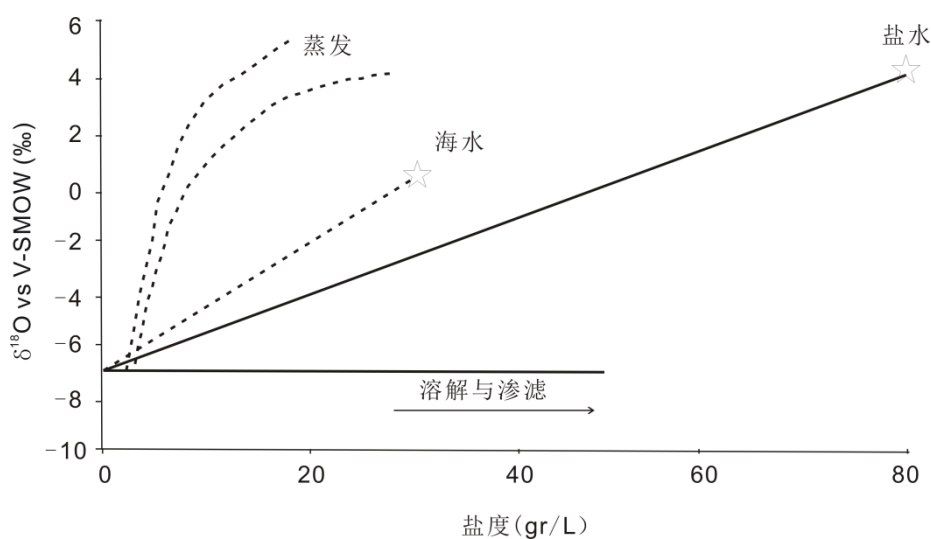


图 1 不同咸化过程地下水同位素组成与盐度变化关系（改自 Gonfiantini and Zuppi, 2003）

Fig. 1 $\delta^{18}\text{O}$ vs salinity: change in isotopic composition of water, ascribed to different salinization processes
(adapted from Gonfiantini and Zuppi, 2003)

Cary 等 (2015) 通过分析地下水中溶解氧、电导率、总溶解性固体 (TDS) 以及 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等多种离子含量, 结合 $\delta^2\text{H}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 和 $\delta^{11}\text{B}$ 等多元素同位素组成分析, 探讨了巴西东北部重要沿海城市 Recife 地区地下水咸化的来源与主要过程。经分析, Cabo 与 Beberibe 两地深层地下水中 Na 离子与 B 元素贫化而 Ca 离子与 Sr 元素富集, 显示有明显的咸水引入, 并发生相应的离子交换。 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 和 $\delta^{11}\text{B}$ 同位素特征分析结果表明, 两含水层地下水中混合了 6%-8% 的海水 (Cary et al., 2015)。 $\delta^2\text{H}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 同位素分析表明 Recife 平原地区地下水咸化是由古海水汇入以及浅层地下水蒸发浓缩造成的 (Cary et al., 2015)。杨吉龙等 (2012)、Xue et al. (2000) 通过水文地球化学与环境同位素结合分析, 对我国滨海地区地下水海水入侵程度、盐分来源以及入侵机理进行了研究。研究者以大连大魏家水源地为研究对象, 对地下水 $\delta^2\text{H}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 同位素的组成进行了分析, 结合 Cl- 浓度分布, 作者认为研究区除海水入侵淡水含水层增加了地下水中的盐分外, 浅层地下水的蒸发也对地下水中盐分的累积起到了重要作用。根据不同水体中 $\delta^{34}\text{S}-\text{SO}_4$ 、 $\delta^{13}\text{C}-\text{HCO}_3$ 等同位素特征, 结合水化学成分 (如 SO_4^{2-} 、Cl-) 分析认为, 研究区微咸水和咸水并不是地下水淡水和海水机械混合而成, 而是在混合作用基础上还发生了如石膏、碳酸盐岩的溶解和沉淀等地球化学作用。通过对环境稳定同位素 ($\delta^2\text{H}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$) 和放射性同位素 (^3H 和 ^{14}C) 进行分析, 结合地球化学数据, Carreira et al. (2014) 识别出葡萄牙内陆地区地下水咸化的主要来源包括: 海水入侵、深层盐水稀释、以及浅层灌溉水的蒸发。研究区大部分地下水的 $\delta^2\text{H}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 值均位于全球降水线上或在附近, 说明当地地下水主要来自降水补给。在近海地区, 地下水 Cl- 浓度升高, 电导率升高, 体现出与海水混合、盐分溶解的影响。利用放射性 C 同位素、环境稳定同位素和水文地球化学资料, 便可从多种途径解释地下水盐分升高的来源, 甚至区分古海洋水和现代海水的入侵比例 (Sukhija et al., 1996)。而近代人为活动如对地下水超采、采用污水灌溉等, 已成为仅次于海水入侵引发地下水盐化、地下水水质退化的过程 (Edmunds and Droubi, 1998)。采用 Cl 与 $\delta^{18}\text{O}$ 的关系作为指示地下水蒸发浓缩程度的一个经典常用指标, 可以判断污水回灌引起的盐分变化 (Herczeg and Edmunds, 1999)。

多个研究结论证实, 水文地球化学结合同位素的方法可以很好地判断海水入侵淡水含水层的行为以及咸淡水的混合关系 (杨吉龙等, 2012; Xue et al., 2000)。环境同位素 ($\delta^2\text{H}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$) 结合水文地球化学特征 (电导率、主要离子、微量离子等) 的分析方法, 是区分地下水咸化来源及各种过程的有效手段。

3 地下水污染

图 2 描述了自古以来地下水水质与人为影响的演变过程，可以看到，随着近现代工业化不断发展，人类对地下水资源需求量增大，取水井深不断增加，地下水污染逐步显现。其中，农业面源污染、城市生活污水及工业固体废物处置是造成地下水有机与无机污染的主要人为活动（Edmunds, 2009），也是目前研究者重点关注的研究领域。

