

地下水污染同位素源解析技术指南 (试行)

2022 年 5 月

目次

| | |
|--|-----------|
| 第一章 总 则 | 1 |
| 1.1 编制目的 | 1 |
| 1.2 适用范围 | 1 |
| 1.3 编制依据 | 1 |
| 1.4 术语与定义 | 2 |
| 1.5 指导原则 | 3 |
| 1.6 组织编制单位 | 3 |
| 第二章 工作内容及流程 | 5 |
| 2.1 工作内容 | 5 |
| 2.2 工作流程 | 5 |
| 第三章 调查范围确定 | 7 |
| 3.1 工作目标与流程 | 7 |
| 3.2 资料收集 | 7 |
| 3.3 水文地质条件分析 | 7 |
| 3.4 地下水污染现状分析 | 8 |
| 3.5 信息核实 | 8 |
| 第四章 布点采样 | 9 |
| 4.1 工作目标与流程 | 9 |
| 4.2 同位素及水化学组合遴选 | 9 |
| 4.3 采样方案设计 | 10 |
| 4.4 样品采集与测试 | 11 |
| 4.5 质量控制 | 11 |
| 第五章 污染源解析 | 12 |
| 5.1 工作目标 | 12 |
| 5.2 污染源识别 | 12 |
| 5.3 污染源贡献率确定 | 13 |
| 第六章 技术成果编制 | 15 |
| 6.1 技术报告 | 15 |
| 6.2 图件 | 15 |
| 6.3 数据表格 | 16 |
| 附录 A 地下水污染同位素源解析资料收集及整理要求 | 17 |

| | |
|------------------------------|----|
| 附录 B 同位素样品采集和测试方法及质量控制 | 18 |
| 附录 C 地下水典型同位素数据解译 | 29 |
| 附录 D 技术成果编制大纲 | 50 |

地下水污染同位素源解析技术指南（试行）

第一章 总则

1.1 编制目的

为贯彻落实《地下水管理条例》《“十四五”土壤、地下水和农村生态环境保护规划》，推进我国地下水污染防治工作，发挥同位素源解析技术在地下水污染调查评估中的作用，加强同位素相关技术应用的科学性和规范性，根据相关法规，编制《地下水污染同位素源解析技术指南（试行）》（以下简称指南）。

1.2 适用范围

本指南适用于利用地下水污染物中稳定同位素所做的地下水污染源解析工作，该污染物同位素应具备成熟的测试技术。

本指南可供地表水污染同位素源解析参考。

1.3 编制依据

本指南内容引用了下列文件中的条款。凡是未注明日期的引用文件，其有效版本适用于本指南。

GB 5749 生活饮用水卫生标准

GB/T 14157 水文地质术语

GB/T 14848 地下水质量标准

HJ 25.1 建设用地土壤污染状况调查技术导则

HJ 164 地下水环境监测技术规范

HJ 493 水质采样样品的保存和管理技术规定

HJ 494 水质采样技术指导

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

《地下水环境状况调查评价工作指南》(环办土壤函[2019]770号)

1.4 术语与定义

下列术语和定义适用于本技术指南。

(1) 水-岩相互作用

地质作用过程中,水溶液和岩石在岩石固相线以下的温度、压力范围内进行的各种化学反应。

(2) 同位素

质子数相同而中子数不同的同一元素的不同核素。

(3) 稳定同位素

核素中迄今尚未发现有自发衰变现象的同位素,或无可测放射性的同位素。

(4) 放射性同位素

核素中具有放射性的同位素,即能够自发地放射出粒子,发生衰变而形成另一种同位素的核素。

(5) 半衰期

放射性元素的原子核有半数发生衰变时所需要的时间。

(6) 同位素丰度

某一同位素在自然界或某种物质中的相对于该元素的所有同位素的含量,以原子数的百分比计。

(7) 同位素比值

某一元素的重同位素与轻同位素在单位物质中的原子数之比。

(8) δ 值

样品中某元素的同位素比值相对于标准样品的同位素比值的千分偏差。

(9) 同位素分馏

某元素的同位素在物理、化学、生物等因素影响下以不同比例分配于不同物质或同一物质的不同相态之中的现象。

(10) 瑞利分馏

在开放体系中，反应产物一旦形成后，马上从系统中分离开或实际上停止了与系统中物质的同位素交换作用，从而产生同位素分馏效应的过程。

(11) 地下水年龄

水在含水层中滞留的时间，即大气降水或地表水从进入地下径流时起，到取样时止，在透水岩层的裂隙和孔隙中滞留的时间。

1.5 指导原则

(1) 针对性原则：主要针对地下水中的污染物存在的稳定同位素，且该同位素测试技术成熟的地下水污染源解析。

(2) 规范性原则：采用程序化和系统化的方式规范地下水污染源同位素解析技术工作流程，保证源解析过程规范。

(3) 可操作性原则：基于当前科技发展和专业技术水平，综合考虑技术要求、时间和经费等因素，使解析过程切实可行，满足地下水污染同位素源解析工作的要求。

1.6 组织编制单位

本指南由生态环境部土壤生态环境司组织，生态环境部土壤与农业农村生态环境监管技术中心、生态环境部环境规划院、中

国地质大学（武汉）、中国科学院地质与地球物理研究所、吉林大学共同起草编制。

第二章 工作内容及流程

2.1 工作内容

借助同位素技术，精确识别地下水污染源及其贡献。具体包括以下四个方面的内容。

2.1.1 调查范围确定

通过资料收集、水文地质条件分析、地下水化学特征分析、地下水污染现状分析，识别工作区水文地质条件和地下水污染现状，确定污染源解析工作范围，为污染源解析工作做准备。

2.1.2 布点采样

选择适宜的同位素和水化学指标，通过调查、取样、测试等工作，准确获取地下水及潜在污染源的同位素和水化学数据。包括污染物同位素及水化学组合遴选、采样方案设计、样品采集及测试。

2.1.3 污染源解析

利用多元同位素关系图或同位素-水化学指标关系图等分析解译同位素及水化学数据，解析地下水污染来源并确定各污染源的贡献率。

2.1.4 技术成果编制

技术成果应完整体现地下水污染同位素源解析的全部工作，包括技术报告、相关附表和附图的编制。

2.2 工作流程

地下水污染同位素源解析工作流程见图 2-1。

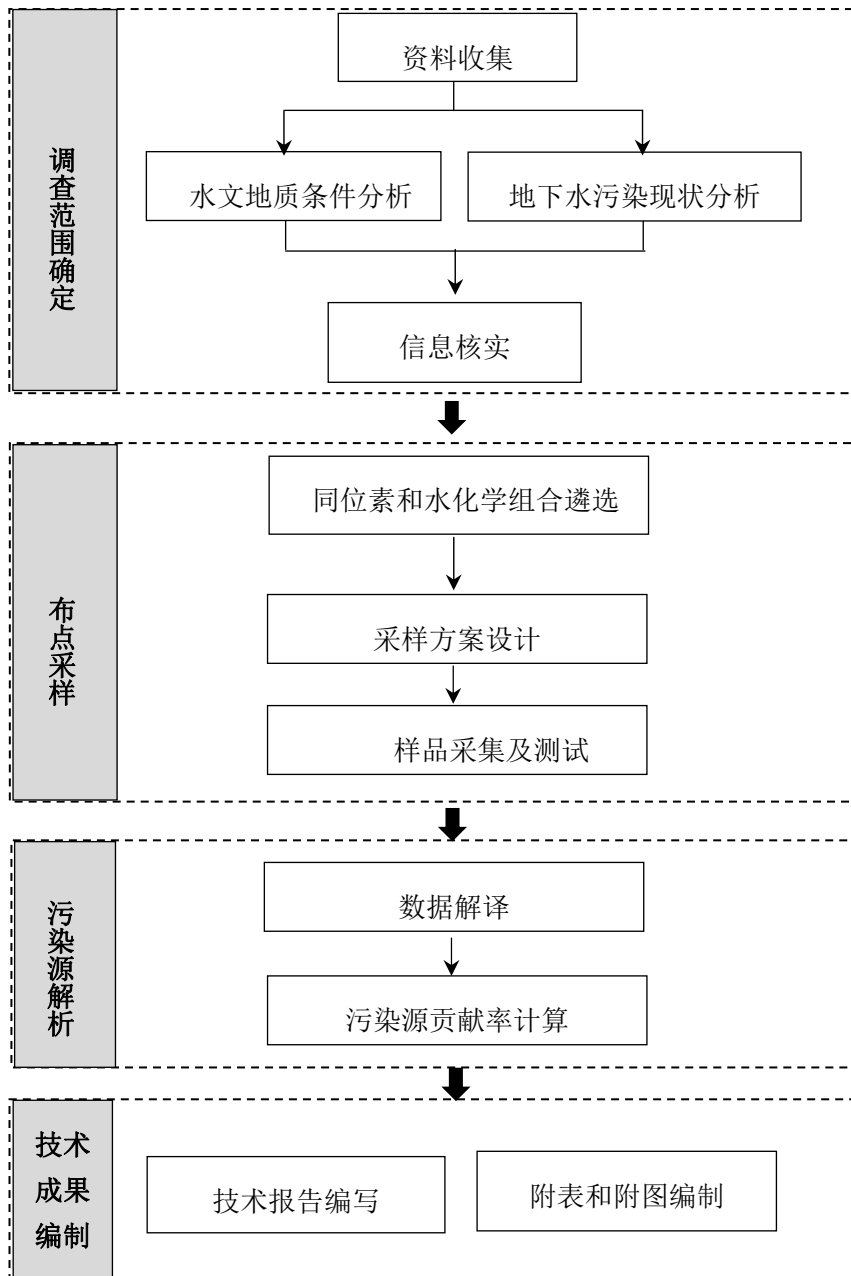


图 2-1 地下水污染同位素源解析工作流程图

第三章 调查范围确定

3.1 工作目标与流程

3.1.1 工作目标

分析工作区水文地质条件、地下水污染状况和潜在污染源现状，确定调查范围，为地下水污染同位素源解析工作做准备。

3.1.2 工作流程

确定调查范围包括以下四个步骤：资料收集、水文地质条件分析、地下水污染现状分析、信息核实。

3.2 资料收集

收集水文地质条件、地下水化学特征、地下水污染现状、潜在污染源特征和分布等资料。资料的具体要求和类型详见附录 A。

3.3 水文地质条件分析

结合收集的资料，分析地质与水文地质条件，明确以下内容：

- (1) 地下水系统三维介质结构特征，含水层岩性和分布特征；
- (2) 地下水系统边界，地下水补给、径流和排泄条件；
- (3) 地下水的水量、水质、水位及其时空变化规律；
- (4) 目标含水层主要水文地质参数。

对于未开展过水文地质调查工作或已开展的水文地质调查工作未能查明水文地质条件的，需开展水文地质补充调查。若常规水文地质调查技术不足以查清地下水系统特征，可结合同位素 (^2H - ^{18}O 、 ^3H - ^3He 、 ^{14}C 、 ^{36}Cl 、 ^{81}Kr 、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) 开展辅助调查，具体方法详见附录 B 和附录 C。

3.4 地下水污染现状分析

通过对地下水环境状况调查资料分析，明确地下水的污染状况，包括：

- (1) 了解潜在污染源的特点及分布，分析潜在的污染源；
- (2) 查明地下水主要污染物、污染程度、污染羽的分布等；
- (3) 分析工作区土壤、底泥、地下水和地表水等污染现状，初步判断地下水潜在污染途径。

对于未开展过地下水环境状况调查评价的，需参考《地下水环境状况调查评价工作指南》（环办土壤函〔2019〕770号），开展补充调查。

3.5 信息核实

根据水文地质条件、地下水污染现状和污染源信息等资料，通过现场踏勘，核实工作区及周边环境信息，确定地下水污染同位素源解析的调查范围。

第四章 布点采样

4.1 工作目标与流程

4.1.1 工作目标

选择适合的污染物同位素和水化学指标，制定布点采样方案，准确获取地下水及潜在污染源的同位素及水化学数据。

4.1.2 工作流程

同位素及水化学数据获取工作包括以下三个步骤：污染物同位素及水化学指标组合遴选、采样方案设计、样品采集与测试。

4.2 同位素及水化学组合遴选

综合考虑地下水污染物类型（无机盐、重金属、有机物）和地下水污染特点（单一污染、复合污染），结合有关同位素的应用原理及适用条件，确定适宜的同位素和水化学指标组合。常见地下水污染物的同位素和水化学指标组合见表 4-1。相关污染物同位素的应用原理详见附录 C。

表 4-1 常见污染物的同位素和水化学指标组合

| 污染物 | | 同位素 | 主要水化学指标 |
|-----|------|--|--|
| 无机盐 | 硝酸盐 | $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 、 $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ | NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NH_4^+ |
| | 硫酸盐 | $\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$ 、 $\delta^{18}\text{O-SO}_4^{2-}$ | SO_4^{2-} |
| | 氯化物 | $\delta^{37}\text{Cl}$ | Cl^- 、 K^+ 、 Na^+ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- |
| 重金属 | 铬 | $\delta^{53}\text{Cr}$ | 总 Cr、Cr(VI) |
| | 铅 | $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 、 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ | Pb |
| 有机物 | 卤代烃 | 有机单体稳定同位素 ($\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^2\text{H}$ 、 $\delta^{37}\text{Cl}$ 、 $\delta^{81}\text{Br}$) | 特征卤代有机污染物及可能的降解产物 |
| | 非卤代烃 | 有机单体稳定同位素 ($\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^2\text{H}$) | 特征非卤代有机污染物及可能的降解产物 |

4.3 采样方案设计

(1) 根据调查区范围和水文地质条件确定采样方案，具体内容可参考《地下水环境状况调查评价工作指南》（环办土壤函〔2019〕770号）执行。

(2) 地下水采样以浅层地下水为主，同时兼顾与目标含水层存在水力联系的深层地下水和地表水。对于水文地质条件复杂或存在多个含水层的工作区，需根据实际情况增加监测层位和监测点数量。一般沿地下水流向与垂直地下水流向布置监测点，包括位于潜在污染源上游的对照点及下游不同浓度污染物分布区的地下水污染监测点。

(3) 根据潜在污染源的性质，采集有代表性的污染源样品。包括液体样品（如工业企业污水、矿坑排水、垃圾填埋场渗滤液等）、固体样品（生产原料、产品、固体废弃物、污染土壤或沉积物等）或气体样品（如工业废气）。工业和生活污水可在排污口直接采集，固体污染源样品、气体污染源样品在潜在污染源周边就近采集。各潜在污染源需采集至少 1 个样品。

(4) 潜在污染源为点源时，每个潜在污染源周边至少布置 5 个地下水监测点，其中垂直于地下水流向呈扇形布置不少于 3 个监测点，在潜在污染源两侧各布置 1 个监测点；潜在污染源内部监测点要求不少于 1~2 个/ km^2 ，重点关注可能造成污染的区域。

(5) 潜在污染源为面源时，可采用网格法、系统随机布点法等布置方法。一般至少布置 1 条沿地下水流向的纵向监测线和 3 条垂直地下水流向的横向监测线。每条监测线上至少 5~7 个监测点，纵向剖面监测点可适当加密。面积大于 100 km^2 的潜在

污染源，监测点不少于 20 个，且面积以 100 km² 为起点，每增加 15 km²，监测点数量增加 1 个。

4.4 样品采集与测试

4.4.1 样品采集

地下水采样方法参考《地下水环境监测技术规范》(HJ 164)。

同位素样品采集和保存方法详见附录 B。

4.4.2 样品测试

委托有资质的实验室进行样品测试。测试指标包括特征污染物指标和同位素组成。同位素测试方法详见附录 B。

4.5 质量控制

样品采集和测试的质量控制具体要求参考附录 B 和《地下水环境监测技术规范》(HJ 164)。

第五章 污染源解析

5.1 工作目标

通过解译同位素及水化学数据，确定地下水污染源及贡献率。

5.2 污染源识别

结合潜在污染源可能的污染途径，分析同位素及水化学数据，识别地下水污染源。具体步骤如下：

(1) 基于地下水污染现状分析结果，结合具有代表意义的水化学指标（如氧化还原电位、 Na^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、污染物的降解产物等），利用统计方法（如相关性分析、因子分析等）、不同离子比值（如 $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ 、 Na^+/Cl^- 、 $\text{Cl}^-/\text{Mg}^{2+}$ ）、水文地球化学模拟等方法开展分析，识别特征污染物在包气带-地下水中的扩散趋势及其转化过程，确定转化过程对污染物同位素分馏的影响。