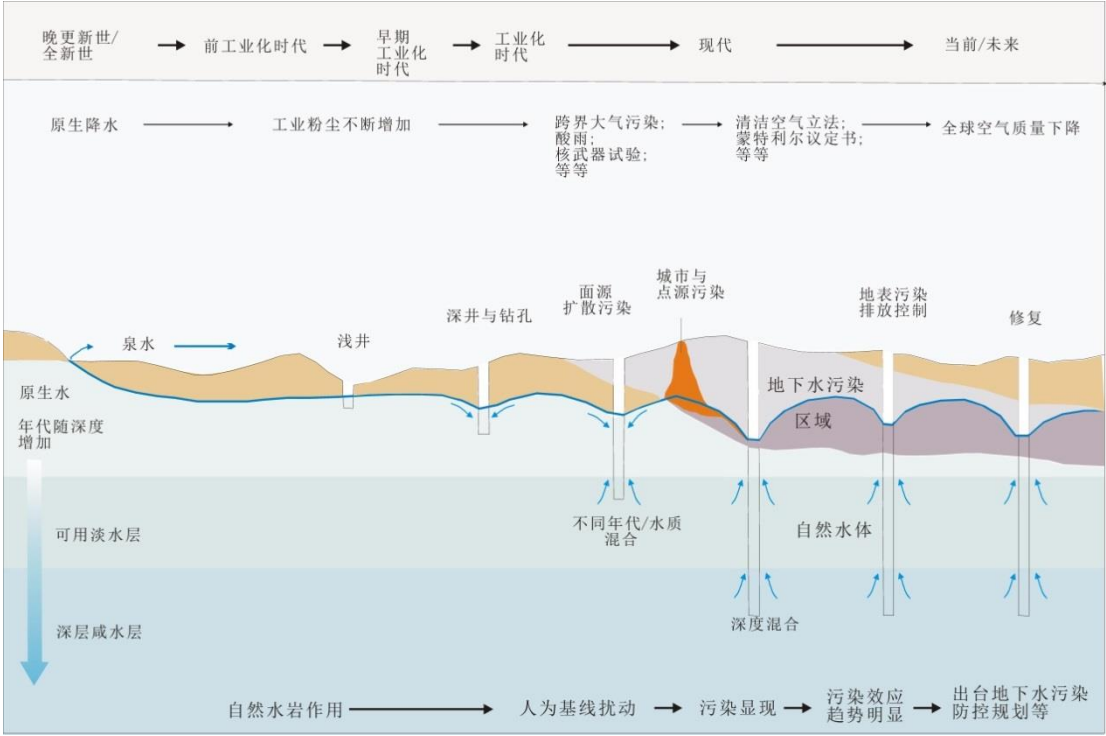


图 2 地下水质量及人为活动影响的演化过程（改自 Edmunds, 2009）

Fig. 2 Evolution of groundwater quality and progressive impacts of human influence (Adapted from Edmunds, 2009)

近 50 年以来，为了应对人口增长对粮食的需求，以地下水灌溉为前提的农业生产活动，如印度等国家为提高粮食产量提出的“绿色革命”，造成了地下水位的持续严重下降（Perrin et al., 2011）。在我国，单位耕地面积化肥及农药用量分别为世界平均水平的 2.8 倍和 3 倍，大量化肥和农药通过土壤渗透等方式污染地下水；部分地区长期利用污水灌溉，对农田及地下水环境构成危害，农业区地下水氨氮、硝酸盐氮、亚硝酸盐氮超标和有机污染日益严重（全国地下水污染防治规划 2011-2020）。人口急剧增长和城市规模扩大使生活污水的排放量不断增加，而废污水处理设施建设相对滞后，大量废污水未经处理或者未处理完全即排放到环境中，成为地下水污染的重灾区（北京市地下水保护与污染防控行动方案, 2013）。我国大部分农村地区的生活垃圾仍处在随意丢弃的阶段，城市地区多处非正规垃圾填埋场几乎没有防渗措施，垃圾渗滤液严重威胁地下水环境安全。工业固体废物的不当处置会造成渗漏污染地下水，石油化工行业勘探、开采及生产等活动显著影响地下水水质，工业企业通过渗井、渗坑

和裂隙排放、倾倒工业废水，造成地下水污染。当前，我国相当部分地下水面临严重污染，部分地区地下水污染程度仍在不断加重（[全国地下水污染防治规划 2011-2020](#)）。当前及未来形势下，人类需要识别地下水污染的来源，追踪地下水污染物的迁移转化行为，了解地下水污染物的消减机制，为地下水资源的再生及可持续利用提供支持。

3.1 硝酸盐污染

硝酸盐是地下水中最为普遍的一类污染，主要与农业上施用氮肥等活动、垃圾集中处理、工业废水排放、动物养殖等活动相关（[Bordeleau et al., 2008](#); [Deutsch et al., 2006](#)）。不同来源的硝酸盐显示出不同的 N、O 同位素比值特征。因此，通过分析地下水中硝酸盐的 $\delta^{15}\text{N}$ 与 $\delta^{18}\text{O}$ 值，可以判断地下水中硝酸盐污染的主要来源（[Heaton et al., 2012](#); [Zhang et al., 2014](#); [Popescu et al., 2015](#); [Urresti-Estala et al., 2015](#)）。结合水文地球化学数据，还可对硝酸盐污染物的生物地球化学转化过程进行评价（[Böttcher et al., 1990](#); [Baulch et al., 2011](#); [Itoh et al., 2011](#)）。

研究资料显示，工业化肥的 $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3$ 一般在 $-9.2\text{‰}\sim+14.5\text{‰}$ 之间（[Wassenaar, 1995](#)），而动物粪肥的 $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3$ 一般在 $10\text{‰}\sim 20\text{‰}$ 之间（[Mariotti et al., 1981](#); [Heaton, 1986](#); [Fogg et al., 1998](#); [Bateman and Kelly, 2007](#); [Wassenaar, 1995](#)），且 $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3$ 普遍低于 15‰ （[Wassenaar, 1995](#)）。[Matitatos \(2016\)](#) 分析了希腊中部 Asopos 盆地 24 孔井水中硝酸盐的同位素，结果表明， $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3$ 位于 $-9.2\text{‰}\sim+14.5\text{‰}$ 之间，平均 $5.4\pm 1.2\text{‰}$ ($n=24$)； $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3$ 位于 $-2.6\text{‰}\sim+13.8\text{‰}$ 之间，平均 $2.5\pm 1.5\text{‰}$ ($n=24$)。在空间分布上，位于城区和工业区的地下水 $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3$ 值显著高于农区地下水 $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3$ 值。在城市工业密集的区域，地下水中的 $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3$ 值也明显偏高（[Matitatos, 2016](#)）。地下水硝酸盐的生物地球化学转化过程，包括硝化作用与反硝化作用，也可从 N、O 的同位素比值变化上反映出来。好氧条件下的硝化过程中， NH_4^+ 被氧化为 NO_3^- ， ^{14}N 发生富集而 ^{15}N 贫化（[Mariotti et al., 1981](#)）， $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3$ 值介于 $<-5\text{‰}$ 到 $+15\text{‰}$ 之间（[Durka et al., 1994](#); [Mayer et al., 2001](#); [Wassenaar and Hendry, 2007](#)）。厌氧条件下， NH_4^+ 迅速完成硝化反应，生成富集 ^{15}N 的硝酸盐产物（[Exner and Spalding, 1994](#)）。结合十项水文地球化学指标的分析（Electrical Conductivity, Mg, Cl, SO_4 , NO_3 , Total Organic Carbon, K, As, SiO_2 and Zn），[Matitatos \(2016\)](#) 推断 Asopos 盆地研究区地下水硝酸盐污染主要来自城市和工业废水，地下水硝酸盐的硝化速率受含水层岩石组成的影响，且未观测到反硝化作用的发生。而水稻田的灌溉补给和反硝化作用可显著降低地下水硝酸盐浓度（[Chae et al., 2009](#)）。