(2) 根据地下水和潜在污染源中污染物同位素和水化学组成，绘制相应的多元同位素关系图或同位素-水化学指标关系图（如 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 关系图、 $\delta^{15}\text{N}-\delta^{18}\text{O}$ 关系图、 $\delta^{34}\text{S}-\delta^{18}\text{O}$ 关系图、 $\delta^{37}\text{Cl}-\text{Na}^+/\text{Cl}^-$ 关系图、 $\delta^{37}\text{Cl}-\text{Cl}^-$ 关系图、 $\delta^{53}\text{Cr}-\text{Cr(VI)}$ 关系图、 $(^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb})-(^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb})$ 关系图、 $\delta^{13}\text{C}-\delta^2\text{H}$ 关系图等）。

(3) 在多元同位素关系图或同位素-水化学指标关系图中，对比地下水中污染物和潜在污染源的同位素及水化学值域范围，基于地下水中污染物的转化过程反向推导其初始同位素组成，并结合污染途径分析结果及区域实际情况（含水层岩性、土地利用类型等）综合校验，识别地下水污染源。

(4) 常见地下水污染物同位素及水化学数据分析方法详见

附录 C 和《地下水环境状况调查评价工作指南》（环办土壤函〔2019〕770号）。

5.3 污染源贡献率确定

评价包气带-地下水中污染物迁移过程对同位素分馏的影响。若影响显著，则可基于瑞利分馏模型（式 5-1 和式 5-2），根据污染物的转化过程反向推导污染物的初始同位素组成；若影响不显著，则地下水中污染物的同位素组成即可作为其初始同位素组成。

$$\frac{R_t}{R_0} = f^{(\alpha-1)} \quad (5-1)$$

式中： R_t —污染物在 t 时刻的稳定同位素比值；

R_0 —污染物初始同位素比值；

f —污染物在 t 时刻和 0 时刻的质量浓度比（ C/C_0 ），可实测获取；

α —同位素分馏因子，可采用经验值。

由同位素分馏因子 α 和同位素富集系数 ε 定义可得：

$$1000 \ln \left(\frac{10^{-3} \delta_{\text{反应物},t} + 1}{10^{-3} \delta_{\text{反应物},0} + 1} \right) = \varepsilon \ln f \quad (5-2)$$

式中： $\delta_{\text{反应物},t}$ —地下水中污染物的同位素比值的千分偏差；

$\delta_{\text{反应物},0}$ —污染物初始同位素比值的千分偏差；

ε —同位素富集系数，可采用经验值。

基于同位素混合模型，根据地下水中污染物的初始同位素组成以及识别出的污染源的同位素组成，计算各主要污染源对地下水污染的贡献率，同时计算该过程的不确定性。

计算方法示例如下：

当存在两个主要污染源时:

$$M_s=f_1M_1+f_2M_2 \quad (5-3)$$

$$f_1+f_2=1 \quad (5-4)$$

当存在三个主要污染源时:

$$M_s=f_1M_1+f_2M_2+f_3M_3 \quad (5-5)$$

$$N_s=f_1N_1+f_2N_2+f_3N_3 \quad (5-6)$$

$$f_1+f_2+f_3=1 \quad (5-7)$$

其中: M_s —地下水中特征污染物的某一种元素的同位素比值, M_1 、 M_2 、 M_3 分别为主要污染源的该种同位素比值;

N_s —地下水中特征污染物的另一种元素的同位素比值, N_1 、 N_2 、 N_3 分别为主要污染源的该种同位素比值;

f_1 、 f_2 、 f_3 —分别为主要污染源的贡献率。

若测试数据结果以 δ 值表示时, 公式中的 M 和 N 则代表对应元素的 δ 值。

该过程可基于同位素混合模型计算实现。

第六章 技术成果编制

6.1 技术报告

技术报告编写应包括总论、工作区概况、工作部署、样品采集与测试、污染源解析、存在问题与建议等。地下水污染同位素源解析报告编写提纲按照附录 D 执行。

报告要求综合利用、充分反映同位素源解析所取得的成果，以地下水系统、水文地球化学理论为依据，建立地下水污染概念模型，通过分析及模拟计算，解析地下水污染来源及贡献率。

6.2 图件

将污染源分布情况、地下水污染分布特征和地下水流场等成果，通过规范的方法、步骤和统一的图例在图面上综合表示出来，形成一套重点突出、图面清晰、层次分明、实用易读的图件。图件比例尺根据工作区范围确定，并用计算机技术进行数字化编图。主要附图包括：

- (1) 土地利用类型分布图；
- (2) 水文地质平面图和剖面图；
- (3) 地下水等水位线图；
- (4) 潜在污染源平面分布图；
- (5) 污染物浓度等值线图或空间分布图(须附编制依据)；
- (6) 采样点平面位置图(涵盖所有地下水、地表水和土壤采样点)；
- (7) 其它(地理位置图、周边关系图、照片等)。

6.3 数据表格

(1) 主要污染物一览表，包括采样点位置、监测井（饮用水井）深度等；

(2) 采样点水化学和同位素分析结果一览表；

(3) 潜在污染源分布位置一览表。

附录 A

(资料性附录)

地下水污染同位素源解析资料收集及整理要求

A1 资料内容

资料收集内容主要包括：工作区基础信息、水文地质信息、地下水污染信息和潜在污染源信息。

(1) 基础信息

区域自然地理、水文、地形、地貌、土地利用现状、供水井和监测井信息等。

(2) 水文地质信息

含水层与隔水层的岩性、空间分布等特征；地下水的水位埋深、水位动态变化规律；地下水流向、流速；地下水的补给来源、径流途径、排泄方式、水质、水量；钻孔信息；地下水主开采层位、开采井、开采量；与地下水存在水力联系的地表水体分布等；岩溶地下水需调查区域岩溶管道系统结构。

(3) 地下水污染信息

地下水污染物的组成和含量、污染的层位、污染的范围、不同污染物的空间分布规律及赋存形态等。

(4) 潜在污染源信息

污染源位置、污染物及其分布规律；潜在污染途径；主要监控措施；地表水体污染状况；海水入侵状况等。

A2 资料类型

资料类型包括研究报告、图件、数据及其它。

(1) 研究报告

区域水文地质勘查报告；区域地下水资源及相关环境问题调查与评价报告；水源地保护区划分技术报告；水源地供水勘查报告；地下水环境状况调查评价报告等。

(2) 图件

工作区地形图；区域水文地质图（平面图，剖面图）（建议 $\geq 1:5$ 万）；不同岩性或不同地质年代岩层等厚线图；工作区内开采井、监测井井孔结构柱状图；工作区内开采井、监测井平面分布图；暗河岩溶管道系统平面图和剖面图；近几年的地下水等水位线图；工作区内污染源分布图（建议 $\geq 1:5$ 万）等。

(3) 数据

工作区内地下水位监测数据；工作区内地下水水质监测数据等。

附录 B
(资料性附录)

同位素样品采集和测试方法及质量控制

B1 同位素样品常用采集和测试方法汇总

各种同位素的水样采集和常用测试方法见表 B1-1。方法详细介绍见下文。

表 B1-1 同位素样品采集及测试方法汇总

| 同位素 | 测试方法 | 常用测试仪器 | 采样量 | 采样瓶 | 是否过滤 | 是否加酸 | 备注 |
|-----------------------------------|-----------------|--|---|----------------------|-------------------------|---|----------------------|
| ^2H 、 ^{18}O | 光谱法或质谱法 | 液态水同位素分析仪 (IWA-35-EP、Picarro L2130-i)、气体稳定同位素比值质谱仪 (如 MAT-253) | 50~100 mL | 高密度聚乙烯瓶或玻璃瓶 | 0.45 μm 微孔滤膜 | 否 | 不留顶空, 立即密封 |
| $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ | 质谱法 | 热电离质谱仪 (TIMS)、多接收电感耦合等离子体质谱仪 (MC-ICP-MS) | 地下水、河水: 0.5 L; 融雪水: 2~3 L | 高密度聚乙烯瓶 | 0.45 μm 微孔滤膜 | 优级纯 HNO_3 酸化至 $\text{pH} \leq 2$ | 不留顶空, 立即密封 |
| ^3H | 计数法 | 液体闪烁计数仪 (LSC) | 需电解浓缩: 取 500 mL; 不需要浓缩: 取 50 mL | 高密度聚乙烯瓶 | 0.45 μm 微孔滤膜 | 否 | 不留顶空, 立即密封 |
| ^{14}C (溶解性无机碳, DIC) | 计数法 | 液体闪烁计数仪 (LSC) | $V=12500/Y$ V 为最小采水量 (L), Y 为水中的 DIC 含量 (mg/L) | 一般为大容器 (如 25 L 塑料桶等) | 否 | 否, 若水中溶解性有机碳 (DOC) 含量较高, 需加入少量饱和 HgCl_2 溶液 (或 NaN_3) | 避免大量空气混入, 不留顶空, 立即密封 |
| | 质谱法 | 加速器质谱仪 (AMS) | 保证所取水样含 5 mg 碳 | 高密度聚乙烯瓶或玻璃瓶 | | | |
| ^{36}Cl | 计数法 | 液体闪烁计数仪 (LSC) | 1~5 L | 高密度聚乙烯瓶 | 否 | 否 | 不留顶空, 立即密封 |
| | 质谱法 | 加速器质谱仪 (AMS) | | | | | |
| ^{81}Kr | 原子阱痕量分析法 (ATTA) | 原子阱痕量分析装置 | 100~200 L 水样脱气处理, 野外现场取气量约 5 L | 标准气体罐 | 否 | 否 | 密封 |
| ^{15}N 、 ^{18}O | 质谱法 | 元素分析仪-气体稳定同位素比值质谱仪 (EA-IRMS, 如 EA-MAT-253) | 一般 1~5 L, 保证所取水样含 80~100 mgNO_3^- | 高密度聚乙烯瓶 | 否 | 否 | 不留顶空 |

| | | | | | | | |
|-----------------------------------|-----|---|--|-------------------------|-------------------------|---|------------|
| ^{34}S 、 ^{18}O | 质谱法 | 元素分析仪-同位素比值质谱仪联用分析仪 (EA-IRMS, 如 EA-MAT-253) | 一般 1~5 L, 保证所取水样含 500 mgSO_4^{2-} | 高密度聚乙烯瓶 | 否 | 优级纯浓 HCl 酸化至 $\text{pH}\leq 2$, 再加入过量的饱和 BaCl_2 (优级纯) 溶液, 使之完全生成 BaSO_4 沉淀 | 不留顶空 |
| ^{37}Cl | 质谱法 | 气体稳定同位素比值质谱仪 (如 MAT-253)、热电离质谱仪 (TIMS) | 保证所取水样含 3 mg Cl^- | 高密度聚乙烯瓶 | 否 | 否 | 不留顶空 |
| ^{53}Cr | 质谱法 | 热电离质谱仪 (TIMS)、多接收电感耦合等离子体质谱仪 (MC-ICP-MS) | 500 mL | 高密度聚乙烯瓶 | 0.45 μm 微孔滤膜 | 优级纯 HNO_3 酸化至 $\text{pH}\leq 2$ | 不留顶空 |
| Pb 同位素 | 质谱法 | 多接收电感耦合等离子体质谱仪 (MC-ICP-MS) | 澄清液 1 L | 高密度聚乙烯瓶或玻璃瓶 | 0.45 μm 微孔滤膜 | 10 mL 优级纯浓 HCl 酸化 | 不留顶空, 石蜡密封 |
| 有机单体稳定同位素 | 质谱法 | ^{13}C : 气相色谱-燃烧炉-同位素比值质谱仪 (GC-C-IRMS) ^2H : 气相色谱-热解-同位素比值质谱仪 (GC-TC-IRMS) ^{37}Cl 或 ^{81}Br : 气相色谱-连续流同位素比值质谱仪 (GC-CF-IRMS)、气相色谱-多接收电感耦合等离子体质谱仪 (GC-MC-ICP-MS) | 保证所取水样满足对应元素同位素测试要求 | 棕色玻璃瓶 (配套含聚四氟乙烯硅橡胶垫的盖子) | 否 | 若有余氯, 加入约 0.3 mL 10% 的硫代硫酸钠, 再用优级纯浓 HCl 酸化至 $\text{pH}\leq 2$ | 不留顶空, 立即密封 |

B2 样品采集与保存方法

B2.1 采样前的准备

采样设备和方法可参考《水质采样技术指导》(HJ 494)。采样工作开展之前, 需对比标准设备方法和拟采用的非标准设备方法, 确保二者误差在可接受范围之内之后, 方可在采样中使用拟采用的非标准设备方法。

由于污染场地的特殊性和地下水在空间上的分布特点, 使得污染场地的地下水采样技术要求区别于区域地下水污染防治调查的采样要求。不论是采样设备、材料和采样顺序, 都应该最大程度的避免离子干扰和交叉污染。

地下水采样前需要进行采样前洗井, 抽出井管中的滞水, 使含水层中新鲜水充入井管。

洗井抽水量通常不少于 3-5 倍井体积，对于不同的洗井设备、不同规格的监测井、不同测试项目样品，抽水体积或时间根据具体情况而定。洗井工作的结束，以抽出水体相关参数(pH、电导率、水温、溶解氧、氧化还原电位、浊度等)的稳定为准。稳定的判定标准是连续三组检测读数满足如下要求： $\Delta\text{pH}\leq\pm 0.1$ 单位， Δ 电导率 $\leq\pm 3\%$ ， Δ 温度 $\leq\pm 3\%$ ， Δ 溶解氧浓度 $\leq\pm 10\%$ ， Δ 氧化还原电位 $\leq\pm 10$ 毫伏， Δ 浊度 $\leq\pm 10\%$ （当数值大于 1 NTU）。每个监测井都应该采集多份样品，以保证数据的有效性，也可提供多余样品以防测试失败后的重复分析。一般来说，对每一个监测井，需采集四个重复样品。重复样品最好分开打包，以防运输过程中的意外。

B2.2 采集、保存与预处理方法

B2.2.1 ^2H 、 ^{18}O

(1) 样品类型

包括沿地下水径流途径不同水动力分区的地下水样品、不同深度含水层的地下水样品、源汇区具有潜在水力联系的地表水样品及相应季节雨水样品。

(2) 操作步骤

用 0.45 μm 微孔滤膜过滤样品后置于干净的高密度聚乙烯瓶中，不留顶空，然后立即密封。应特别注意减少样品与空气水体的交换，采样体积为 50 mL，4℃ 保存至分析测试。

B2.2.2 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

(1) 样品类型

包括沿地下水径流途径不同水动力分区地下水样品、不同类型和不同深度含水层地下水样品及存在水力联系的地表水样品。

另外，为了便于对比分析地下水水化学组分的来源，选取代表性水文地质单元，采集区域出露基岩和沉积物样品，或通过钻探采集基岩或沉积物柱芯，依据不同沉积物岩性依次采集含水层及隔水层沉积物样品，密封保存直至分析。

(2) 操作步骤

用 0.45 μm 微孔滤膜过滤样品后置于干净的高密度聚乙烯瓶中，不留顶空，用优级纯 HNO_3 酸化至 $\text{pH}\leq 2$ 后立即密封。采集量需保证总锶含量 ≥ 10 mg（地下水和河水通常取 0.5 L，融雪水取 2~3 L），4℃ 保存至分析测试。

B2.2.3 ^3H 、 ^3H - ^3He

(1) 样品类型

包括不同深度含水层的地下水样品。

(2) 操作步骤

用 0.45 μm 微孔滤膜过滤样品后置于干净的高密度聚乙烯瓶中，不留顶空，然后立即密封。采样体积一般为 500 mL，4℃ 保存至分析测试。

B2.2.4 ^{14}C (DIC)