地下水中 NO_3^- 富集，会促进沉积岩含水层中的硫铁矿发生氧化，进而使地下水硫酸盐浓度升高（[Moncaster et al., 2000](#); [Puwels et al., 2000](#); [Schwientek et al., 2008](#)）。硫酸盐是地下

水中普遍存在的一类化合物,来源于多种人为源和自然源,包括土壤施用的农业化学品淋滤、酸雨、石灰岩含水层中硫化铁矿物的氧化与溶解等 (Moncaster et al., 2000)。饮用水中硫酸盐含量过高,还会影响到水的硬度和口感 (Trettin et al., 2002)。不同来源的硫酸盐 $\delta^{34}\text{S}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值表现不同,在区域尺度上存在多个含水层交界的地下水系统中,研究者利用 $\delta^{34}\text{S}$ 和 $\delta^{18}\text{O}\text{-SO}_4$ 作为硫酸盐的物理过程和生物地球化学过程的指示物 (Dogramaci et al., 2001)。Bottrell 等 (2008) 发现硫铁矿氧化生成的硫酸盐化合物具有 $\delta^{34}\text{S}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 极度贫化的特征;而未遭受人为污染的深层水显示出与前工业化时代降水一致的 $\delta^{34}\text{S}$ 富集特征。为探究地下水中硫酸盐的人为源与自然源 (硫铁矿氧化) 组成关系, Moncaster 等 (2000) 通过一个简单的二维模型模拟了理想状态下石灰岩含水层中硫酸盐的不同来源关系 (式 1)。假设在这个理想系统中,硫酸盐无转化无沉淀,则:

$$C_g \cdot \delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)_g = C_a \cdot \delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)_a + C_p \cdot \delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)_p,$$

其中,

C: 浓度;

$\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)$: 硫酸盐 S 同位素组成;

g: 地下水总硫酸盐;

a: 人为源硫酸盐;

p: 硫铁矿氧化硫酸盐;

由于:

$$C_g = C_a + C_p,$$

则:

$$\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)_g = (n) (\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)_a) + (1-n) (\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)_p),$$

其中,

n = 人为源硫酸盐的比例。

利用上述模型, Moncaster 等 (2000) 计算得到在 Lincolnshire Limestone aquifer 约有 66%~88% 的硫酸盐来自人为源,印证了浅层地下水主要是遭受污染的现代水的说法 (Bishop and Lloyd, 1990)。

3.2 微量有机污染

在我国,地下水有机污染研究起步较晚,但已在一些地区发现了严重的地下水有机污染事件(高存荣和王俊桃, 2011)。当前,各类化学品通过工业废水、矿山等点源污染和土地施用化肥、农药等面源污染进入到地下水中,持续发展的高灵敏度和高选择性分析测试技术使得地下水中的新型微量污染物得以不断被检出(Richardson and Ternes, 2011)。地下水的有机污染已引起越来越多的关注,地下水污染研究已从无机污染转向有机污染,微量有机污染上升为地下水环境保护领域的首要问题(高存荣和王俊桃, 2011)。

我国至今仍沿用的《地下水质量标准 GB/T 14848-93》,由原国家环保总局于 1994 年发布,地下水质量评价体系共包含 39 项指标,其中的微量有机污染物指标仅有六六六和滴滴涕 2 项(GB/T 14848-93, 1994)。2005 年,国土资源部启动全国地下水污染调查评价工作,地下水微量有机污染物调查指标大幅增加至 39 项,包括卤代烃 15 项,氯代苯 5 项,单环芳烃 8 项,有机氯农药 11 项(文冬光等, 2008; 张兆吉等, 2012)。近年来,不断加快的城市化进程使工业污染和农业污染大幅增加,大量未被列入地下水质量监控的新型微量有机污染物(Emerging Organic Contaminants, EOCs)进入到地下水环境中,对生态环境和人体健康造成潜在威胁(Balderacchi et al., 2013)。美国地质调查局统计的数据显示,EOCs 污染物含量已占到美国水体中污染物总量的 1/5 左右(USGS, 2014)。这些有机污染物包括药物、个人护理品、农药降解产物、全氟化合物及其转化产物等等,种类极其繁多(Postigo and Barcelo, 2015)。而由于 EOCs 化合物分析技术复杂,对仪器选择性高等,至今未被列入地下水有机污染调查清单。

地下水中微量有机污染物的来源、含量、迁移转化等行为,除与污染物的生产和用量相关外,还与化合物的物理化学特征有关,如水溶解度 S 、辛醇-水分配系数 $\log K_{ow}$ 、有机碳-水分配系数 $\log K_{oc}$ 等。水溶解度高、 $\log K_{ow}$ 高的化合物倾向在地下水中富集,如 2 环、3 环和 4 环多环芳烃($\log K_{ow} < 5$)相较 5 环和 6 环($\log K_{ow} > 6$)多环芳烃在地下水中的检出率明显较高,萘和菲是很多地区地下水中多环芳烃的优势同系物(Bi et al., 2012; Han et al., 2013; Zhang et al., 2014)。此外,含水层的地质条件、水文地球化学特征也是影响地下水中微量有机污染物富集的关键因素。非承压含水层及地下水滞留时间短的含水层,如卡斯特含水层和浅层冲击含水层,通常微量有机污染物的含量较高(Lapworth et al., 2012)。

研究普遍认为,地下水中的有机污染通常与污水回灌、畜牧养殖、农业化肥与农药使用等人类活动相关(Berner et al., 2002; Hosono et al., 2011; Balderacchi et al., 2013; Lapworth et al., 2012),这些人为活动的影响大部分显示出地下水中 NO_3^{2-} 离子浓度较高的特征(Estevez

et al., 2016)。通过硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 同位素特征, 进一步可识别出地下水中不同有机污染物的来源及贡献 (Mongelli et al., 2013)。硫酸盐是地下水污染的另一指标, 通常在人为污染越多的地方硫酸盐含量越高 (Berner et al., 2002; Hosono et al., 2007, 2011; Moncaster et al., 2000; Otero et al., 2008)。结合 $\delta^{34}\text{S-SO}_4$ 、 $\delta^{18}\text{O-SO}_4$ 同位素特征分析, 可以判断地下水的补给以及污染物的来源 (Bottrell et al., 2008; Dogramaci et al., 2001; Tuttle et al., 2009)。应用水文地球化学分析与稳定同位素特征相结合的手段探寻地下水有机污染物的来源及转化, 在有工厂污水排放、畜禽养殖、污水回灌等多种人类活动混合的复杂区域, 显得更为有效 (Heaton et al., 2012)。