(1) 样品类型

包括不同类型和不同深度含水层地下水样品。

(2) 操作步骤

测定溶解性无机碳 (DIC) 中的 ^{14}C 活度，采样方法取决于测定方法。 ^{14}C 常用的测定方法包括液体闪烁计数法和加速器质谱法。

① 液体闪烁计数法

液体计数法测定 ^{14}C 时采用最小采样量法，最小采集样品体积取决于水中的 DIC 含量，

最小采水体积(L) 需要达到 $12500/Y$, 其中 Y 为水中的 DIC 含量(mg/L)。由于采样量大, 运输比较困难, 一般都在现场采用碳酸盐沉淀法或碱吸收法处理水样。

a. 碳酸盐沉淀法

a1. 将所取水样缓慢注入大容器内(如 25 L 塑料桶), 防止大量空气混入, 避免水中 ^{14}C 与空气中 CO_2 接触和交换。在每个容器(塑料桶)中加入 2 g 一水硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 搅拌均匀。

a2. 向每个容器(塑料桶)中加入 20 mL 20 N 的 NaOH 溶液, 摇匀, 使溶液的 $\text{pH} \geq 12$ (用 pH 试纸测定), 此时, 水中的 DIC 将全以 CO_3^{2-} 的形式存在。然后迅速盖好容器的盖子, 使之与大气隔绝, 以防止空气中 CO_2 混入。

a3. 可把预先称好的 200 g SrCl_2 溶于 300 mL 地下水样中, 留下 30 mL 作检查沉淀用, 其余等分加入到每个塑料桶中, 迅速盖好盖子, 封闭摇匀。发生反应 $\text{CO}_3^{2-} + \text{Sr}^{2+} \rightarrow \text{SrCO}_3$ 。为了加快 SrCO_3 的沉淀速度, 向每个塑料桶中加入 15 mL 聚丙烯酰胺溶液(将 5 g 聚丙烯酰胺溶于 1 L 煮沸的蒸馏水中配制), 此时沉淀物变成絮团而迅速下沉。

a4. 停放一定时间后, 向塑料桶里再加入少许 SrCl_2 溶液, 检查沉淀是否完全, 如沉淀完全则静放至全部沉淀完毕。

a5. 摇匀使其混合充分, 最少放置 4 小时后排上层清水, 把几个塑料桶中的沉淀物集中于一个采样瓶中(为保证烘干测定量达 300 g, 一般需采集 500 mL 左右的 SrCO_3 湿沉淀), 作为 ^{14}C 的分析样。瓶中空隙部分用上清液装满, 立即密封, 4°C 保存至分析测试。

b. 碱吸收法

若水中溶解性无机碳浓度很低, 或者硫酸根浓度很高时, 也可将水中溶解的无机碳全部转变成 CO_2 , 再用碱吸收法采集 CO_2 。

采集 50 L 地下水样品, 加入 H_2SO_4 使 pH 值降至 1-3, 此时水中的碳酸盐和重碳酸盐转变成 CO_2 。用装有碱性液体的(50 mL 或 500 mL) 采样瓶吸收 CO_2 后, 4°C 保存至分析测试。

② 加速器质谱(AMS)法

AMS 法分析 ^{14}C 一般仅需 5 mg 碳, 相当于不到 500 mL 水样, 不仅使采样体积大大减少, 使野外工作变得简单, 同时也能降低对环境的污染。

通常采用 1 L 的高密度聚乙烯瓶或玻璃瓶采样, 如果水中溶解的有机碳(DOC)含量较高, 需加入少量饱和 HgCl_2 溶液(或 NaN_3), 抑制生物活动。采样结束后立即密封, 4°C 避光保存至分析。

B2.2.5 ^{36}Cl

(1) 样品类型

包括不同深度含水层地下水样品。

(2) 操作步骤

一般使用高密度聚乙烯样品瓶采集 1~5 L 水样, 不需进行预处理。采样结束后立即密封, 4°C 避光保存至分析。

B2.2.6 ^{81}Kr

(1) 样品类型

包括不同深度含水层地下水样品。

(2) 操作步骤

天然水中的 ^{81}Kr 含量很低, 为了测定地下水的 ^{81}Kr 年龄, 通常需要抽取 100~200 L 水样, 并做脱气处理。进行野外地下水的溶解气体分离主要有两种方法: 真空雾化法和脱气膜

法。它们的思路都是通过增加气-液相接触面积以使溶解气体逃逸（图 B2-1）。

脱气处理过程中应注意以下事项：①采集样品之前应进行简单的气密性检测，且系统的总漏气率应低于 1%；②采样时间尽量限制在 2 h 内，装置系统应具有较高的样品处理速率，通常最高需要达到 30 L/min；③系统需具有较高脱气效率，以消除同位素分馏效应的影响；④在采集样品的同时，应记录当时当地的水温、水压、pH、采样深度、气体压力、样品处理速率以及样品总量等。

测定所需 ^{81}Kr 样品量为 6~8 μL ，对应地下水样品采集量约 100~200 L，溶解气提取量约 2 L。为了防止水中溶解气成分多样化（如富含 CH_4 或者 CO_2 ）所导致的 Kr 样品不足的问题，通常野外现场取气量约 5 L。从水样中分离出的气体，应压缩入标准气体罐内保存。

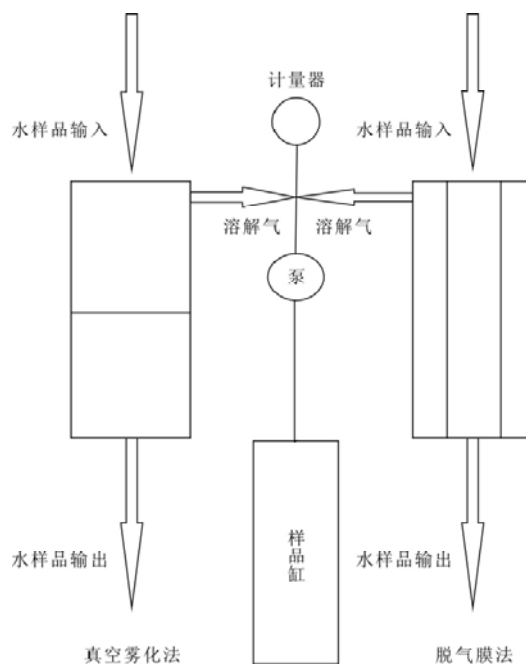


图 B2-1 真空雾化法与脱气膜法原理图

B2.2.7 ^{15}N 、 ^{18}O （硝酸盐污染）

（1）样品类型

包括潜在污染源样品、潜在污染源周边沿地下水流向不同深度的地下水样品和地表水样品。

（2）操作步骤

采样前要进行初步调查，测定水样中 NO_3^- 含量，以便确定取水样量。一般情况下，需要保证阴离子交换树脂能够吸附 80~100 mgNO_3^- （取水样量 1~5 L）。一般采用对硝酸盐具有较高亲和力的树脂制作阴离子交换柱，如国产 201×7（717）型强碱性苯乙烯系阴离子交换树脂。

在使用之前，先向交换柱内加入 2 mL、1.25 mol/L 的 CaCl_2 溶液（一般情况下，不必做此项），此目的是检验交换树脂的节点是否完全被氯离子所占据。然后用 10 mL 去离子水分五次（每次 2 mL）冲洗交换树脂，以便冲洗掉过多的氯离子。最后再加入 0.5 mL 的去离子水，以保证交换树脂床是完全饱水的，并用橡皮塞密封交换柱，在室温下保存备用。

将水样用 0.45 μm 的微孔滤膜过滤，去除水中的颗粒物，防止阻塞交换树脂。然后将水样加入图 B2-2 所示的交换装置，通过调节分液漏斗上的活塞，控制交换柱的流速为 500~1000

mL/h（即 8.33~16.67 mL/min），此条件下硝酸盐可以完全被吸附，可以获得较可靠和高精度的同位素比值。

为了加快速度，可用机械泵进行抽滤，但在抽滤过程中流速要控制在 500~1000 mL/h 范围内，这样不会影响到吸附百分率。可将多个交换装置连接到一个机械泵上，同时处理多个水样。水样处理结束后，用橡皮塞密封交换柱。由于各种氮化合物在常温下通常不稳定，所采集的同位素样品需 4℃ 保存。

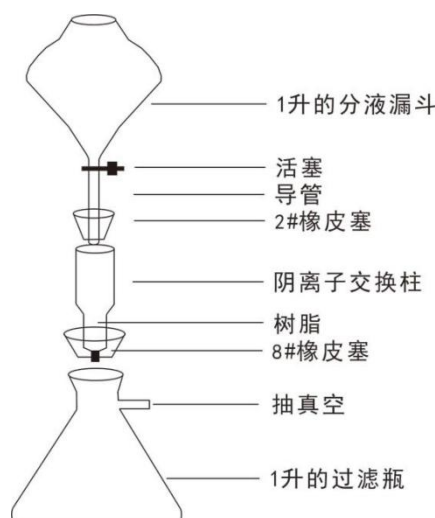


图 B2-2 氮同位素样品处理装置图

B2.2.8 ^{34}S 、 ^{18}O （硫酸盐污染）

（1）样品类型

包括潜在污染源样品、潜在污染源周边沿地下水流向不同深度的地下水样品和地表水样品。

（2）操作步骤

地下水中 SO_4^{2-} 的 ^{34}S 和 ^{18}O 测定需要制备 BaSO_4 沉淀。所以，需要野外采集水样并制备硫酸钡沉淀，具体步骤如下：

①采集 1~5 L 地下水样，加入优级纯浓 HCl 酸化至 $\text{pH} \leq 2$ ，再加入过量的饱和 BaCl_2 （优级纯）溶液，使 SO_4^{2-} 完全生成 BaSO_4 沉淀。具体加入量视水样中 SO_4^{2-} 含量而定，以便获得 500 mg 左右的 SO_4^{2-} 。

②静置后，再加几滴饱和 BaCl_2 溶液，若上清液中没有新的沉淀产生，即表明沉淀完全。静置后将上清液倒掉或吸去，滤纸过滤，并用去离子水反复清洗沉淀，以清除 Cl^- 。

③将带 BaSO_4 沉淀的滤纸取下，再用另一干净的滤纸包好，放在干燥通风处风干（在实验室操作时，可放在 60℃ 的烘箱内烘干备用）。 BaSO_4 风干后，再用普通滤纸包好，写上标签，装入样品袋内，送实验室进一步纯化。

B2.2.9 ^{37}Cl （氯化物污染）

（1）样品类型

包括潜在污染源样品、潜在污染源周边沿地下水流向不同深度的地下水样品和地表水样品。

（2）操作步骤

取样时要确保取到新鲜的地下水，取样量需根据地下水中的氯离子含量来确定，至少保证所取水样含 3 mg Cl^- 。一般使用高密度聚乙烯样品瓶采集，样品不需进行预处理。

B2.2.10 ⁵³Cr (铬污染)

(1) 样品类型

包括潜在污染源样品、潜在污染源周边沿地下水流向不同深度的地下水样品和地表水样品。

(2) 操作步骤

根据样品中 Cr 浓度，保证采集样品中铬含量大于 0.7 mg，一般采集 500 mL 水样于干净的高密度聚乙烯瓶中，用优级纯 HNO₃ 酸化至 pH≤2，4℃ 保存至分析测试。

B2.2.11 ²⁰⁸Pb、²⁰⁷Pb、²⁰⁶Pb 和 ²⁰⁴Pb (铅污染)

(1) 样品类型

包括潜在污染源样品、潜在污染源周边沿地下水流向不同深度的地下水样品和地表水样品。

(2) 操作步骤

采集水样中 Pb 的浓度大于 100 ppb 为宜。用聚乙烯瓶采集水样 1500 mL，取澄清后的 1 L 水样置于干净的聚乙烯瓶或玻璃瓶中，立即加入 10 mL 优级纯浓 HCl 摇匀，石蜡密封，4℃ 保存至分析测试。

B2.2.12 有机单体稳定同位素 (有机物污染)

(1) 样品类型

包括潜在污染源样品、潜在污染源周边沿地下水流向不同深度的地下水样品和地表水样品。

(2) 操作步骤

为了避免待测有机物的损失，样品采集过程应尽量缩短暴露在大气中的时间。将样品保存在棕色玻璃瓶 (配套含聚四氟乙烯硅胶垫的盖子) 中，采样量根据有机污染物浓度而定。样品采集完成后，加入优级纯浓 HCl 使样品 pH≤2 并密闭 4℃ 保存至分析测试。

B2.3 采样记录

① 采样点周围是农业用地时，应了解土地利用历史及现在的植被情况，尽可能了解施用的农药、化肥的名称及数量；

② 采样点周围是工业用地时，应了解主要企业排放的废水、废渣等潜在污染源信息；

③ 采样点周围是生活污染源时，应了解人口数量，生活垃圾及废水的处理情况；

④ 标签应注明样品编号、采样时间、采样地点、水源类型、水温、气温、浊度、测试分析项目、保护剂类型及添加量、样品采集深度、取水层位等。

B2.4 注意事项

取样过程中需加采质量控制样品，用于样品备份或实验室间对比。

地下水通常采集瞬时水样。同一场地监测井采样时间尽量相对集中，不同监测井间采样时间间隔不宜过大，控制在 3 日以内。

对于挥发性物质，在地下水采样过程中不得使用负压泵，避免造成溶解气脱气使待测挥发性物质损失。采样点位置尽量接近井孔。取样时应尽量避免或减少与大气发生接触，避免样品污染、挥发损失、形态与组分转化等。

取样层位根据目标污染物确定。如地下水中含有重质非水相液体组分 (DNAPL)，取水层位应关注含水层底部；若地下水中含有轻质非水相液体组分 (LNAPL)，取水层位应关注含水层上部。

采集含金属污染物的样品时，应当依据项目分析要求，考虑是否采用 0.45 μm 滤膜过滤。

若分析溶解态金属离子，则需过滤；若分析金属总含量时，仅需静置 30 min 后取非沉淀相的上清液或悬浊液。

对于土壤样品，宜使用非扰动采样器将土壤直接推入顶空瓶，防止挥发性物质损失。现场采样可利用手持式实时分析仪器，进行挥发性指标测试。

凡能在现场测定的指标，均需在现场完成测定，包括：水位、水温、pH 值、电导率、浑浊度、色、嗅和味、肉眼可见物、溶解氧、氧化还原电位等。

所用的现场测试仪器使用前必须经过校准，测试结果如实填入相关记录表格。

采样容器应满足要求，不同类型测试项目的样品，其存放容器材质不同，如含有机污染物样品需要存放在玻璃材质容器中。容器使用前，需要清洗干净。

样品采集之后，应利用冷藏保存箱运输，尽快运抵测试实验室。

测试不同指标的样品按照相应的条件保存。通常情况下，对于含挥发性待测物的水样，样品瓶盖朝下放置于 4℃ 避光条件，可保存 7 天；其它样品 4℃ 下避光可保存 15 天。

各样品采集和保存单位应配置采样准备间，样品容器和污染源样品应分别存放。样品容器应按监测井号和测定项目进行分类，必要时固定专用。样品测试结束后，除必要的留存样品外，样品容器应及时清洗。

采样人员需要经过专门的技术培训，采样过程中不应有影响采样质量的行为。采样现场应注意防止交叉污染。

B3 样品测试方法

B3.1 ^2H 、 ^{18}O

(1) 测定方法：光谱法、质谱法。

(2) 测试仪器：①液态水同位素分析仪；②气体稳定同位素比值质谱仪，如 MAT-253。

B3.2 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

(1) 测定方法：质谱法。水样通过离子交换树脂分离纯化等过程后得到超微量锶的氯化物固体，随后用高纯水溶解通过同位素质谱仪测定 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 。沉积物样需先进行高温高压 $\text{HNO}_3\text{-HF}$ 溶样，将沉积物固体样品转化至液态，再从消解液态样品中分离锶，具体分离测试步骤同水样。

(2) 测试仪器：①热电离子质谱仪 (TIMS)；②多接收电感耦合等离子体质谱仪 (MC-ICP-MS)。

B3.3 ^3H 、 $^3\text{H}\text{-}^3\text{He}$

(1) 测定方法：液体闪烁计数法，若 ^3H 浓度过低，在测定前需进行电解浓缩。

(2) 测试仪器：液体闪烁计数仪。

B3.4 ^{14}C (DIC)

(1) 测定方法：液体闪烁计数法、加速器质谱法。

(2) 测试仪器：①液体闪烁计数仪 (LSC)；②加速器质谱仪 (AMS)。

B3.5 ^{36}Cl

(1) 测定方法：液体闪烁计数法、加速器质谱法。

(2) 测试仪器：①液体闪烁计数仪 (LSC)；②加速器质谱仪 (AMS)。

B3.6 ^{81}Kr

(1) 测定方法：原子阱痕量分析技术法 (ATTA)。氪在测定之前需要进行分离纯化，氪分离纯化系统的设计思路为：首先活性炭低温吸附除去 N_2 、 O_2 等成分，将氪富集 100 倍；之后通过高温的海绵钛炉除去残余气体中的非惰性气体成分 (N_2 、 O_2 、 CH_4 等)；最后气相

色谱仪分离 Kr 与 Ar，将 Kr 从 Ar 中提取出来。氦分离纯化系统流程见图 B3-1。

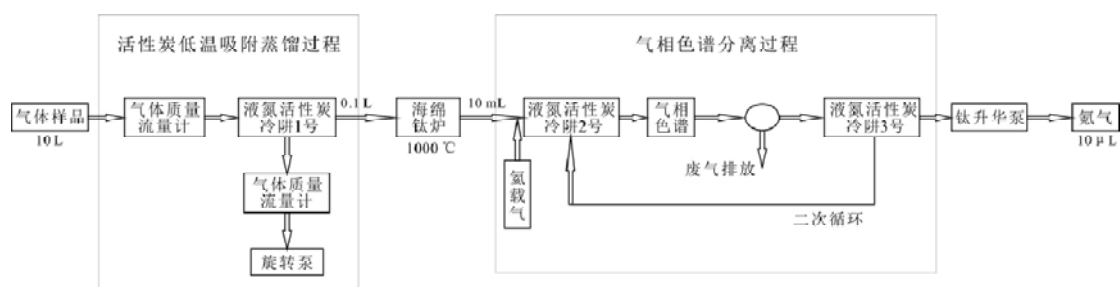


图 B3-1 氦分离纯化系统流程图

通过以上 2 个步骤(提取溶解气和氦分离纯化)得到的产物,用 ATTA 进行 ^{81}Kr 测量。

(2) 测试仪器: 原子阱痕量分析装置

B3.7 ^{15}N 、 ^{18}O

(1) 测定方法: 将交换树脂通过洗脱提取硝酸盐, 然后将洗脱液中的硝酸盐转化为干燥的 AgNO_3 。分别用石英管燃烧法制备的 N_2 和 CO_2 , 使用质谱仪进行 $\text{NO}_3\text{-}\delta^{15}\text{N}$ 和 $\text{NO}_3\text{-}\delta^{18}\text{O}$ 测试。由于 AgNO_3 对光比较敏感, 所以整个过程中要尽量避免曝光, 最好在暗室进行操作。

(2) 测试仪器: 元素分析仪和稳定同位素比值质谱仪联用(EA-IRMS, 如 EA-MAT-253)。

B3.8 ^{34}S 、 ^{18}O

(1) 测试方法: 采用 DTPA 试剂再沉淀法对 BaSO_4 沉淀进行纯化, 然后用元素分析仪-同位素质谱仪联用实现 BaSO_4 中的 $\delta^{34}\text{S}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 测定。

(2) 测试仪器: 元素分析仪和稳定同位素比值质谱仪联用(EA-IRMS, 如 EA-MAT-253)。

B3.9 ^{37}Cl

(1) 测定方法: 基于 Cs_2Cl^+ 的正热电离质谱法、基于 CH_3Cl^+ 的气体质谱法。

(2) 测试仪器: ①热电离同位素质谱仪 (TIMS); ②气体稳定同位素比值质谱仪 (MAT-253)。

B3.10 ^{53}Cr

(1) 测定方法: 采用离子交换法将地下水中的铬分离纯化后, 可用热电离质谱法或高分辨多接收电感耦合等离子体质谱法测定。

(2) 测试仪器: ①热电离同位素质谱仪 (TIMS); ②多接收电感耦合等离子体质谱仪 (MC-ICP-MS)。

B3.11 ^{208}Pb 、 ^{207}Pb 、 ^{206}Pb 和 ^{204}Pb

(1) 测定方法: 由于 Pb 在地下水中的含量较低, 在进行测试前, 需对水样中的 Pb 进行富集, 以确保测量精度。富集通常有两种方法: $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 共沉淀法和阴离子交换树脂法。富集后的 Pb 则用高分辨多接收电感耦合等离子体质谱法测定。

(2) 测试仪器: 多接收电感耦合等离子体质谱仪 (MC-ICP-MS)。

B3.12 有机单体同位素

(1) 测定方法: 地下水中的有机污染物通过液液萃取或顶空固相微萃取等方式富集后, 可导入质谱仪进行有机单体同位素测试。

(2) 测试仪器: 有机污染物种类不同, 所采用的仪器设备也不同, 常用的有以下几种:

①有机单体碳同位素测试

有机单体碳同位素分析所用仪器为气相色谱/燃烧-同位素比值质谱法 (Gas Chromatograph-Combustion-Isotope Ratio Mass Spectrometer, GC-C-IRMS), 基于不同制造商

生产的同位素质谱仪的要求，一般需要注入 1 nmol 碳来保证同位素测定的准确度和精确度。

②有机单体氢同位素测试

有机单体氢同位素通常采用气相色谱/热解-同位素比值质谱法 (Gas Chromatograph-Thermochemical Pyrolysis-Isotope Ratio Mass Spectrometer, GC-TC-IRMS) 进行测试。

③有机单体氯同位素测试

小分子 VCHs 的有机单体氯同位素在线分析可采用气相色谱-连续流同位素质谱仪 (Gas Chromatograph- Continuous Flow -Isotope Ratio Mass Spectrometer, GC-CF-IRMS) 进行测试。大分子有机氯代物的单体氯同位素测试技术目前正处在发展阶段。

④有机单体溴同位素测试

有机单体溴同位素测试可通过联用气相色谱 (Gas chromatograph, GC) 和多接收电感耦合等离子体质谱仪 (MC-ICP-MS) 来实现。该技术发展较晚，目前相关测试还不成熟。

B4 质量控制

每批水样都需采集质量控制样品，野外平行样比例不少于样品总量的 10%，一般每批样品至少采集两组平行样。样品采集过程中，所需的空白用水和加标标准溶液需要由测试样品的实验室提供。承担地下水污染源同位素样品测试工作的实验室应具有国家计量认证、国家实验室认可的资质条件，同时具备地下水污染调查中所需测试项目的相应技术能力。测试工作人员具备基本的地下水样品分析测试能力。

(1) 实验仪器、试剂和器皿的管理

实验室所有对测试结果准确和有效性产生影响的仪器设备 (含现场测试设备)，在投入使用前都应经过检查或校验。对经过检查或校验，但使用频繁或不稳定的仪器设备，在两次检查之间应定期用核查标准 (标准物质) 进行期间核查。

实验室用水推荐使用超纯水或二次蒸馏水，对特殊分析指标应根据标准方法选用无氨水等，对酞酸脂类的有机指标分析，所有用水从制备到使用均应采用玻璃容器。

实验室配制的标准溶液应进行比对和核查，配制时应使用二级以上纯水 (《分析实验室用水规格和试验方法》(GB 6682)) 和优级纯 (不得低于分析纯) 试剂。用于痕量分析的化学试剂，需根据被测组分检查试剂空白，验收合格后方可使用。

容量瓶、移液管等计量玻璃器皿应定期校准。实验中根据测试项目选择合适材质的器皿，必要时按照测试项目固定专用，避免交叉污染，使用后及时清洗、晾干。

(2) 实验室样品管理

实验室对送检样品的验收应参考《水质采样样品的保存和管理技术规定》(HJ 493) 及其它有关规定进行，核对采样单、样品编号、保存条件、采样时间等信息。验收合格样品及时登记，做好唯一性标识和状态标识，确保实验室流通过程中不被混淆。对测试后可能重新使用的样品，在保存条件下妥善保管，确保不被污染、破坏或丢失。

(3) 分析方法选择与适用性检验

实验室应根据测试对象的性质、含量范围和测试要求等因素选择适宜的测试方法，所有被选的测试方法应进行指标验证，得到方法的技术参数，包括准确度、精密度、检出限、不确定度和干扰因素，以了解和掌握分析方法的原理、条件和特性。当方法的主要参数不能满足要求时，需选择其他备选方法进行适用性检验，直到满足要求为止。

(4) 数据和报告管理

数据原始记录应包含足够信息，以便找出影响不确定度的因素，并使实验室分析工作在

最接近原始条件下进行复现。原始记录应在测试分析过程中及时、如实填写。对于测试分析过程中的特异情况和有必要说明的问题，应记录在备注栏内或记录表旁边。

原始记录原则上不得涂改。若出现错误需要修正时，不得覆盖原有记录的可见程度。所有的改动处应有更改人签名或盖章。

(5) 实验室间比对

采样过程中，每批次样品至少采集两套（每套样品包括调查用水样和各种质控样品），除交送指定分析单位之外，其余样品可交送其他参与调查的实验室或上级监测部门，对样品进行实验室间比对分析。当比对样品测试结果超出实验室间误差要求时，应及时沟通并分析问题原因，该批次调查样品作废，重新取样分析。

附录 C

(资料性附录)

地下水典型同位素数据解译

C1 ^2H 、 ^{18}O

C1.1 基本原理

在水循环过程中,由于受混合作用以及物理作用如蒸发、凝结等变化的影响,不同水体所含的氢氧同位素原子数目将会发生相应的变化,同位素比值($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^2\text{H}/^1\text{H}$)也随之发生规律性变化。通过氢氧同位素的规律性变化,可以识别地下水补给来源,判别地表水和地下水、不同含水层之间的水力联系。

C1.1.1 大气降水线及影响因素

全球降水中氢、氧稳定同位素 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 之间存在线性关系,用线性方程 $\delta\text{D} = 8\delta^{18}\text{O} + 10$ 表示,该方程为全球大气降水的均值线,被称为“全球大气降水线”(GMWL),又称克雷格大气水线。大气降水的 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 会受到温度、纬度、距海岸距离、高程以及季节的影响。因此,不同地区大气降水的 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的线性关系与全球大气降水线存在一定偏差。某地区的 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的线性关系被称为“当地降水线”(LMWL)。例如,中国大气降水线 $\delta\text{D} = 7.98\delta^{18}\text{O} + 8.2$,简称 CMWL。

影响大气降水氢氧同位素组成的自然因素如下:

(1) 温度效应:大气降水的氢氧同位素组成与温度存在正相关关系,即温度升高, δ 值增大,温度降低, δ 值减小。但是这种效应引起的变化程度在不同地区相差很大。具体表现为季节效应和高程效应。

(2) 季节效应:地球上任何地区的大气降水氢氧同位素组成都存在季节性变化,一般夏季的 δ 值高,冬季低。

(3) 高程效应:当海拔升高时,平均气温降低,降水中的氢氧同位素 δ 值减小。高程效应在世界各地变化很大。利用高程效应可将高海拔和低海拔补给的地下水分开,估算地下水补给区的高程。详见式 C1-1:

$$H = \frac{\delta_s - \delta_p}{K} + h \quad (\text{C1-1})$$

式中: H -补给高程(m);

h -取样点高程(m);

δ_s -取样点 δD 或 $\delta^{18}\text{O}$;

δ_p -当地大气降水 δD 或 $\delta^{18}\text{O}$;

K -当地大气降水 δD 或 $\delta^{18}\text{O}$ 的高程梯度。

(4) 纬度效应:大气降水的氢氧同位素 δ 值随着纬度的增高而降低,纬度效应主要是温度和蒸汽团运移过程中同位素瑞利分馏的结果。

(5) 大陆效应:水汽从海洋向陆地运移过程中同位素分馏使水汽不断损失重同位素(D 和 ^{18}O),使得降水氢氧同位素 δ 值由海洋向内陆逐渐减小。这种效应引起的变化远大于由温度效应引起的变化。

(6) 降雨量效应：大气降水的平均同位素组成是空气湿度的函数。雨水的平均同位素组成与当地降雨量存在着某种关系，产生降雨量效应的主要原因可能与雨滴降落过程中的蒸发效应及与环境水蒸汽的交换有关。

起源于大气降水，未受到其它同位素交换反应（蒸发、混合等）影响的地表水和地下水，都应具有与大气降水相近的氢氧同位素组成。具体表现为将水样氢氧稳定同位素 δ 值投射到大气降水线坐标平面上，投射点应落在大气降水线附近。经受同位素交换反应的水样，则将偏离大气降水线，其拟合曲线与大气降水线上的交汇点则代表反应前大气降水的氢氧同位素组成。水岩相互作用过程中地下水氢氧同位素变化如图 C1-1 所示。

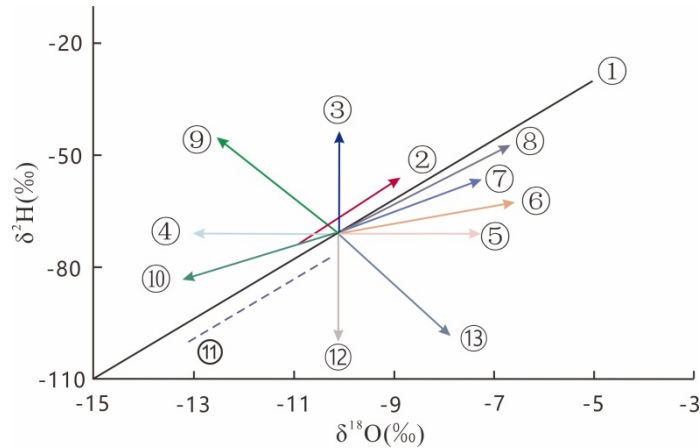


图 C1-1 水岩相互作用过程中氢氧稳定同位素变化关系图

(图中①为全球或当地大气降水线，其中全球大气降水线方程为 $\delta^2\text{H}=8\delta^{18}\text{O}+10$ ；②表示水分循环，方程 $\delta^2\text{H}=8\delta^{18}\text{O}+d$ ($d>10$)；③表示同位素与 H_2S 交换线，方程 $\delta^2\text{H}_{\text{H}_2\text{O}}=\delta^2\text{H}_{\text{H}_2\text{S}}+10^3\ln\alpha^2\text{H}_{\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{S}}$ ；④表示同位素与 CO_2 交换线，方程 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}=\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_2}-10^3\ln\alpha^{18}\text{O}_{\text{CO}_2(\text{s})-\text{H}_2\text{O}}$ ；⑤表示地热系统中的水岩相互作用线，地热水显示不同程度的正 $\delta^{18}\text{O}$ 位移；⑥表示与安山水混合线，方程 $\delta^2\text{H}_{\text{安山水}}=-20\pm 10\text{‰}$ ， $\delta^{18}\text{O}_{\text{安山水}}=-10\pm 2\text{‰}$ ；⑦表示蒸发过程，方程 $\delta^2\text{H}=m\delta^{18}\text{O}+d$ ($m < 8, \delta^{18}\text{O} > \delta^{18}\text{O}_{\text{GMWL}}$)；⑧表示与海水混合，方程 $\delta^2\text{H}_{\text{海水}}=0, \delta^{18}\text{O}_{\text{海水}}=0$ ；⑨表示硅酸盐矿物同位素交换，水与硅酸盐的交换作用使地下水的 $\delta^2\text{H}$ 值增大， $\delta^{18}\text{O}$ 值减小；⑩表示水分冷凝过程，方程 $\delta^2\text{H}=n\delta^{18}\text{O}+d$ ($n \ll \delta^{18}\text{O}_{\text{GMWL}}$)；⑪表示古大气水，方程 $\delta^2\text{H}=8\delta^{18}\text{O}+d$ ($d<10$)；⑫表示水中的氢与碳氢化合物交换，在煤层中常见；⑬表示地下水与粘土矿物中的水同位素交换。)

C1.1.2 大气降水线中的氘盈余

氘盈余 d 的定义为： $d = \delta\text{D} - 8\delta^{18}\text{O}$ 。 d 值的大小相当于该地区的降水线斜率 $\delta\text{D}/\delta^{18}\text{O}$ 为 8 时的截距，用以表示蒸发过程的不平衡程度。

影响氘盈余参数 d 的因素非常复杂，它的变化完全依赖于水蒸发凝结过程中同位素分馏的实际条件。如果海水是在平衡条件下缓慢蒸发，则 d 值接近于零。但是，水的蒸发作用总是在不平衡条件下进行的，故存在动力同位素分馏效应。此时，水蒸气就变得更贫重同位素， d 值就不等于零。滨海地区降水的同位素组成，一般位于全球降水线的右边。 d 值有时为负值，这与云层下的雨滴发生不平衡蒸发，使降至地表的雨水进一步富重同位素有关。

在高纬度地区和内陆区，夏季降水的 d 值可降为负值。如我国的柴达木盆地和罗布泊(沙漠)地区的 d 值都比较低。一般而言， d 值接近 10 为平衡过程。相对而言， d 值小说明湿度

大, 蒸发小; 反之 d 值大, 湿度小, 蒸发快, 不平衡蒸发非常强烈。空气相对湿度低的地区, 风速大, d 值也增大, 如东地中海沿岸地区的氡盈余参数 d 值达到+20‰以上, 平均为 22‰。

C1.2 分析方法

地下水的氢氧同位素组成取决于补给水源的同位素组成、水源形成时的气候条件及水体通过含水介质时经历的同位素交换与分馏。在干旱和半干旱地区, 大气降水在补给地下水前已经历蒸发作用, 因而, 其 δ 值升高。未经同位素交换的地下水, 其同位素组成和补给水一致。一旦与围岩发生水岩交换作用, 地下水的同位素组成则会发生变化。

地下水氢氧同位素数据具体方法和步骤如下:

(1) 将水样的氢氧同位素测试数据, 投影在当地大气降水线 (LMWL) 坐标系中, 根据各个地下水样点在坐标系中的相对分布位置、斜率和氡盈余参数 (d -excess), 识别地下水的补给来源以及气候因素的影响;