郭华明等 (2001) 选择我国南阳油田作为研究区, 根据近似地下水流线方向地下水中总油质量浓度和 Fe、Mn 等无机组分的变化势态, 结合含水介质化学分析结果, 发现有机物污染严重的地方地下水总油质量浓度就高, 而硫酸盐与总油质量浓度之间的变化关系明显。认为硫酸盐和 Fe、Mn 可作为地下水有机污染的地球化学标志物。Estevez et al. (2016) 对位西班牙某高尔夫球场地地下水中的微量有机污染物进行了分析, 包括一些优先控制的微量有机污染物 (多环芳烃、有机氯农药等) 以及典型新型持久性有机污染物 (药物) 的含量情况, 同时分析了 $\delta^{15}\text{N-NO}_3$ 、 $\delta^{18}\text{O-NO}_3$ 和 $\delta^{34}\text{S-SO}_4$ 、 $\delta^{18}\text{O-SO}_4$ 同位素。作者认为污染物的含量与地下水的水文地质条件、稳定同位素特征之间均存在明显的相关关系。位于补给区域的井水中污染物含量以及 $\delta^{15}\text{N-NO}_3$ 同位素指标均处于较低水平; 而用于灌溉的再生水中的硝酸盐、六氯苯、毒死蜱等有机污染物浓度明显较高。因此, 在研究地下水的新型有机污染物时, 可以根据研究区的水文地质特征及稳定同位素特征选择适合的监测井。Sassine et al. (2015) 首次使用三嗪类农药 (阿特拉津、西玛津及其降解产物) 作为农业活动污染的指示物, 结合 Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 、 NO_3^{2-} 等水文地球化学指标, 及 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^2\text{H}$ 、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 等同位素特征分析, 对法国某地浅层冲击含水层的补给水源进行了识别。这种多参数研究手段经主成分分析证实, 可以应用于较大尺度上地下水补给的来源以及地下水质量的管理研究 (Sassine et al., 2015)。

4 地下水资源管理

位于多个地区交界的含水层地下水资源管理需要精确而又详细的含水层边界与补给水源资料,对于地热资源这种十分宝贵的综合性矿产资源尤其如此(Vollhofer and Samek, 2010)。Pannonian 盆地是欧洲最大的内陆盆地,横跨匈牙利、罗马尼亚、塞尔维亚等八个国家和地区,随着各国对地下水资源的需求不断加大,建立一个共同的地下水与地热资源的管理方案十分必要(Varsányi et al., 2002; Varsányi and Ó.Kovács, 2009)。借助于 Cl^- 、 NO_3^{2-} 、 NO_2^- 、 SO_4^{2-} 等离子及元素分析,以及 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^2\text{H}$ 和 ^3H 、 ^{14}C 同位素分析, Szocs 等(2013)尝试对斯洛文尼亚东北-匈牙利西南部的跨界含水层进行描述。作者发现在斯洛文尼亚与匈牙利之间的地热资源确实存在跨界传输,两侧的地下水均为 Na-HCO_3 型、中度矿化,补给水源均来自大气降水,地下水从斯洛文尼亚流向匈牙利方向。在 Lendava-Szolnok 附近的含水层地下水类型虽然接近,却相对破碎且没有传输关系。通过 ^{14}C 测年监测,斯洛文尼亚一侧的地下水存在年代更古老的水源补给。作者认为地下水的地球化学组分变化可以提示补给路径与水源的变化, $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^2\text{H}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 等同位素的监测可以帮助获知地热资源的传输机制,这些信息对于地下水资源的适度开采和科学管理十分重要。在澳大利亚 Latrobe Valley, Gippsland Basin, 煤矿开采、页岩气开采、农业活动、居民生活用水等对地下水资源需求巨大,近 30 年来地下水位下降严重(Varma and Michael, 2010; Hofmann and Cartwright, 2013)。为探讨含水层之间的水力联系以及了解地下水滞留时间,评价 Latrobe Valley 地区地下水资源的可持续性, Hofmann and Cartwright (2013)分析了地下水中的水文地球化学指标,包括 Ca、K、Mg、Cl-等,以及稳定同位素信息, $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^2\text{H}$ 等,采用 ^3H 、 ^{14}C 同位素测定地下水的年龄,建立了地下水在不同含水层之间运移与交换的概念模型。研究区煤矿和页岩气开采使地下水流向发生了改变,不同含水层之间的主要离子、稳定同位素特征、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 等特征均比较接近,但 ^{14}C 的分布不一致,说明各含水层在水平和垂向上都发生了混合,不可再生的古地下水向第三纪到第四纪含水层作出了补给。为保障当地地下水资源的再生能力和可持续利用,必须对煤矿和页岩气开采采取规范和限制措施。同样,Warner 等(2013)研究了美国 Fayetteville 地区非常规天然气开采对地下水资源的影响,利用多个地球化学指标(Na 、 Ca 、 HCO_3^- 、 Cl^- 、TDS 等)、 CH_4 及其 C 同位素 $\delta^{13}\text{C-CH}_4$,以及其他多种同位素特征($\delta^{11}\text{B}$ 、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 、 $\delta^2\text{H}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C-DIC}$)的分析结果,并未得到浅层地下水质量退化与天然气开采存在相关关系的结论。上述研究结果有助于解决竞争性用水的问题,为区域性地下水资源管理提供支持,而这样的结论单纯通过地下水位分析是不能得到的。

5 展望

地下水资源作为干旱半干旱地区人们生活、生产活动的主要水源，在水质和水量上都受到来自人口增长和气候变化的威胁(Vörösmarty et al., 2000)。随着人口增长及粮食产量提高，地下水资源的需求量不断增加，多个地区地下水超采严重，地下水位持续下降(Saka et al., 2013)。各类工业废水、矿山开采产生的固体废物以及油气开采等活动中的大量深井，不但使各类有机和无机污染物源源不断的进入地下水，还从水文地质环境上改变了地下水的流向及汇流路径，地下水水质退化趋势明显(Estevez et al., 2016)。水文地球化学与环境同位素结合分析的方法，可以识别地下水水质的演化过程，追溯污染物的来源，区分自然源和人为源的特征，描绘跨界含水层间的源汇关系，为地下水资源的合理开发和利用提供科学依据。

当前，地下水水质评价仍以硝酸盐、铁、锰等无机指标为主(国家环保局, GB/T 14848-93; Directive, 2006/118/EC)，然而地下水的有机污染一直存在，且随着工业化发展有不断加重的趋势(Lapworth et al., 2012; Postigo and Barceló 2015)。日益先进的检测技术使得更多微量有机污染物被检出，地下水微量有机污染的研究进入蓬勃发展的阶段。今后，水文地球化学与同位素相结合的分析手段将在地下水中微量有机污染物的来源、迁移和转化研究中发挥重要作用，为完善地下水质量评价体系提供支撑。此外，污染物在进入到地下水环境的过程中会经历物理、化学、生物等过程，发生吸附、稀释、降解及转化，一部分生成更为顽固的中间产物(Debroux et al., 2012; Postigo and Barcelo, 2015)。目前，对地下水微量有机污染中间产物的研究还未展开，在今后应考虑加大研究力度。