温度低、远离蒸气源的内陆、海拔高度高或高纬度的大气降水的氢氧同位素组成, 一般落在 LMWL 的左下方; 反之, 则落在右上方。降水量小而蒸发强烈的干旱或半干旱地区, 其斜率大都小于 8, 其降水线向右偏离 LMWL, 同位素组成落在 LMWL 的右下方。斜率越小, 偏离越远, 反映蒸发作用越强烈。

(2) 根据各类水样点在当地大气降水线 LMWL 坐标系中投影的相对分布位置, 判别地下水和地表水以及地下水与其它相邻含水层之间的水力联系。

一般可根据水源类型对样品进行分类, 将不同水源氢氧同位素的 δ 值进行统计对比分析, 若两者氢氧同位素 δ 值变化范围及平均值相近, 则表明两者水力联系密切, 反之则不然。也可基于多端元混合模型定量拟合工作区的地下水水源补给贡献量, 或根据各个补给端元分布位置, 估算补给或混合比例。

(3) 根据 ^{18}O 与水体中保守元素氯的关系, 分析蒸发浓缩作用以及矿物淋溶对水体盐分来源的影响。

C2 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

C2.1 基本原理

Sr 有 4 种天然存在的稳定同位素, 即 ^{84}Sr 、 ^{86}Sr 、 ^{87}Sr 和 ^{88}Sr , 其中 ^{87}Sr 是放射成因的同位素, 由 ^{87}Rb 经 β 衰变形成, ^{86}Sr 是非放射性成因同位素, 前者的相对丰度一般用 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值来表示。在同一系列岩石中, 富 Rb 比贫 Rb 的岩石 (例如白云岩) 含有更多的放射成因 Sr, 因此 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值较大; 富 Sr 贫 Rb 的岩石 (例如灰岩) $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值较小。一般来说, 硅酸盐矿物 Sr 含量较低, 而 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值较高, 其中钾长石 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值高于斜长石; 而碳酸盐矿物和硫酸盐矿物 Sr 含量较高, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值较低。由于地下水的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值通常与它接触的岩石矿物的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值相似, 且锶同位素在生物化学等自然过程中几乎不发生任何显著分馏, 因此其变化主要反映了物质来源变化。

C2.2 分析方法

(1) ^{87}Sr 丰度表示方法

^{87}Sr 丰度采用传统的稳定同位素表达方法, 即用 $\delta^{87}\text{Sr}$ 值表示, 其定义为:

$$\delta^{87}\text{Sr} = \frac{R_{\text{样品}} - R_{\text{海水}}}{R_{\text{海水}}} \times 10^3 \quad (\text{C2-1})$$

式中: $R_{\text{海水}}$ -现代海水中 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值的平均值, 取 0.709073 ± 0.000003 ;

R_{样品}-样品实测 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值。

当 $\delta^{87}\text{Sr}=0$ 时, 表明该样品的 $\delta^{87}\text{Sr}$ 接近现代海水; 当 $\delta^{87}\text{Sr}<0$ 时, 表明该样品比现代海水贫 $\delta^{87}\text{Sr}$; 当 $\delta^{87}\text{Sr}>0$ 时, 表明有放射成因 $\delta^{87}\text{Sr}$ 加入, 并且显示“年代积累效应”。

(2) 确定地下水化学组分来源及其比例

锶同位素组成常用 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值来表示, 低温地球化学过程中其组成特征不受影响。地下水的锶浓度和锶同位素组成的变化主要受控于水-岩相互作用强度和区域岩性特征, 一般通过 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 与 $1/\text{Sr}$ 的关系图进行分析。

硅酸盐和海相碳酸盐是大部分地下水系统化学组成的主要控制端元。与硅酸盐端元相比, 碳酸盐端元具有低 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值特征。大量研究表明, 全球范围内硅酸盐风化来源的 Sr 的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值为 0.716~0.720, 碳酸盐风化来源的 Sr 的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值为 0.708。因此, 通过实测样品 Sr 同位素 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值与已知来源 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值的比较, 可推测样品 Sr 的来源。

在区域地下水流动过程中, 地下水和富锶矿物之间的相互作用促使锶进入地下水。因此, 地下水锶同位素组成能记录沿地下水流向上发生的水-岩相互作用信息, 并可用于示踪地下水流动路径。因此, 在岩性相似的同—含水岩系中, 地下水的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值在一定范围内随着渗流途径的增大而增大, 或随着埋藏深度加大而增加。

C3 ^3H 、 ^3H - ^3He

C3.1 基本原理

^3H (氚) 是放射性同位素, 受放射性衰变规律支配, 具有计时功能。 ^3H 半衰期值为 12.43 年, 衰变时放出 β 射线并变为稳定同位素 ^3He , 量度单位为 TU。水中的氚有两种主要来源: 天然氚和人工氚。天然氚来源于大气中的核反应; 人工氚主要由大气核试验产生。实际上, 现在大气降水中的氚含量已经很低了。但是, 氚是水分子中的原子, 不易受污染, 而且一直随水分子运动。因此目前多将氚作为地下水年龄的定性示踪剂, 可得出一些定性的推论。受大气降水和地下水中氚含量减少因素的影响, 氚法测年的应用受到一定限制, 但氚衰变的同时会产生 ^3He , 通过测定水中的氚和由氚生成的 ^3He 含量, 可获得相对精确的年轻地下水的年龄。

C3.2 分析方法

(1) 定性判断

根据我国现有雨水氚分布情况, 对近十年来的实测地下水氚含量可以做定性年龄判断 (表 C3-1)。

表 C3-1 地下水氚含量定性年龄判断

| 氚含量 | 地下水年龄 |
|---------|------------------------|
| <1TU | 老水 (1953 年前补给) |
| 1~3TU | 老水, 有新水 (0~10 年内补给) 混入 |
| 3~10TU | 新水 |
| 10~20TU | 仍残留一些核爆 ^3H |
| >20TU | 以 20 世纪 60 年代补给为主 |

注: 1TU= 10^{18} 个氢原子中含有 1 个氚原子的放射性强度。

(2) 活塞式水流示踪

氚是氢的放射性同位素, 从理论上讲可以用放射衰变原理计算地下水的年龄。在理想的活塞流条件下, 氚法测年的计算公式如下:

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{A_0}{A_1} = 17.93 \ln \frac{A_0}{A_1} \quad (\text{C3-1})$$

式中： A_0 - $t=0$ 时刻由大气降水输入含水层的氡浓度（TU）；

A_1 - t 时刻从含水层中输出的氡浓度，即实测地下水样中的氡浓度（TU）；

t -地下水年龄（a）；

λ -氡的衰变常数。

需要注意的是，上述公式的实际应用范围很有限，仅可以应用于活塞式水流（即承压含水层）的年龄计算。

（3）时间序列分析

Fritz 等（1991）提出借助在一个采样点上取系列样品，根据取样时间是处于氡峰的上升支还是下降支，可以取得地下水平均滞留时间的重要信息。其原理比较简单，从同一个采样点先后取两个水样，将测得的氡数据进行时间校正后对比：

$$R = \frac{T_{\text{先}} e^{\lambda t}}{T_{\text{后}}} \quad (\text{C3-2})$$

式中： R -两个样品氡浓度的比值；

t -地下水年龄（a）；

λ -氡的衰变常数；

$T_{\text{先}}$ -先期水样 ^3H 的实测浓度；

$T_{\text{后}}$ -后期水样 ^3H 的实测浓度。

如果 $R < 1$ ，表明该点地下水年代位于全球氡样上升支，即 1963 年以前；如果 $R > 1$ ，表明该点地下水年代位于全球氡样下降支。由此可半定量判断该点的地下水年龄。

（4） ^3H - ^3He 法

^3H - ^3He 法能广泛用于松散颗粒含水层测年。由于 ^3H - ^3He 可以独立于相对老的地下水，所以可以确定年轻地下水的年龄。计算公式为：

$$t = \left(\frac{12.43}{\ln 2} \right) \ln \left(1 + \frac{[^3\text{He}_t]}{[^3\text{H}_t]} \right) \quad (\text{C3-3})$$

式中： $[^3\text{He}_t]/[^3\text{H}_t]$ 为用氡单位表示的两种同位素的浓度比。

地下水中 He 有 5 个来源：①大气成因的 ^3He 和 ^4He ；②放射成因的 ^4He ；③核成因的 ^3He ；④氡成因的 ^3He ；⑤地壳和地幔成因的 ^3He 和 ^4He 。而在 ^3H - ^3He 法测年中必须要分离出 ^3H 衰变形成的 ^3He （将水样完全去气后存储一定时间就可得到 ^3H 衰变后形成的 ^3He ），其数量大小与水样中原始的氡含量（取样时水样中氡含量）和储存积累时间有关：

$$T_0 = \frac{He_{tr}}{2.48 \times 10^{-15} m (1 - e^{0.05576t})} \quad (\text{C3-4})$$

式中： T_0 -水样中原始氡含量（TU）；

He_{tr} -由衰变产生的 ^3He ；

m -封存水样时水样的重量（g）；

t -储存时间（a）；

2.48×10^{-15} -换算系数。

利用上述两个公式即可计算出地下水年龄。

C4 ^{14}C (DIC)

C4.1 基本原理

自然界中所有参加碳循环的物质均含有 ^{14}C 。某一含碳物质一旦停止与外界发生交换,例如生物死亡或 ^{14}C 以碳酸盐形式沉淀后,与大气和水中的 CO_2 不再发生交换,那么有机体和碳酸盐中的 ^{14}C 将得不到新的补充,原始的放射性 ^{14}C 就开始按照衰变定律而减少。所以,利用 ^{14}C 的衰变规律可以估算含碳物质的 ^{14}C 的年龄。

通过测定地下水中溶解含碳物质的 ^{14}C 年龄,即可获取地下水的年龄。需要注意的是,用 ^{14}C 测试地下水的年龄需要考虑其他因素的影响,如地下水和含水岩层发生的矿物反应,可能会改变水中 ^{14}C 浓度,从而影响测年的精度。

C4.2 分析方法

根据放射性衰变定律,地下水 ^{14}C 年龄可以通过以下公式进行计算:

$$A = A_0 e^{-\lambda t} \quad (\text{C4-1})$$

$$\lambda = \frac{0.693}{T_{1/2}} \quad (\text{C4-2})$$

$$t = -8267 \ln \frac{A}{A_0} \quad (\text{C4-3})$$

式中: t -距今的年数,通常用 B.P 表示,以 1950 年为起始年;

A -测试样品的总溶解无机碳的 ^{14}C 含量;

A_0 -补给时初始的总溶解无机碳 ^{14}C 含量;

λ - ^{14}C 的衰变常数;

$T_{1/2}$ - ^{14}C 的半衰期。

应用上述公式计算 ^{14}C 年龄应满足以下条件:

① A_0 为已知的常数,且 A_0 不随时间、空间和物质种类而变化;

② 样品进入非交换储存库后,碳同位素处于被封闭的状态,即不发生任何碳的加入或者丢失。对于地下水来说,这一点很难做到,一般对于承压含水层,可认为是“封闭系统”。水文地质工作者认为,经过适当的 ^{14}C 年龄校正,计算的地下水的 ^{14}C 年龄可以参考应用,因为它能反映地下水的新老关系。

C5 ^{36}Cl

C5.1 基本原理

^{36}Cl 测定地下水年龄的原理是基于它的两种计时功能,初始宇宙成因 ^{36}Cl 的衰减和岩石成因 ^{36}Cl 的积累。宇宙成因 ^{36}Cl 起源于宇宙射线在地球不同部位轰击各种轻元素。岩石成因 ^{36}Cl 起源于本地中子流强度的数量级大于宇宙成因中子流时,本地中子流引起的核反应。其中,平流层和对流层生成的 ^{36}Cl 与大气尘埃及水汽结合,以 Cl 形式降至地面,最终进入水圈,成为地下水最主要的 ^{36}Cl 来源。 ^{36}Cl 的半衰期为 301 ka,适用于测定 $(5\sim 150) \times 10^4$ a 时段的地下水年龄,可以用于第四纪研究中几十万年这段时期的测年,正好填补 ^{14}C 测年上限 5×10^4 a 以上的年龄空白。

C5.2 分析方法

氯是守恒元素，一般认为氯元素既不向系统输入，也不从地下水系统输出。地下水年龄计算公式如下：

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{R_0 - R_s}{R_r - R_s} \quad (\text{C5-1})$$

式中， t -地下水年龄 (a)；

R_0 -大气成因 (补给水) ^{36}Cl 的初始浓度；

R_r -样品实测的 ^{36}Cl 浓度；

R_s -给定含水层岩石成因 ^{36}Cl 的长期平衡浓度；

λ - ^{36}Cl 的衰变常数。

C6 ^{81}Kr

C6.1 基本原理

惰性气体在大气层中均匀分布，含量稳定。大气中氩丰度为 $(1.14 \pm 0.11) \times 10^{-6}$ ，氩有 6 种稳定同位素 (^{78}Kr 、 ^{80}Kr 、 ^{82}Kr 、 ^{83}Kr 、 ^{84}Kr 、 ^{86}Kr) 和 2 种丰度极低的放射性同位素 (^{81}Kr 、 ^{85}Kr)。 ^{81}Kr 由宇宙射线与原子核相互作用产生，半衰期为 $(2.29 \pm 0.11) \times 10^5$ a，丰度为 6×10^{-13} 。太阳活动、人类核工业、核素自发与中子诱发裂变产生的 ^{81}Kr 微乎其微，可以忽略不计。作为惰性气体的氩的物理化学性质极其稳定，在地下水中的混合运输过程极为简单，因此可用于测定古老地下水和极地冰川古老地下水 ($10^5 \sim 10^6$ a 尺度) 的年龄。

C6.2 分析方法

由 Kr 放射性同位素测得地下水模型年龄的方法需要满足 3 个条件：①在补给区地下水与大气充分溶解平衡；②工作区域完全封闭体系，不存在不同路径的地下水混合；③在地下水运移过程中，不存在地下水含水层与相邻隔水层之间氩同位素的扩散交换。

满足这些条件，可以利用 ^{81}Kr 衰变方程进行地下水年龄估测，见公式 (C6-1)：

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{R_0}{R_s} \quad (\text{C6-1})$$

式中， t -地下水年龄 (a)；

R_0 -大气中 ^{81}Kr 丰度；

R_s -地下水溶解气 ^{81}Kr 丰度；

λ - ^{81}Kr 的衰变常数。

C7 ^{15}N 、 ^{18}O

C7.1 基本原理

各种来源的 NO_3^- 具有不同的氮氧同位素组成，在运移过程中，各种物理化学生物作用可进一步改变氮和氧的同位素比值，留下反应进程的同位素印迹。因此，可以根据 NO_3^- 中的氮、氧稳定同位素特征有效识别水体中硝酸盐污染的来源及其迁移转化过程。

C7.2 分析方法

(1) 地下水氮污染特征分析

工作区内氮污染类型多样化分析和污染特征的复杂性分析,可为识别地下水中氮的污染源奠定一定的基础,主要分析方法如下:

①利用 ArcGIS、Surfer 等软件绘制不同氮污染物 (NO_3^- 、 NO_2^- 、 NH_4^+) 的浓度分布图或含量分布柱状图,识别工作区内地下水的氮污染特征。

②结合 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、TDS、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 PO_4^{3-} 和 NH_4^+ 等的分布规律,分析工作区的天然水化学作用过程和人为活动的影响。如通过 NO_3^- 浓度变化与 Cl^- 、 SO_4^{2-} 浓度的变化是否具有较好的一致性,从而判断 NO_3^- 是否与 Cl^- 、 SO_4^{2-} 具有相似的来源。

③利用地下水中是否存在 NH_4^+ ,判断水体的氧化还原环境,以及是否受到新的污染。人畜粪便等含氮有机物污染天然水体后,可在有氧条件下经微生物分解形成氨氮。水中氨氮增高时,表示附近可能有人畜粪便污染,水体自净尚未完成。地下水的硝酸盐在厌氧微生物的作用下,也可使氨氮浓度增加。同时,浅层地下水容易受到地表水影响,地表水氨氮含量超标也会影响到浅层地下水中的氨氮含量。