References:

- Aggarwal, P., Gat, F.R., Froehlich, K.F.O. (Eds.), 2005. *Isotopes in the Water Cycle, Past, Present and Future of a Developing Science*. Springer, Dordrecht, The Netherlands.
- Aquilina, L., Ladouche, B., Doerfliger, N., Seidel, J.L., Bakalowicz, M., Dupuy, C., et al., 2002. Origin, evolution and residence time of saline thermal fluids (Balaruc springs, southern France): implications for fluid transfer across the continental shelf. *Chem. Geol.* 192: 1-21.
- Assouline, S., Russo, D., Silber, A., Or, D., 2015. Balancing water scarcity and quality for sustainable irrigated agriculture. *Water Resour. Res.* 51: 3419-3436.
- Balderacchi M, Benoit P, Cambier P, Eklo OM, Gargini A, Gemitzi A. 2013. Groundwater pollution and quality monitoring approaches at the European level. *Crit Rev. Environ Sci Technol.* 43:323-408.
- Bateman, A.S., Kelly, S.D., 2007. Fertilizer nitrogen isotope signatures. *Isot. Environ. Health Stud.* 43: 237-247.
- Baulch, H.M., Schiff, S.L., Thuss, S.J., Dillon, P.J., 2011. Isotopic character of nitrous oxide emitted from streams. *Environ. Sci. Technol.* 45 (11) : 4682-4688.
- Beijing Government, 2013. *Groundwater Protection and Pollution Control Action Plan*.
- Beijing Water Authority. 2014. *Beijing water resources bulletin*.
- Berner, Z.A., Stuben, D., Leosson, M.A., Klinge, H., S- and O-isotopic character of dissolved sulphate in the cover rock aquifers of a Zechstein salt dome. *Appl. Geochem.* 2002.17, 1515–1528.
- Bi E, Liu Y, He J, Wang Z, Liu F. 2012. Screening of emerging volatile organic contaminants in shallow groundwater in East China. *Ground Water Monit Rem.* 32:53-61.
- Bishop, P.K., Lloyd, J.W., 1990. Chemical and isotopic evidence for hydrochemical processes occurring in the Lincolnshire Limestone. *J. Hydrol.* 121: 293-320.
- Bordeleau, G., Savard, M.M., Martel, R., Ampleman, G., Thiboutot, S., 2008. Determination of the origin of groundwater nitrate at an air weapons range using the dual isotope approach. *J. Contam. Hydrol.* 98 (3–4): 97-105.
- Böttcher, J., Strebel, O., Voerkelius, S., Schmidt, H.L., 1990. Using isotope fractionation of nitrate–nitrogen and nitrate–oxygen for evaluation of microbial denitrification in a sandy aquifer. *J. Hydrol.* 114: 413-424.
- Bottrell S, Tellam J, Bartlett R, Hughes A. 2008. Isotopic composition of sulfate as a tracer of natural and anthropogenic influences on groundwater geochemistry in an urban sandstone aquifer, Birmingham, UK. *Applied Geochemistry*, 23: 2382-2394.
- Carol E, Kruse E, Mas-Pla J. 2009. Hydrochemical and isotopical evidence of ground water salinization processes on the coastal plain of Samborombon Bay. Argentina. *J. Hydrol.* 365 : 335-345.
- Carreira PM, Marques JM, Graca RC, Aires-Barros L. 2008. Radiocarbon application in dating ‘complex’ hot and cold CO₂-rich mineral water systems : a review of case studies ascribed to the northern Portugal. *Appl. Geochem.* 23: 2817-2828.
- Carreira PM, Marques JM, Nunes D. 2014. Source of groundwater salinity in coastline aquifers based on environmental isotopes (Portugal): Natural vs. human interference. A review and reinterpretation. *Appl. Geochem.* 41: 163-175.
- Cary L, Petelet-Giraud Emmanuelle, Bertrand Guillaume, Kloppmann Wolfram, Aquilina Luc, Martins Veridiana, Hirata Ricardo, Montenegro Suzana, Pauwels H d ène, Chatton Eliot, Franzen Melissa, Aurouet Axel, the Team. 2015. Origins and processes of groundwater salinization in the urban coastal aquifers of Recife (Pernambuco, Brazil): A multi-isotope approach. *Science of the Total Environment.* 530-531: 411-429.
- Cary, L., Casanova, J., Gaaloul, N., Guerrot, C., 2013. Combining boron isotopes and carbamazepine to trace sewage in salinized groundwater: a case study in Cap Bon, Tunisia. *Appl. Geochem.* 34: 126-139.
- Cendón, D.I., Ayora, C., Pueyo, J.J., Taberner, C., Blanc-Valleron, M.M., 2008. The chemical and hydrological

- evolution of the Mulhouse potash basin (France): are “marine” ancient evaporites always representative of synchronous seawater chemistry? *Chem. Geol.* 252 : 109-124.
- Chae G, Yun ST, Mayer B, Choi BY, Kim KH, Kwon JS, Yu SY. 2009. Hydrochemical and stable isotopic assessment of nitrate contamination in an alluvial aquifer underneath a riverside agricultural field. *Agricultural Water Management*. 96:1819-1827.
- Chaudhuri, S., Ale, S., 2014. Temporal evolution of depth-stratified groundwater salinity in municipal wells in the major aquifers in Texas, USA. *Sci. Total Environ.* 472: 370-380.
- Choi, B.Y., Yun, S.T., Mayer, B., Kim, K.H., 2011. Sources and biogeochemical behavior of nitrate and sulfate in an alluvial aquifer: hydrochemical and stable isotope approaches. *Appl. Geochem.* 26 : 1249-1260.
- Clark, I., Fritz, P., 1997. *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. Lewis, Boca Raton.
- Cook, P.G., Herczeg, A.L., 1999. *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology*. Kluwer, Boston.
- Craig, H., 1961. Isotopic variations in meteoric waters. *Science*. 133 : 1702-1703.
- Cruz-Fuentes, T., Cabrera, MdC, Heredia, J., Custodio, E., 2014. Groundwater salinity and hydrochemical processes in the volcano-sedimentary aquifer of La Aldea, Gran Canaria, Canary Islands, Spain. *Sci. Total Environ.* 484 : 154-166.
- De Stefano, L., Fornés, J.M., López-Geta, J.A., Villarroja, F., 2015. Groundwater use in Spain: an overview in light of the EU water framework directive. *Int. J. Water Resour. Dev.* 31: 640-656.
- Debroux JF, Soller JA, Plumlee MH, Kennedy LJ. Human health risk assessment of nonregulated xenobiotics in recycled water: a review. *Hum Ecol Risk Assess* 2012, 18: 517–46.
- Deutsch, B., Mewes, M., Liskow, I., Voss, M., 2006. Quantification of diffuse nitrate inputs into a small river system using stable isotopes of oxygen and nitrogen in nitrate. *Org. Geochem.* 37 : 1333-1342.
- Directive 2006/118/EC of the European Parliament and of the Council of 12 December 2006 on the protection of groundwater against pollution and deterioration. *Off J Eur Union* 2006C/L 372/19. [Available at <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32006L0118&qid=1396858818203&from=EN>. Accessed in April 2016].
- Dogramaci SS, Herczeg A.L., Schi S.L., Bone Y., 2001. Controls on $\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of dissolved sulfate in aquifers of the Murray Basin, Australia and their use as indicators of flow processes. *Applied Geochemistry*. 16:475-488.
- Duriez, A., Marlin, C., Dotsika, E., Massault, M., Noret, A., Morel, J.L., 2008. Geochemical evidence of seawater intrusion into a coastal geothermal field of central Greece: example of the Thermopylae system. *Environ. Geol.* 54: 551-564.
- Durka, W., Schulze, E.D., Gebauer, G., Voerkelius, S., 1994. Effects of forest decline on uptake and leaching of deposited nitrate determined from ^{15}N and ^{18}O measurements. *Nature* 372 (6508): 765–767.
- Edmunds, W.M., Droubi, A., 1998. Groundwater Salinity and Environmental Change. *Isotope Techniques in the Study of Past and Current Environmental Changes in the Hydrosphere and Atmosphere*. IAEA, Vienna, pp. 503-518.
- Edmunds, W.M., Milne, C.J., 2001. Palaeowaters in coastal Europe: evolution of groundwater since the late Pleistocene. *Special Publications. Geological society, London*, p. 189.
- Edmunds, W.M. 2009. Geochemistry's vital contribution to solving water resource problems. *Applied Geochemistry*. 24:1058-1073.
- Eriksson, E., Khunakasem, V., 1969. Chloride concentration in groundwaters, recharge rates and rate of deposition in the Israel Coastal Plain. *J. Hydrol.* 7: 178-197.
- Estevez E, Cabrera M, Fernández-Vera JR, Molina-Díaz A, Robles-Molina J, Palacios-Díaz M. 2016. Monitoring priority substances, other organic contaminants and heavy metals in a volcanic aquifer from different sources

- and hydrological processes. *Sci. Total Environ.* 551-552 : 186-196.
- Exner, M.E., Spalding, R.F., 1994. N-15 identification of nonpoint sources of nitrate contamination beneath cropland in the Nebraska Panhandle: two case studies. *Appl. Geochem.* 9: 73-81.
- Fatta-Kassinos, D., Kalavrouziotis, I.K., Koukoulakis, P.H., Vasquez, M.I., 2011. The risks associated with wastewater reuse and xenobiotics in the agroecological environment. *Sci. Total Environ.* 409: 3555-3563.
- Fogg, G.E., Rolston, D.E., Decker, D.L., Louie, D.T., Grismer, M.E., 1998. Spatial variation in nitrogen isotope values beneath nitrate contamination sources. *Ground Water* 36: 418-426.
- Fritz, P., Fontes, J.-Ch. (Eds.), 1980. *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*. Elsevier, Amsterdam.
- Gao CR, Wang JT. 2011. Research on Groundwater Organic Contamination Characteristics in 69 Cities of China. *Acta Geoscientica Sinica*. 32(5):581-591.(in Chinese with English abstract)
- Gibbs, R.J., 1967. Amazon River: environmental factors that control its dissolved and suspended load. *Science*. 156: 1734-1737.
- Gonfiantini, R., Zuppi, G.M., 2003. Carbon isotopic exchange rate of DIC in karst groundwater. *Chem. Geol.* 197: 319–336.
- Guo HM, Wang YX, Chen YL, Wang YM. 2001. Geochemical indicators of organic contaminants in groundwater: a case study in the Henan Oilfield. *Earth Science— Journal of China University of Geosciences*. 26(3): 304-308. (in Chinese with English abstract)
- Han DM, Tong XX, Jin MG, Hepburn E, Tong CS, Song XF. 2013. Evaluation of organic contamination in urban groundwater surrounding a municipal landfill, Zhoukou, China. *Environ Monit Assess* 185:3413–3424.
- Han, D., Kohfahl, C., Song, X., Xiao, G., Yang, J., 2011. Geochemical and isotopic evidence for palaeo-seawater intrusion into the south coast aquifer of Laizhou Bay, China. *Appl. Geochem.* 26 : 863-883.
- Heaton T.H.E., Stuart M.E., Sapiano M., Sultana M.M. 2012. An isotope study of the sources of nitrate in Malta's groundwater. *Journal of Hydrology*. 414-415: 244-254.
- Heaton, T.H.E., 1986. Isotopic studies of nitrogen pollution in the hydrosphere and atmosphere: a review. *Chem. Geol. Isot. Geosci.* 59, 87–102.
- Hofmann H., Cartwright I. 2013. Using hydrogeochemistry to understand inter-aquifer mixing in the on-shore part of the Gippsland Basin, southeast Australia. *Applied Geochemistry* 33:84-103.
- Hosono, T., Delinon, R., Nakano, T., Kagabu, M., Shimada, J., 2011. Evolution model of $\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{18}\text{O}$ in dissolved sulfate in volcanic fan aquifers from recharge to coastal zone and through the Jakarta urban area, Indonesia. *Sci. Total Environ.* 409: 2541-2554.
- Hosono, T., Nakano, T., Igeta, A., Tayasu, I., Tanaka, T., Yachi, S., 2007. Impact of fertilizer on a small watershed of Lake Biwa: use of sulfur and strontium isotopes in environmental diagnosis. *Sci. Total Environ.* 384 : 342-354.
- Itoh, M., Takemon, Y., Makabe, A., Yoshimizu, C., Kohzu, A., Ohte, N., et al., 2011. Evaluation of wastewater nitrogen transformation in a natural wetland (Ulaanbaatar, Mongolia) using dual-isotope analysis of nitrate. *Sci. Total Environ.* 409 (8), 1530–1538.
- Khaska, M., La Salle, C.L.G., Lancelot, J., Mohamad, A., Verdoux, P., Noret, A., et al., 2013. Origin of groundwater salinity (current seawater vs. saline deep water) in a coastal karst aquifer based on Sr and Cl isotopes. Case study of the La Clape massif (southern France). *Appl. Geochem.* 37: 212–227.
- Kim, Y., Lee, K.S., Koh, D.C., Lee, D.H., Lee, S.G., Park, W.B., Koh, G.W., Woo, N.C., 2003. Hydrogeochemical and isotopic evidence of groundwater salinization in a coastal aquifer: a case study in Jeju volcanic island, Korea. *J. Hydrol.* 270: 282–294.
- Kinney, C.A., Furlong, E.T., Werner, S.L., Cahill, J.D., 2006. Presence and distribution of wastewater-derived pharmaceuticals in soil irrigated with reclaimed water. *Environ. Toxicol. Chem.* 25 : 317-326.