(2) 潜在污染源的氮氧同位素特征

由于氮同位素分馏作用,不同成因硝酸盐的 $\delta^{15}\text{N}$ 值存在差异。如土壤有机氮经矿化作用产生的 $\delta^{15}\text{N}$ 典型值域为+3‰~+8‰;化肥由人工固氮作用形成,氮同位素分馏小, $\delta^{15}\text{N}$ 值趋近于 0,典型值域是-6‰~+6‰。在野外条件下,由于氨挥发,施用化肥土壤的 $\delta^{15}\text{N}$ 值会增加,可能与土壤有机氮来源重叠,这时需要利用 $\delta^{18}\text{O}$ 的值及结合当地条件加以区分;粪便产生的硝酸盐的 $\delta^{15}\text{N}$ 值较大,典型值域+0‰~+25‰。

污水分为生活污水和工业污水。生活污水含有大量的粪便、泔水等,其中的有机质都是易降解的,因此含氮化合物以 NH_4^+ 为主。由于污水中的 NH_4^+ 含量很高,易发生氨挥发,导致来源于污水的 NO_3^- 富 ^{15}N ,其 $\delta^{15}\text{N}$ 典型值域与来源于粪便的 $\delta^{15}\text{N}$ 值相近,即+0‰~+25‰。但是,有些污水的 $\delta^{15}\text{N}$ 较低,指示了其氨挥发程度低。

工业污水中一般以难降解的有机质为主, NH_4^+ 含量较低,氨挥发有限,由此形成的 NO_3^- 贫 ^{15}N 。但化肥厂污水含有大量的 NH_4^+ ,其初始氮同位素组成应与化肥相近,后随氨挥发而导致其富集 ^{15}N 。富集程度主要取决于污水的 pH 和气候,形成的 NO_3^- 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值变化范围很大。地下水氮污染源的 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值分布范围见表 C7-1。

表 C7-1 地下水中 NO₃⁻潜在来源的 δ¹⁵N 和 δ¹⁸O 值分布

| NO ₃ ⁻ 来源物质 | δ ¹⁵ N-NO ₃ ⁻ (‰) | δ ¹⁸ O-NO ₃ ⁻ (‰) | 备注 |
|---|---|---|---|
| 大气沉降 (反硝化法) | -16.0~+15.0 | +60.0~+98.0 | 这种大范围的 δ ¹⁵ N、δ ¹⁸ O 值是由大气环境中的化学反应控制的 |
| 大气沉降 (硝酸银法) | -9.0~+15.0 | +30.0~+85.0 | |
| 人造化肥 | -6.0~+6.0 | +17.0~+25.0 | 大气 N ₂ 固定过程中可能会发生同位素分馏, 所以人造肥料的 δ ¹⁵ N 会有差异 |
| 海洋 | +5.0~+15.0 | +2.0~+20.0 | |
| 降水、肥料中的 NH ₄ ⁺ | -10.0~+9.0 | -16.0~+16.0 | 贫 ¹⁵ N 的 NH ₃ 优先挥发, 使剩余的 NH ₄ ⁺ 富 ¹⁵ N, 由此硝化形成的 NO ₃ ⁻ 富 ¹⁵ N, 其值较大 |
| 土壤中的 NH ₄ ⁺ | +3.0~+8.0 | -16.0~+16.0 | |
| 粪肥、污水中的 NH ₄ ⁺ | 0.0~+25.0 | -16.0~+16.0 | |

一般来说, 城市地下水的 δ¹⁵N-NO₃⁻ 值较农村地区高。在生活污水和畜禽废水为污染源的地下水中, δ¹⁵N-NO₃⁻ 一般在 1‰ 以上。

农业用地区地下水 δ¹⁵N-NO₃⁻ 值一般为 0.10‰~1.08‰, 化肥施用区地下水的 δ¹⁵N-NO₃⁻ 值较低, 有机肥施用区地下水 δ¹⁵N-NO₃⁻ 值较高, 有时候超过 1.0‰。当然, 施肥的方法、灌溉的情况及土壤的性质等都会影响同位素比值。

(3) 地下水污染源解析

天然氮循环条件下, 地下水中的硝酸盐浓度通常很低。然而随着人口剧增和工农业的迅速发展, 人类活动对氮循环的影响逐渐增强。影响氮循环的人类活动包括: 人工固氮制造化肥, 种植豆科植物和其他固氮作物, 煤、石油和天然气燃烧, 工业废水和生活污水排放, 农田施肥和畜禽养殖业发展等。这些过程可导致地下水中的硝酸盐浓度显著升高, 通过硝酸盐氮氧同位素可解析污染源。

① NO₃⁻-N 与 δ¹⁵N 关系图

对于三元或多元混合体系的特殊情况, 可以通过地下水的 NO₃⁻-N 与 δ¹⁵N-NO₃⁻ 的关系图判断地下水 NO₃⁻ 的混合源。例如, 将某工作区地下水、地表水样所测得的 NO₃⁻-N 与 δ¹⁵N-NO₃⁻ 数据投入 NO₃⁻-δ¹⁵N 图中, 可见四个模型 (见图 C7-1)。

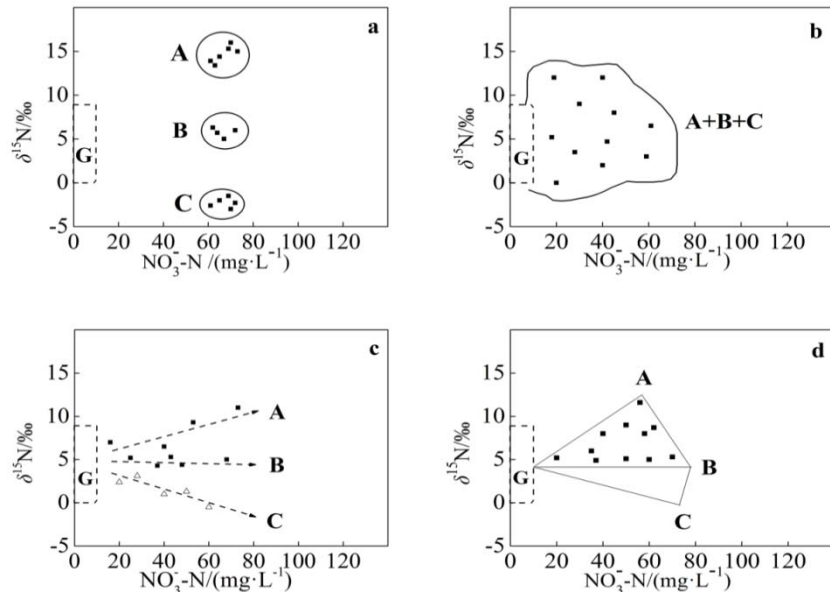


图 C7-1 NO_3^- - $\delta^{15}\text{N}$ 关系图

(A.粪便源 NO_3^- ; B.生活污水源 NO_3^- ; C.氮肥或工业污水源 NO_3^- ; G.天然土壤 NO_3^-)

若投影点集中分布呈孤岛状(图 C7-1a),说明 NO_3^- 污染源单一,遇此情况可直接应用 $\delta^{15}\text{N}$ 简单对比法确定污染源类型:落在 A 区为粪便型,落在 B 区为污水型,落在 C 区为氮肥型。

若投影点呈不规则面状分布(图 C7-1b),说明 NO_3^- 的污染是面状点源混合型。此时可先用统计分析法求解频率分布,然后根据频率大小依次确定污染源及各自的贡献率。

若投影点呈直线或带状分布(图 C7-1c),说明地下水存在两种 NO_3^- 的混合。根据线(带)的不同取向可分别确定污染源的类型,并根据杠杆原理求出混合比例。

a.当污染源的 $\delta^{15}\text{N}$ 高于 G 区时,投影点的分布表现为 A 型取向,随着污染程度的加重, NO_3^- -N 含量与 $\delta^{15}\text{N}$ 值同步升高,这是粪便型污染的典型特征。

b.当污染源的 $\delta^{15}\text{N}$ 与 G 区相似时,投影点的分布表现为 B 型取向,随着污染程度的加重, NO_3^- -N 含量升高, $\delta^{15}\text{N}$ 值基本保持不变,这是生活污水型污染的一般特征。

c.当污染源的 $\delta^{15}\text{N}$ 低于 G 区时,投影点的分布表现为 C 型取向,随着污染程度的加重, NO_3^- -N 含量升高, $\delta^{15}\text{N}$ 值反而下降,由含氮化肥造成的污染可能出现这种情况。

若投影点呈规则面状分布(图 C7-1d),说明地下水存在多元 NO_3^- 的混合。呈三角形面状为三源 NO_3^- (如 ABG 或 ACG) 混合,呈四边形面状为四源 NO_3^- (如 ABCG) 混合。虽然此种情况比较复杂,但根据多元组分的混合规则仍可判别 NO_3^- 的污染类型及来源,并计算出各种 NO_3^- 来源的贡献比例。

② $\delta^{15}\text{N}$ - $\delta^{18}\text{O}$ 关系图

对于多元混合、来源复杂的 NO_3^- 污染而言,简单的 NO_3^- - $\delta^{15}\text{N}$ 图已无法达到判别污染源的目的,需要氮氧双同位素,进行地下水 NO_3^- 的污染源示踪。

例如,将工作区地下水、地表水样所测得的 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 数据投入 $\delta^{15}\text{N}$ - $\delta^{18}\text{O}$ 图(见图 C7-2)中。投影点落入的区域就是该点地下水 NO_3^- 的污染源。虽然不同来源的 NO_3^- 的同位素值域分布明显不同,但多种 NO_3^- 污染源的混合作用能引起同位素值域的变化,加上各种分馏作用,自然环境中 NO_3^- 的来源的同位素值域特征大多发生一定程度上的变化,致使

NO₃⁻污染源识别发生偏差。因此，可能存在混合来源的重叠值域，此时可根据采样分布区域实际情况（用地类型、潜在污染源分布）进行具体划分识别。

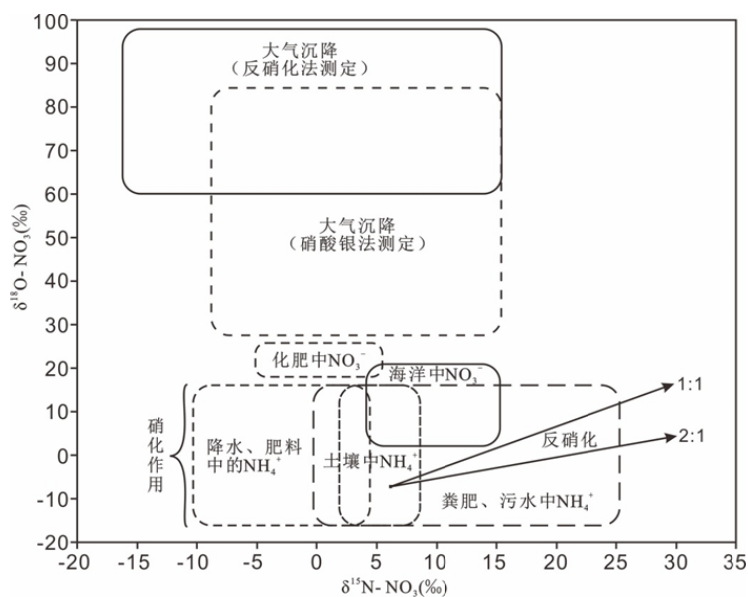


图 C7-2 NO₃⁻的氮氧同位素典型来源值域范围

（图中箭头表示在初始 $\delta^{15}\text{N}=+6\text{‰}$ ， $\delta^{18}\text{O}=-9\text{‰}$ 条件下 NO₃⁻进行反硝化的典型预期斜率。“硝化作用”表示 NH₄⁺和有机物经硝化作用产生的 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值的典型范围）

C8 ³⁴S、¹⁸O

C8.1 基本原理

地下水中 SO₄²⁻可能的来源包括：降水、蒸发盐岩的溶解、硫化物的氧化、土壤带中有机硫的矿化，海岸地区地下水还可能受到海水入侵的影响或传输的海盐通过降水补给，而导致地下水中硫酸盐含量增大。除了自然因素以外，人为活动也会向地下水输入大量不同形态的硫。大气污染、矿藏开采、金属冶炼、含硫化肥使用以及化工排放等都可能造成地下水硫酸盐污染。上述自然过程和人为活动向地下水输入的硫，一般具有不同的同位素组成特征。

不同矿物中的硫同位素分布具有极强的规律性，硫酸盐还原为硫化物、生物作用引起的硫酸盐异化还原形成有机硫等反应均可引起硫同位素显著分馏，这些信息可用于识别地下水中硫酸盐的来源和迁移转化，并判断地下水环境的封闭性与氧化还原条件。

地下水中 SO₄²⁻的 $\delta^{34}\text{S}$ 值随硫的来源及硫的形态转化过程而变化。不同价态硫化化合物的化学键能略有差别，导致硫在氧化还原反应过程中会发生同位素分馏效应。不同价态、不同形式的硫化物富集 ³⁴S 的能力不同，即有不同的硫同位素特征。受温度、pH 值、氧化还原电位等环境条件的影响，不同地球化学过程中硫同位素分馏程度不同。通常，氧化态硫酸盐矿物相对富集 ³⁴S， $\delta^{34}\text{S}$ 值为正值，而还原态硫化物矿物相对亏损 ³⁴S， $\delta^{34}\text{S}$ 值多为负值。所以，SO₄²⁻中的硫同位素可为地下水中硫酸盐来源的识别提供依据。

C8.2 分析方法

(1) 地下水硫酸盐污染特征分析

①通过数据统计、Piper 三线图和水化学组分浓度等值线图等水化学数据处理方法，对水化学数据进行整理，查明区域地下水的水化学类型、水化学特征和主要离子含量的空间变化。

②如果有多期次水质数据,绘制不同时期(如枯水期、丰水期)地下水样品的 Piper 图,对比分析不同时期的地下水的水化学类型变化和水质演化规律。

③根据区域含水层岩性,结合石膏、芒硝等硫酸盐矿物饱和指数和离子(组合)比值关系,分析区域地下水中硫酸盐的天然来源。

④综合分析 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 H_2S 、 NO_3^- 等组分的含量变化规律,识别工作区内地下水的硫酸盐污染特征,以及控制硫酸盐含量变化的水文地球化学过程和影响因素。

(2) 潜在污染源的硫氧同位素特征

① 大气硫化物

大气降水中的硫酸盐是控制地下水中硫地球化学演化的首要因素。据报道,大气中的硫 $\delta^{34}\text{S}$ 变化范围为 $-5\text{‰}\sim+25\text{‰}$ 。海相成因的大气 SO_4^{2-} 的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 $+15\text{‰}\sim+21\text{‰}$, 陆地天然来源的大气硫通常较海相来源的硫贫 $\delta^{34}\text{S}$ 。来自陆地生态系统排放的还原性生物成因含硫气体(如 H_2S) 具有非常负的 $\delta^{34}\text{S}$ 值。火山喷发的硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 通常近于 $+5\text{‰}$ 。人类起源的硫排放到大气中,是通过化石燃料的燃烧和冶炼等过程。煤、石油、天然气和含硫矿物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值可在 $-40\text{‰}\sim+30\text{‰}$ 之间变化。在北半球工业化国家,降水和降雪中主要来自人为污染成因的 SO_4^{2-} 的 $\delta^{34}\text{S}$ 通常变化在 $-3\text{‰}\sim+9\text{‰}$ 之间。

大气 SO_4^{2-} 的 $\delta^{18}\text{O}$ 组成取决于氧化条件和 SO_2 氧化成 SO_4^{2-} 时参与反应的水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值。工业排放的 SO_4^{2-} 具有非常高的 $\delta^{18}\text{O}$ 值,超过 40‰ ,因为参与反应的 H_2O 中 O 来自大气中的 O_2 。来自 SO_2 氧化形成的次生 SO_4^{2-} 具有较低的 $\delta^{18}\text{O}$ 值。在常温地区,由于 SO_2 的多步转化,大气降水中 SO_4^{2-} 的 $\delta^{18}\text{O}$ 值通常变化在 $+7\text{‰}\sim+17\text{‰}$ 范围。降雪中由工业排放 SO_2 形成的 SO_4^{2-} 具有低至 -20‰ 的 $\delta^{18}\text{O}$ 值。在欧洲中部,大气 SO_4^{2-} 沉降的 $\delta^{18}\text{O}$ 平均值在 $+10\text{‰}\sim+12\text{‰}$ 间。

② 土壤硫化物

土壤中的硫以有机态和无机态的形式存在。无机硫包括易溶硫酸盐、吸附态硫酸盐、与碳酸钙共沉淀的难溶硫酸盐和还原态无机硫化合物。如果无机硫主要来源是雨水,则其同位素组成与大气沉降中 SO_4^{2-} 的同位素组成相似。因为在 SO_4^{2-} 的吸附、矿物的沉淀过程中同位素的分馏很小。

通过同化作用,植物和微生物吸收 SO_4^{2-} ,然后将其还原形成有机态硫,这种作用下的同位素分馏效应很小。矿化作用下,土壤中的有机硫被微生物分解形成 SO_4^{2-} ,在这个过程中, O 可来自土壤水和大气中的 O_2 。由于土壤水的 $\delta^{18}\text{O}$ 通常为负值,因此矿化形成的 SO_4^{2-} 较大气沉降中的 SO_4^{2-} 较贫 ^{18}O 。总之,土壤 SO_4^{2-} 的硫同位素经过土壤带的循环之后基本不会发生改变,但是氧同位素可改变很大。

③ 岩石圈中的硫化物

岩石中的硫存在于火成岩、变质岩和沉积岩中。沉积岩中含有大量氧化和/或还原性硫矿物,通常是地下水中 SO_4^{2-} 的最重要来源,较典型的沉积硫化物是蒸发岩类硫酸盐(如石膏和硬石膏)。地球历史上,海相蒸发岩中 SO_4^{2-} 的 $\delta^{34}\text{S}$ 变化在 $+10\text{‰}\sim+35\text{‰}$ 之间, $\delta^{18}\text{O}$ 值变化在 $+7\text{‰}\sim+20\text{‰}$ 。现代海洋中 SO_4^{2-} 的 $\delta^{34}\text{S}$ 近于 $+21\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}$ 值为 $+9.5\text{‰}$ 。除了蒸发岩类外,灰岩也含有大量的 SO_4^{2-} ,能够在水岩相互作用或风化过程中释放出来。

许多细颗粒沉积岩含有大量的还原性硫化物。典型的黄铁矿 (FeS_2) 通常是由细菌还原硫酸盐形成,这个过程伴随很大的硫同位素分馏。该过程生成的硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值可以较初始 SO_4^{2-} 低 50% 以上,其 $\delta^{34}\text{S}$ 值通常在 $-30\text{‰}\sim+5\text{‰}$ 间。沉积物中的硫化物,常分散在海相沉积物中,相对于海洋 SO_4^{2-} 是贫 ^{34}S 的。氧化条件下,这些硫化物可成为地下水中 SO_4^{2-}

的主要来源。

火成岩中硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 通常高于沉积岩中的硫化物,总的范围很窄,在 $0\text{‰}\sim+5\text{‰}$ 之间。变质岩中硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 与火成岩相似,然而,对于富含硫化物的变质岩,其 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化可以很大,典型值域为 $-10\text{‰}\sim+25\text{‰}$ 。

火成岩如花岗岩和玄武岩通常硫含量很低,因此很少是地下水 SO_4^{2-} 的来源。而火山岩和沉积岩含有蒸发岩类 SO_4^{2-} 、还原性无机硫化物或有机硫,是地壳的主要硫贮存库,也是地下水 SO_4^{2-} 的主要贡献者。此外,矿床、含硫 (H_2S) 气体和地热也是局部或区域范围硫的地质来源。

④工农业 SO_4^{2-} 来源

在北半球的重工业区,大气沉降中的 SO_4^{2-} 大部分源于人类活动, $\delta^{34}\text{S}$ 值通常在 $-3\text{‰}\sim+9\text{‰}$ 之间变化。工业点源污染会引起局部地下水 SO_4^{2-} 浓度的显著增加,其 $\delta^{34}\text{S}$ 值是变化的,取决于工业生产的情况。

此外,在农业区, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 形式的化肥也是地下水 SO_4^{2-} 的显著来源。当化肥中的硫来源于矿石焙烧时, $\delta^{34}\text{S}$ 值为 0‰ , 而来源于天然气时为 $+10\text{‰}\sim+25\text{‰}$ 。

(3) 地下水污染源解析

地下水中硫化合物主要以 SO_4^{2-} 、 H_2S 和 HS^- 的形式存在,它们的同位素组成的变化主要取决于硫的来源以及地下水环境条件引起的同位素分馏程度,因此可以通过地下水的 $\text{SO}_4^{2-}-\delta^{34}\text{S}$ 与 $\text{SO}_4^{2-}-\delta^{18}\text{O}$ 的关系图判断地下水 SO_4^{2-} 的来源。

① $\text{SO}_4^{2-}-\delta^{34}\text{S}$ 与 $\text{SO}_4^{2-}-\delta^{18}\text{O}$ 关系图

将工作区地下水、地表水、雨水样所测得的 SO_4^{2-} 、 $\delta^{34}\text{S}-\text{SO}_4^{2-}$ 与 $\delta^{18}\text{O}-\text{SO}_4^{2-}$ 数据投入 $\text{SO}_4^{2-}-\delta^{34}\text{S}$ 与 $\text{SO}_4^{2-}-\delta^{18}\text{O}$ 图中,可得五个模型(见图 C8-1)。

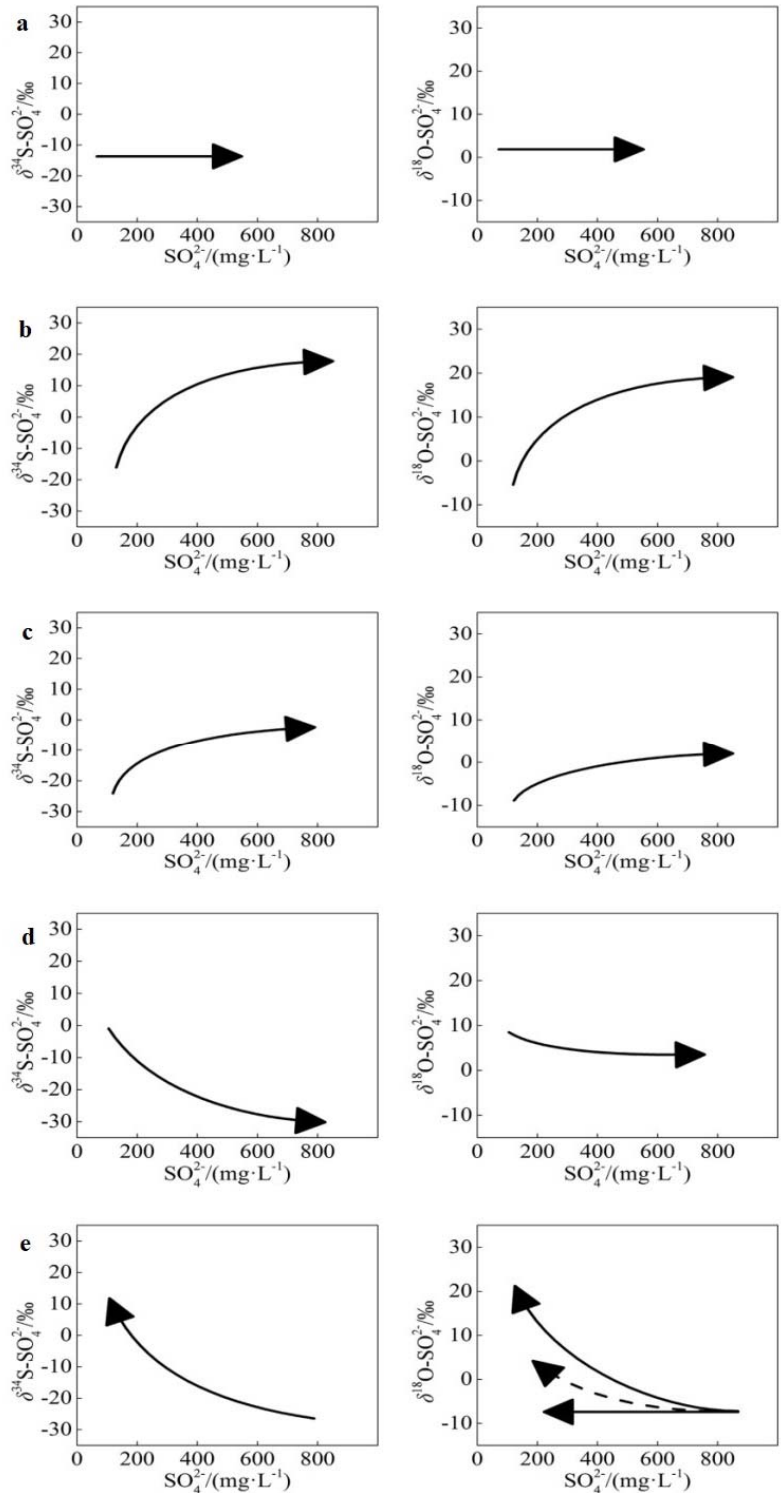


图 C8-1 地下水中硫酸盐及其同位素的变化趋势

蒸发作用如图 C8-1a 所示。由于在补给过程中发生蒸发作用，地下水中硫酸盐浓度少量增加，但地下水的硫酸盐同位素组成与大气降水硫酸盐的同位素组成接近一致，说明大气降水是地下水中硫酸盐的主要来源。

与蒸发硫酸盐的混合作用如图 C8-1b 所示。大气降水与蒸发盐的混合，导致地下水中硫酸盐含量、 $\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$ 和 $\delta^{18}\text{O-SO}_4^{2-}$ 值显著增加。

与海水硫酸盐的混合作用如图 C8-1c 所示。海水的渗透混合将导致地下水中硫酸盐浓度、

$\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$ 和 $\delta^{18}\text{O-SO}_4^{2-}$ 的增加。

与硫化物氧化溶解的混合作用如图 C8-1d 所示, 与 C8-1b 和 C8-1c 不同, 硫化物氧化溶解混合, 将导致地下水中硫酸盐含量的逐渐增加, 并伴随着 $\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$ 值的减小。

微生物参与下的硫酸盐还原作用如图 C8-1e 所示, 还原作用将导致地下水中硫酸盐浓度逐渐减少, 而 $\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$ 和 $\delta^{18}\text{O-SO}_4^{2-}$ 值逐渐增加。

② $\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$ 和 $\delta^{18}\text{O-SO}_4^{2-}$ 关系图

对于多元混合、来源复杂的 SO_4^{2-} 污染以及人为活动造成的地下水 SO_4^{2-} 污染, 简单的 $\text{SO}_4^{2-}-\delta^{34}\text{S}$ 与 $\text{SO}_4^{2-}-\delta^{18}\text{O}$ 关系图识别污染源存在一定的困难, 需要硫氧双同位素进行示踪。将工作区地下水、地表水、雨水样所测得的 $\delta^{34}\text{S}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 数据投入 $\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$ 和 $\delta^{18}\text{O-SO}_4^{2-}$ 图(见图 C8-2)中。

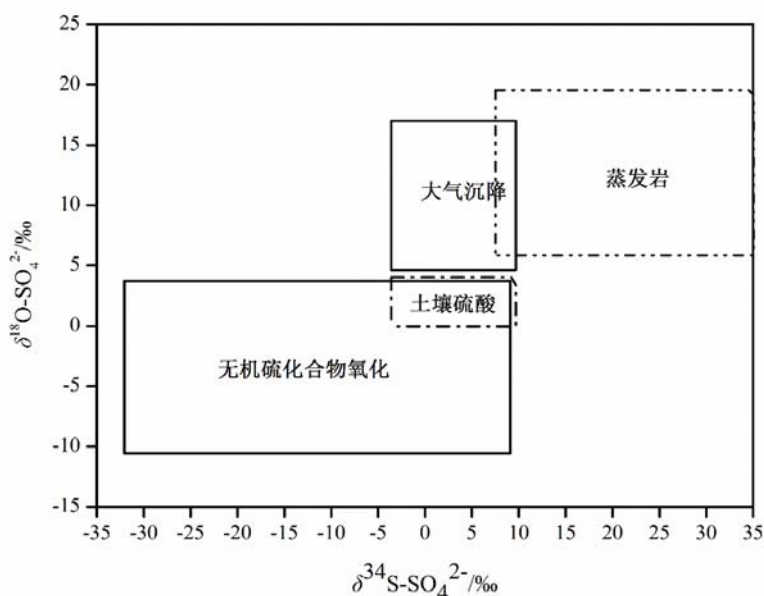


图 C8-2 大气、岩石圈来源的硫酸盐中的 $\delta^{34}\text{S}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 典型组成

(沿海地区大气沉降物和土壤中硫酸盐中的 $\delta^{34}\text{S}$ 可高达+21‰)

投影点落入的区域就是该点位地下水 SO_4^{2-} 的污染源。虽然不同来源的 SO_4^{2-} 的同位素值域分布明显不同, 但多种 SO_4^{2-} 污染源的混合作用能引起同位素值域的变化, 加上各种分馏作用, 自然环境中 SO_4^{2-} 源的同位素值域特征大多发生一定程度上的变化, 致使 SO_4^{2-} 污染源识别发生偏差。因此, 可能存在混合来源的重叠值域, 可根据采样分布区域实际情况(地层岩性、用地类型、潜在污染源分布)进行具体划分识别。此外, 可在工作区内采集代表性的含水层介质样品进行 $\delta^{34}\text{S}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 测试, 可以进一步验证并区分地质来源的硫酸盐与其它来源的硫酸盐。

C9 ^{37}Cl

C9.1 基本原理

氯元素共有 21 个同位素, 其中只有 ^{35}Cl 和 ^{37}Cl 两个稳定同位素, 在自然界中的丰度分别为 75.77%和 24.23%。通常, 氯元素不存在引起键能发生明显变化的氧化还原反应, 也不参与生物作用。但 ^{37}Cl 和 ^{35}Cl 间较大的相对质量差可能导致氯在蒸发结晶、离子扩散、渗透和对流混合等水体迁移过程中发生分馏。这种分馏差异可以用来识别地下水中氯离子来源。

C9.2 分析方法

(1) 地下水污染特征分析

①通过数据统计、Piper 三线图和浓度等值线图等传统常用的水化学数据处理方法，了解区域地下水的水化学特征和主要离子含量的空间变化。

②如果有多期水质数据，绘制不同时期（如枯水期、丰水期）地下水样品的 Piper 三线图，对比分析不同时期的地下水水化学类型变化和水质演化规律。

③根据岩盐等氯化矿物饱和指数计算和离子（组合）比值法，分析区域地下水化学组分的主要来源和水文地球化学演化过程。如根据水样 Cl^-/Na^+ 比值相对于 1:1 比值线的关系，分析区域地下 Cl^- 是否为岩盐溶解来源；利用 Cl^- 与 Mg^{2+} 比值判断海水入侵的影响等。

④依据多次地下水水化学分析，选取其中具有代表意义的指标（ K^+ 、 Na^+ 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} ），分析各参数与 Cl^- 的相关性，判断其与 Cl^- 是否具有同源性。若多次采样的 Na^+ 、 K^+ 分别与 Cl^- 间具有较好的相关性，说明这几种离子的来源近似。此时若工作区内的地下水和地表水中 K^+ 和 Na^+ 存在明显人为输入特征（工业和家庭使用的 NaCl 和农用钾肥（如 KNO_3 、 KCl 等）），则可推断地下水中的 Cl^- 可能有人为来源。

(2) 潜在污染源的氯同位素特征

在自然界中， $\delta^{37}\text{Cl}$ 值的变化区间可达 -8‰ ~ $+8\text{‰}$ ，但大多位于 -2‰ ~ $+2\text{‰}$ 之间。其中海水作为稳定氯同位素的标准（标准平均海洋氯（Standard Mean Ocean Chloride, 简称 SMOC）），定义 $\delta^{37}\text{Cl}_{\text{海水}}=0$ 。气溶胶输入是地下水中 Cl^- 的主要来源之一。由于海盐在大气传输过程中的分馏作用，使得雨水中的氯同位素组成相对海水而言更富 ^{37}Cl 。而在工业活动中， HCl 气体释放进入大气，则可以让雨水的氯同位素组成贫 ^{37}Cl 。矿物和岩石（蒸发岩）中 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值相对偏正，而海相和湖相沉积物及古卤水中 $\delta^{37}\text{Cl}$ 则相对偏负。

(3) 氯同位素示踪地下水污染源

绘制 $\delta^{37}\text{Cl}-\text{Na}^+/\text{Cl}^-$ 关系图或 $\delta^{37}\text{Cl}-\text{Cl}^-$ 关系图，根据图中的各个样品点的相关性，结合区域实际情况（地层岩性、用地类型、潜在污染源分布）判断污染源。

如将某工作区地下水、雨水所测得的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 和 Na^+/Cl^- 数据投入 $\delta^{37}\text{Cl}-\text{Na}^+/\text{Cl}^-$ 关系图（见图 C9-1）中。可以发现，大气降水具有明显的负 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值，清晰地指示当地大气降水受到工业活动的影响。丰水期的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值明显低于枯水期的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值，且更靠近大气降水的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值，说明大气降水是地下水主要补给来源之一。但地下水的 Na^+/Cl^- 比值与大气降水相差较大，说明地下水还受到其它作用的影响。