- Kinniburgh, D.G., Miles, D.L., 1983. Extraction and chemical analysis of interstitial waters from soils and rocks. *Environ. Sci. Technol.* 17: 362-371.
- Langmuir, D., 1969. Geochemistry of iron in a coastal-plain groundwater of the Camden, New Jersey area. *US Geol. Surv. Prof. Paper.* 650-C, pp. 224-235.
- Langmuir, D., 1971. The geochemistry of some carbonate groundwaters in central Pennsylvania. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 35: 1023-1045.
- Lapworth DJ, Baran N, Stuart ME, Ward RS. 2012. Emerging organic contaminants in groundwater: a review of sources, fate and occurrence. *Environ Pollut.* 163: 287-303.
- Liu RT, Xu JZ. 2002. The status, problem and countermeasure of wastewater irrigation in China. *China Water Resources.* 10:123-125. (in Chinese with English abstract)
- Lucas, Y., Schmitt, A.D., Chabaux, F., Clément, A., Fritz, B., Elsass, P., et al., 2010. Geochemical tracing and hydrogeochemical modelling of water-rock interactions during salinization of alluvial groundwater (Upper Rhine Valley, France). *Appl. Geochem.* 25: 1644-1663.
- Mariotti, A., Germon, G.C., Hubert, P., Kaiser, P., Letolle, R., Tardieux, A., et al., 1981. Experimental determination of nitrogen kinetic isotope fractionation: some principles: illustration for the denitrification and nitrification processes. *Plant Soil.* 62: 413-430.
- Matiatos I. 2016. Nitrate source identification in groundwater of multiple land-use areas by combining isotopes and multivariate statistical analysis: A case study of Asopos basin (Central Greece). *Science of the Total Environment*, 541: 802-814.
- Mayer, B., Bollwerk, S.M., Mansfeldt, T., Hutter, B., Veizer, J., 2001. The oxygen isotope composition of nitrate generated by nitrification in acid forest floors. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65 (16): 2743-2756.
- Merchán, D., Auqué L.F., Acero, P., Gimeno, M.J., Causapé J., 2015. Geochemical processes controlling water salinization in an irrigated basin in Spain: identification of natural and anthropogenic influence. *Sci. Total Environ.* 502 : 330-343.
- Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China, 1994. Quality standard for groundwater. GB/T 14848-93.
- Moncaster S.J., Bottrell S.H., Tellam J.H., Lloyd J.W., Konhauser K.O.. 2000. Migration and attenuation of agrochemical pollutants: insights from isotopic analysis of groundwater sulphate. *Journal of Contaminant Hydrology.* 43: 147-163
- Mongelli, G., Paternoster, M., Sinisi, R., 2013. Assessing nitrate origin in a volcanic aquifer using a dual isotope approach. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 10: 1149-1156.
- Mook, W.G. (Ed.), 2001. UNESCO Technical Documents in Hydrology 39. Series on Environmental Isotopes in Hydrology, Principles and Applications
- Moss, P.D., Edmunds, W.M., 1992. Processes controlling acid attenuation in the unsaturated zone of a Triassic Sandstone aquifer (UK), in the absence of carbonate minerals. *Appl. Geochem.* 7: 573-583.
- Otero, N., Soler, A., Canals, À., 2008. Controls of $\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{18}\text{O}$ in dissolved sulphate: learning from a detailed survey in the Llobregat River (Spain). *Appl. Geochem.* 23: 1166-1185.
- Pauwels, H., Foucher, J.-C., Kloppmann, W., 2000. Denitrification and mixing in a schist aquifer: influence on water chemistry and isotopes. *Chem. Geol.* 168, 307-324.
- Perrin, J., Mascré, C., Pauwels, H., Ahmed, S., 2011. Solute recycling: an emerging threat to groundwater quality in southern India? *J. Hydrol.* 398: 144-154.
- Popescu, R., Mimmo, T., Dinca, O., Capici, C., Costinel, D., Sandru, C., et al., 2015. Using stable isotopes in tracing contaminant sources in an industrial area: a case study on the hydrological basin of the Olt River, Romania. *Sci. Total Environ.* 533 : 17-23.

- Postigo, C., Barcelo, D., 2015. Synthetic organic compounds and their transformation products in groundwater: occurrence, fate and mitigation. *Sci. Total Environ.* 503-504: 32-47
- Richardson SD, Ternes TA. 2011. Water analysis: emerging contaminants and current issues. *Anal Chem.* 83:4614-48.
- Saether, O.M., Andreassen, B.T., 1995. Amounts and sources of fluoride in precipitation over southern Norway. *Atmos. Environ.* 29: 1785-1793.
- Saka D, Akiti T.T., Osae S., Appenteng M.K., Gibrilla A., 2013. Hydrogeochemistry and isotope studies of groundwater in the Ga West Municipal Area, Ghana. *Appl Water Sci.* 3:577-588.
- Sassine L, Khaska M, Ressouche S, Simler R, Lancelot J, Verdoux P, Gal La Salle CL. 2015. Coupling geochemical tracers and pesticides to determine recharge origins of a shallow alluvial aquifer: Case study of the Vistrenque hydrogeosystem (SE France). *Applied Geochemistry.* 56:11-22.
- Schwientek, M., Einsiedl, F., Stichler, W., Stögbauer, A., Strauss, H., Maloszewski, P., 2008. Evidence for denitrification regulated by pyrite oxidation in a heterogeneous porous groundwater system. *Chem. Geol.* 255: 60-67
- Shi, J.A., Wang, Q., Chen, G.J., Wang, G.Y., Zhang, Z.N., 2001. Isotopic geochemistry of the groundwater system in arid and semiarid areas and its significance: a case study in Shiyang River basin, Gansu province, northwest China. *Environ. Geol.* 40 (4–5): 557–565.
- Small, H., Miller, T.E., 1982. Indirect photometric chromatography. *Anal. Chem.* 54: 462-469.
- Sola, F., Vallejos, A., Daniele, L., Pulido-Bosch, A., 2014. Identification of a Holocene aquifer–lagoon system using hydrogeochemical data. *Quat. Res.* 82: 121-131.
- Sukhija BS, Varma VN, Nagabhushanam P, Ressay DV. 1996. Differentiation of paleomarine and modern seawater intruded salinities in coastal groundwaters (of Karaikal and Tanjavur, India) based on inorganic chemistry, organic biomarker fingerprints and radiocarbon dating. *J. Hydrol.* 174: 173-201.
- Szocs T, Rman N, Süveges M, Palcsu L, Tóth G, Lapanje A. 2013. The application of isotope and chemical analyses in managing transboundary groundwater resources. *Applied Geochemistry* 32:95-107.
- Tang JC. 2003. Study and evaluation on environmental effects of wastewater irrigation in Beijing. Master thesis of Jilin University. (in Chinese with English abstract)
- Trettin, R., Knöller, K., Loosli, H.H., Kowski, P., 2002. Evaluation of the sulfate dynamics in groundwater by means of environmental isotopes. *Isotopes Environ. Health Stud.* 38, 103–119.
- Tuttle, M.L.W., Breit, G.N., Cozzarelli, I.M., 2009. Processes affecting $\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values of dissolved sulfate in alluvium along the Canadian River, central Oklahoma, USA. *Chem. Geol.* 265: 455-467.
- Urresti-Estala, B., Vadillo-Pérez, I., Jiménez-Gavilán, P., Soler, A., Sánchez-García, D., Carrasco-Cantos, F., 2015. Application of stable isotopes ($\delta^{34}\text{S}$ - SO_4 , $\delta^{18}\text{O}$ - SO_4 , $\delta^{15}\text{N}$ - NO_3 , $\delta^{18}\text{O}$ - NO_3) to determine natural background and contamination sources in the Guadalquivir River Basin (southern Spain). *Sci. Total Environ.* 506–507: 46-57.
- Varma, S., Michael, K., 2011. Impact of multi-purpose aquifer utilisation on a variable-density groundwater flow system in the Gippsland Basin, Australia. *Hydrogeol. J.* 20: 119-134.
- Varsányi, I., Ó. Kovács, L., 2009. Origin, chemical and isotopic evolution of formation water in geopressured zones in the Pannonian Basin, Hungary. *Chem. Geol.* 264, 187–196.
- Varsányi, I., Ó. Kovács, L., Kárpáti, Z., Matray, J.-M., 2002. Carbon forms in formation waters from the Pannonian Basin, Hungary. *Chem. Geol.* 189, 165–182.
- Vengosh, A., Kloppmann, W., Marei, A., Livshitz, Y., Gutierrez, A., Banna, M., et al., 2005. Sources of salinity and boron in the Gaza strip: natural contaminant flow in the southern Mediterranean coastal aquifer. *Water Resour. Res.* 41: 2417-2424.

- Vengosh, A., Spivack, A.J., Artzi, Y., Ayalon, A., 1999. Geochemical and boron, strontium, and oxygen isotopic constraints on the origin of the salinity in groundwater from the Mediterranean coast of Israel. *Water Resour. Res.* 35: 1877-1894.
- Vollhofer, O., Samek, M., 2010. Austrian–German Cooperation in Modelling and Managing a Transboundary Deep Groundwater Body. ISARM 2010.
- Vörösmarty CJ, Green P, Salisbury J, Lammers JS. 2000. Global water resources: vulnerability from climate change and population growth. *Science*. 289: 284-8.
- Warner NR, Kresse TM, Hays PD., Down A, Karr JD, Jackson RB., Vengosh A. 2013. Geochemical and isotopic variations in shallow groundwater in areas of the Fayetteville Shale development, north-central Arkansas. *Applied Geochemistry* 35:207-220.
- Wassenaar, L.I., 1995. Evaluation of the origin and fate of nitrate in the Abbotsford Aquifer using the isotopes of ^{15}N and ^{18}O in NO_3^- . *Appl. Geochem.* 10: 391-405.
- Wen DG, Lin LJ, Sun JC, Wang SM, Rao Zhu, Qi JX. 2008. Regional survey and evaluation of organic contaminants in groundwater. *China Geology*. 35(5): 814-819. (in Chinese with English abstract)
- Xue YQ, Wu JC, Ye SJ, 2000. Hydrogeological and hydrogeochemical studies for salt water intrusion on the South Coast of Laizhou Bay. *China Ground Water*, 38: 38- 45.
- Yang JL, Han DM, Su XS, Xiao GQ, Zhao CR, Song QC, Wang N. 2012. Environmental tracers ($\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{13}\text{C}$) as indicators of seawater intrusion processes in the coastal karst area. *Advances in Earth Science*. 27(12):1344-1352. (in Chinese with English abstract)
- Yurtsever, Y., 1997. Role and contribution of environmental tracers for study of sources and processes of groundwater salinization. *Hydrochem. Proc. Rabat Symp., IAHS Publ.* 244, 3–12.
- Zhang Y, Liu M, Chen H, Hou G. 2014a. Source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons in different ecological wetland components of the Qinknapo Wetland in Northeast China. *Ecotoxicol Environ Saf.* 102:160–7.
- Zhang ZJ, Fei YH, Guo CY, Qian Y, Li YS. 2012. Assessment of groundwater pollution in the North China Basin. *Journal of Jilin University*. 42(5):1456-1460. (in Chinese with English abstract)
- Zhang, Y., Li, F., Zhang, Q., Li, J., Liu, Q., 2014b. Tracing nitrate pollution sources and transformation in surface – and ground – waters using environmental isotopes. *Sci. Total Environ.* 490: 213-222.

参考文献:

- 北京市人民政府, 2013. 北京市地下水保护与污染防控行动方案.
- 北京市水务局, 2014. 北京市水资源公报.
- 高存荣, 王俊桃. 2011. 我国 69 个城市地下水有机污染特征研究. *地球学报*. 32(5):581-591
- 郭华明, 王焰新, 陈艳玲, 王玉梅. 2001. 地下水有机污染的水文地球化学标志物探讨——以河南油田为例. *地球科学——中国地质大学学报*. 26(3): 304-308.
- 刘润堂, 许建中. 2002. 我国污水灌溉现状、问题及其对策. *中国水利*. 10:123-125.
- 唐京春. 2003. 北京市污水灌溉环境效应研究与评价. 吉林大学硕士论文,
- 文冬光, 林良俊, 孙继朝, 何江涛, 王苏明, 饶竹. 齐继祥. 2008. 区域性地下水有机污染调查与评价方法, *中国地质*, 35(5): 814-819.
- 杨吉龙, 韩冬梅, 苏小四, 肖国强, 赵长荣, 宋庆春, 汪娜. 2012. 环境同位素特征对滨海岩溶地区海水入侵过程的指示意义. *地球科学进展*. 27(12): 1344-1352.
- 张兆吉, 费宇红, 郭春艳, 钱永, 李亚松. 2012. 华北平原区域地下水污染评价. *吉林大学学报*. 42(5):1456-1460.
- 中华人民共和国环境保护部, 1994. 地下水质量标准 GB/T 14848-93, 中华人民共和国国家标准.