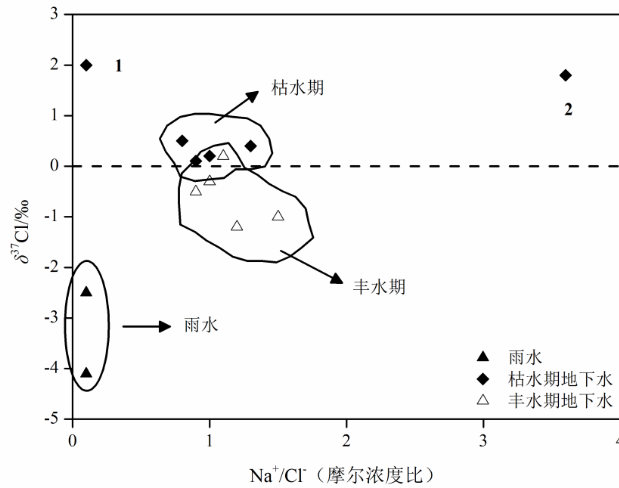


图 C9-1 雨水和地下水中 Na^+/Cl^- 比值和 $\delta^{37}\text{Cl}$ 关系图

如将某工作区地下水和潜在污染源所测得的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 和 Cl^- 数据投入 $\delta^{37}\text{Cl}-\text{Cl}^-$ 关系图（见图 C9-2）中。可以发现，大气沉降、市政废水和古沉积盐分是当地地下水中 Cl^- 的三个主要来源。

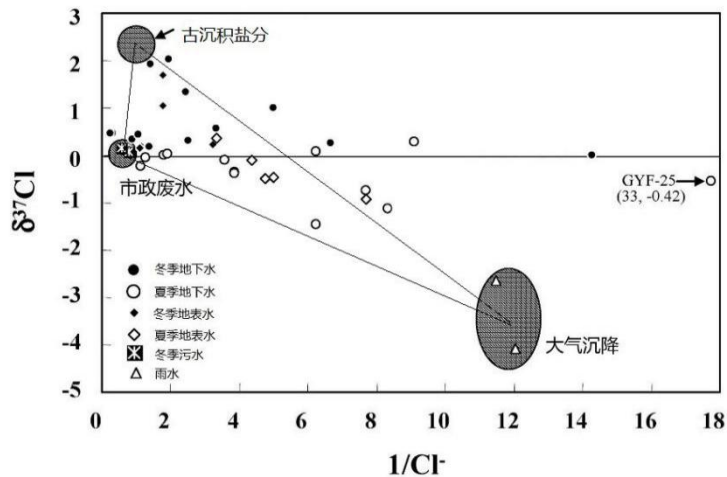


图 C9-2 地下水和潜在污染源中 Cl^- 离子和 $\delta^{37}\text{Cl}$ 关系图

C10 ^{53}Cr

C10.1 基本原理

铬有 4 个稳定同位素，质量数分别为 ^{50}Cr 、 ^{52}Cr 、 ^{53}Cr 和 ^{54}Cr 。由于 ^{50}Cr 和 ^{54}Cr 都存在同质异位素，可能对质谱测量结果产生干扰，因此，常用 $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ 表征铬同位素组成。而 Cr 在地下水环境中主要以 Cr(VI) 离子形式存在，迁移能力很强，有毒且具有致癌性。不同来源的 Cr(VI) 常具有不同的铬同位素组成。此外，当 Cr(VI) 发生还原时，较轻的铬同位素会优先发生反应，倾向于富集在生成物中，而剩余反应物则逐渐富集较重的铬同位素。因此，地下水中铬同位素可以识别铬污染源，其变化可以定量指示 Cr(VI) 的非生物还原程度和速率。

C10.2 分析方法

(1) 地下水污染特征分析

① 绘制地下水中不同形态 Cr 的浓度分布图，识别工作区地下水的铬污染特征。

②选取具有代表意义的水化学指标（如氧化还原电位）开展分析，识别地下水中铬迁移转化过程中经历的主要水文地球化学过程。

（2）潜在污染源的铬同位素特征

对自然界部分物质的铬同位素组成统计如图 C10-1 所示。相对于铬同位素标准参考物质 NIST SRM979，地球岩石样品、工业铬原料（如 $K_2Cr_2O_7$ ）的 $\delta^{53}Cr$ 值都接近于 0，生产过程产生的含铬溶液在进入自然水体（电镀槽中的 Cr）之前其 $\delta^{53}Cr$ 值也接近于 0；而受铬污染的地下水中 Cr(VI) 的 $\delta^{53}Cr$ 值明显偏正。由于自然水体之间受污染程度和自净能力存在差别，其 Cr(VI) 的 $\delta^{53}Cr$ 具有较大的变化幅度（ $\delta^{53}Cr$ 为 1.1‰~5.8‰）。远离污染源的井水中 Cr(VI) 的值偏负，其同位素组成代表了当地的背景值。

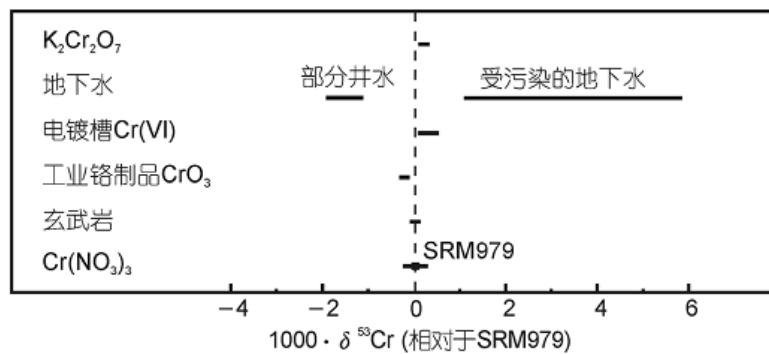


图 C10-1 不同物质的铬同位素组成

（3）铬同位素指示地下水污染源及衰减过程

绘制 $\delta^{53}Cr$ -Cr(VI) 关系图，分析污染水体的 Cr(VI) 与其同位素组成的关系和空间分布特征，通过与潜在污染源的 $\delta^{53}Cr$ 值对比，判断地下水中 Cr 的污染源。并根据区域内各监测点的 $\delta^{53}Cr$ 相对于污染源 $\delta^{53}Cr_{ini}$ 的变化量，计算出该监测点处污染物 Cr(VI) 相对于污染源的还原量。结合区域水文地质特征，可对区域水污染特征和演化趋势进行评价。

C11 ^{204}Pb 、 ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 和 ^{208}Pb

C11.1 基本原理

铅在自然界中存在 ^{204}Pb 、 ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 、 ^{208}Pb 四种稳定同位素，其相对丰度分别为：1.4%、24.1%、22.1%和 52.4%。除 ^{204}Pb 为非放射成因，其它分别由 ^{238}U 、 ^{235}U 、 ^{232}Th 衰变生成。由于铅同位素质量大，同位素间的相对质量差较小，在环境过程中难以发生明显的同位素分馏。也就是说，铅作为重金属元素，同位素分馏可以忽略不计。

自然成因的铅和人类活动产生的铅的同位素组成具有明显差异。此外，由于地层结构和地质年龄的差异以及各地区降水分布的不同，造成铅同位素组成具有地域性差异（图 C11-1）。不同环境介质的物质来源、成因机制、形成环境及形成时间不同，因而各自具有不同的铅同位素组成，在自然环境下有其特定的丰度变化范围（见表 C11-1）。因此，结合地下水水化学组成及潜在 Pb 来源的同位素组成、构造环境信息等，可有效判断地下水中铅的来源和运移规律。

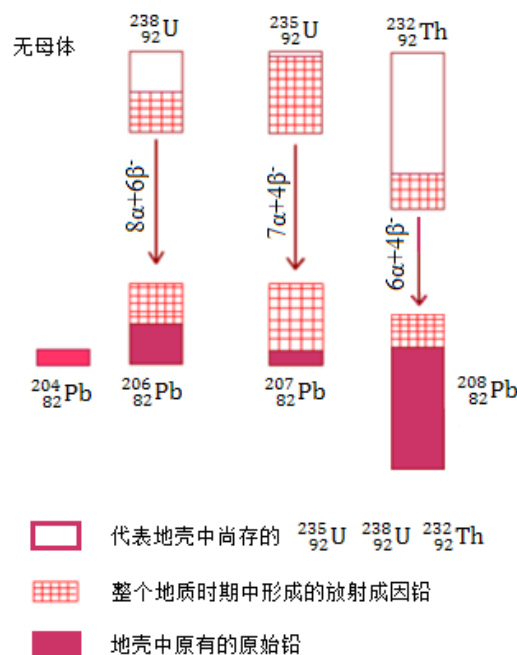


图 C11-1 地壳中的铅同位素成分的变化

表 C11-1 铅同位素丰度变化

| 铅同位素 | 丰度变化范围 (%) | 标准物质 |
|-------------------|---------------|-------------|
| ^{204}Pb | 0.0104~0.0165 | NIST-SRM981 |
| ^{206}Pb | 0.2084~0.2748 | |
| ^{207}Pb | 0.1762~0.2365 | |
| ^{208}Pb | 0.5128~0.5621 | |

C11.2 分析方法

铅同位素组成可作为含铅物质的一种“指纹”，帮助识别铅的来源。对比分析污染源的铅同位素组成特征值与地下水样品中同位素组成特征值，二者相似度越高，该污染源对地下水中铅污染的贡献可能越大。由于 ^{204}Pb 在自然界中丰度较低，测定精度较差，所以一般选择 ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 和 ^{208}Pb 三者中任意二者的丰度比（比率）来研究铅的来源。应用最为广泛的分析方法为 $(^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}) - (^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb})$ 图形法，这种方法通过直角坐标图可大致推测污染物的来源，其优点是比较直观，缺点是需要较大的样本量，而且当污染源比较复杂时，则难以区分，必须结合浓度等指标进行综合分析。随着研究的深入，可结合四种铅同位素比值($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 、 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 和 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$)进行综合分析。

对所得的数据以图形的方式进行描述和分析，具体有以下几种：

- ①铅同位素比值与铅浓度关系图，用以描述铅同位素组成随铅浓度的变化所呈现的趋势。
- ②铅浓度和铅同位素比值深度柱状图，用以描述两者在土壤/沉积物中的空间分布特征。
- ③铅浓度和铅同位素比值时序图，主要为研究环境铅在某一段时期内的演化历史。
- ④同位素比值关系图，用以描述同位素组成随空间或时间的变化趋势。
- ⑤同位素混合模型图，利用简单的混合模型，通过对“过量铅”同位素比值进行计算，从而在给定区域分析铅污染源。

C12 有机单体稳定同位素

C12.1 基本原理

有机单体同位素分析 (Compound-Specific Isotope Analysis, CSIA) 技术可以连续测定气相色谱流出的每种有机化合物特定的同位素 (如 ^{13}C 、 ^2H 、 ^{37}Cl 等) 组成。而商业有机试剂中同位素的组成是变化的, 这取决于合成该试剂的原料和特定的工业流程。因此, 可根据有机污染物的单体同位素组成判断其来源。此外, 在自然状态下的净化或原位修复过程中, 有机污染物发生降解时, 稳定同位素比值常会发生变化, 故可根据同位素比值预测其降解程度。有机单体稳定同位素中, 以碳同位素的分析技术最为成熟, 应用也最为广泛。

C12.2 分析方法

(1) 识别污染物来源

绘制潜在污染源及地下水中特征污染物的同位素组成关系图, 对比二者同位素组成, 可初步判断污染源。若不同来源的同种有机污染物具有相似的碳同位素 (碳同位素组成差异 < 分析误差 0.5%) 组成, 需要结合其他同位素 (如氢、氯等) 使用。

(2) 预测降解程度

对很多有机污染物来说, 在生物或非生物降解过程中稳定同位素比值常用瑞利分馏模型来表征:

$$\frac{R_t}{R_0} = f^{(\alpha-1)} \quad (\text{C12-1})$$

式中: R_t -目标物在 t 时刻的稳定同位素比值;

R_0 -目标物最初的同位素比值;

f -目标物在 t 时刻和 0 时刻的质量浓度比 (C/C_0);

α -同位素分馏因子。

由同位素分馏因子 (α) 和同位素富集系数 (ϵ) 定义可得:

$$1000 \ln \left(\frac{10^{-3} \delta_{\text{反应物},t} + 1}{10^{-3} \delta_{\text{反应物},0} + 1} \right) = \epsilon \ln f \quad (\text{C12-2})$$

式中: $\delta_{\text{反应物},t}$ -地下水中有有机污染物的同位素千分偏差;

$\delta_{\text{反应物},0}$ -有机污染物在降解前未发生分馏的同位素千分偏差。

因此, 可根据降解前后有机污染物的同位素组成和特定反应的同位素富集因子来预测有机污染物的降解程度。该方法要求同位素分馏程度必须大于分析过程中的不确定度。如碳同位素分析的精度为 $\pm 0.5\%$, 那么观察到的同位素分馏需大于 1‰。为了得到可靠的解释, 建议以 2‰ 为准则用来有效识别降解过程中的碳同位素分馏。许多只有较小碳同位素富集因子的化合物, 如芳香烃, 可结合其具有较大富集因子的氢同位素来识别降解过程。需注意, 不同的非生物降解过程也会导致不同的同位素分馏。在同一个系统中可能同时存在的生物和非生物过程使得识别这两个过程对同位素分馏的影响难度加大。

在获取有机污染物的同位素数据及匹配的同位素富集因子后, 可绘制降解程度与同位素组成关系图 (如图 C12-1 所示), 根据瑞利分馏模型计算相应的有机污染物降解程度。

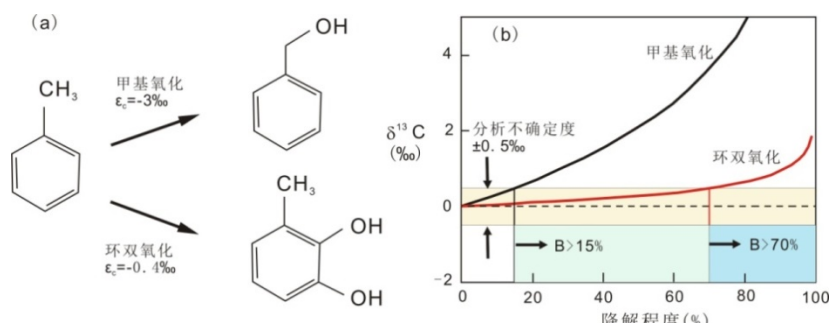


图 C12-1 不同路径氧化甲苯过程中 $\delta^{13}\text{C}$ 值的变化

附录 D
(资料性附录)
技术成果编制大纲

1 总论

1.1 项目概况

包括项目背景、工作区范围、地下水污染概况等。

1.2 调查目标、任务、主要内容和方法

2 工作区概况

2.1 行政区划情况、自然地理特征和土地利用概况(图件:工作区土地利用类型分布图)

2.2 水文地质概况(图件:工作区水文地质平面图和剖面图)、地下水动态(图件:地下水等水位线分布图)

2.3 地下水开发利用现状

2.4 区域工作基础

工作区土地利用现状、污染历史以及潜在污染源分布状况(表格:工作区潜在污染源清单;图件:工作区潜在污染源平面分布图;面状潜在污染源按比例尺标出分布范围);

地下水环境质量现状(图件:工作区地下水质量分区图)及地下水中主要污染物含量及分布特征(图件:工作区地下水污染物空间分布图)。

3 技术路线、工作部署

3.1 技术路线

3.2 实物工作量

3.3 工作依据和技术标准

4 样品采集与测试

4.1 同位素及水化学组合筛选依据

4.2 采样点(地下水、地表水、土壤和潜在污染源)布设(图件:工作区采样点分布图)

4.3 样品采集、保存和测试

4.4 委托实验室(资质)

4.5 质量控制

5 污染源解析

5.1 地下水补给来源

依据地下水位动态监测、水文地质试验数据、水化学和同位素数据详细刻画工作区地下水流动系统,示踪地下水的主要补给来源和影响因素。

5.2 地下水水化学场分布特征及水文地球化学演化过程

利用统计方法、离子比值、水文地球化学模拟等方法分析工作区地下水的水化学特征以及特征污染物分布与动态;识别控制区域地下水水化学组成的主要水文地球化学过程。

5.3 污染源识别

利用污染物相关水化学和同位素数据解析地下水污染源。

5.4 污染源贡献率计算

利用污染物同位素数据定量评估不同污染源贡献率。

5.5 地下水污染成因概念模型

根据地下水中污染物的分布，以及污染源和污染途径分析结果，建立地下水污染成因概念模型。

6 存在的问题及建议

6.1 存在的问题

6.2 建议

7 附表及附图