

doi: 10.12029/gc20210609

吕晓立, 刘景涛, 韩占涛, 朱亮, 杨明楠, 李海军. 2021. 快速城镇化进程中珠江三角洲高铵地下水赋存环境及驱动因素[J]. 中国地质, 48(6): 1770–1780.

Lü Xiaoli, Liu Jingtao, Han Zhantao, Zhu Liang, Yang Mingnan, Li Haijun. 2021. Geochemical characteristics and driving factors of high-ammonium groundwater in the rapid urbanization of the Pearl River Delta [J]. *Geology in China*, 48(6): 1770–1780 (in Chinese with English abstract).

快速城镇化进程中珠江三角洲高铵地下水赋存环境及驱动因素

吕晓立¹, 刘景涛^{2,3}, 韩占涛⁴, 朱亮², 杨明楠², 李海军⁵

(1. 中国地质环境监测院, 北京 100081; 2. 中国地质科学院水文地质环境地质研究所, 河北 石家庄 050061; 3. 河北省、中国地质调查局地下水污染机理与修复重点实验室, 河北 石家庄 050061; 4. 生态环境部土壤与农业农村生态环境监管技术中心, 北京 100012; 5. 河北省水文工程地质勘察院, 河北 石家庄 050021)

摘要: 地下水中高浓度的铵态氮对生活饮用水安全及生态环境存在潜在威胁。相比较硝态氮, 高浓度的铵态氮不仅有各种人为来源, 天然沉积环境更是造成高铵地下水的主要成因。本文以城镇化快速发展的珠江三角洲为研究区, 运用数理统计、主成分分析等方法深入探讨了研究区高铵地下水的赋存环境特征及驱动因素。结果表明, 研究区地下水中 NH_4^+ 质量浓度介于未检出~180 mg/L。研究区 1539 组地下水样品中, NH_4^+ 质量浓度大于 10 mg/L 的高铵地下水 69 组, 其中含 NH_4^+ 质量浓度大于 30 mg/L 的高铵“肥水”23 组。对比 2005—2008 年历史水化学数据, 2009—2018 年新增建设用地孔隙含水层高铵地下水样品比例增加 25%。高铵地下水呈斑块状分布于三角洲平原区第四系底部低洼的基底、洼地等退积层序发育的淤泥质含水层中。淤泥层等富含有机质和总有机碳的沉积层是珠江三角洲地区的“生铵层”, 有机氮的矿化是三角洲平原区城市化孔隙含水层中高铵地下水的主要驱动力。城镇化扩张引起生活污水及富铵工业废水的泄漏入渗是城乡结合部高铵地下水铵氮的重要来源。三角洲平原区中性至弱碱性富含有机质的还原环境是高铵地下水的主要成因。风化溶滤、阳离子交换吸附、海陆交互作用是珠江三角洲高铵地下水水质演变的主要水文地球化学过程。

关键词: 高铵地下水; 赋存环境特征; 驱动因素; 城镇化; 水文地质调查工程; 珠江三角洲

中国分类号: P641 文献标志码: A 文章编号: 1000-3657(2021)06-1770-11

Geochemical characteristics and driving factors of high-ammonium groundwater in the rapid urbanization of the Pearl River Delta

LÜ Xiaoli¹, LIU Jingtao^{2,3}, HAN Zhantao⁴, ZHU Liang², YANG Mingnan², LI Haijun⁵

(1. *China Institute of Geo-Environmental Monitoring, Beijing 100081, China*; 2. *Institute of Hydrogeology and Environmental Geology, CAGS, Shijiazhuang 050061, Hebei, China*; 3. *Hebei and China Geological Survey Key Laboratory of Groundwater Remediation, Shijiazhuang 050061, Hebei, China*; 4. *Technical centre for Soil, Agriculture and Rural Ecology and*

收稿日期: 2021-02-01; 改回日期: 2021-04-21

基金项目: 中国地质调查局项目(DD20190331, DD20190322, DD20160308)资助。

作者简介: 吕晓立, 女, 1978 年生, 硕士, 高级工程师, 主要从事污染水文地质研究; E-mail: 2767398591@qq.com。

通讯作者: 刘景涛, 男, 1981 年生, 博士, 研究员, 主要从事污染水文地质研究; E-mail: 728881944@qq.com。

Environment, Ministry of Ecology and Environment, Beijing 100012, China; 5. Hebei Investigation Institute of Hydrogeology and Engineering Geology, Shijiazhuang 050021, Hebei, China)

Abstract: High concentration of ammonium nitrogen in groundwater is a potential threat to drinking water safety and ecological environment. Compared with nitrate nitrogen, the high concentration of ammonium nitrogen not only has a variety of man-made sources, but also the natural sedimentary environment is the main cause of high ammonium groundwater. The rapid urbanization of the Pearl River Delta was taken as a case study to investigate the environmental characteristics and driving factors of high ammonium groundwater by means of mathematical statistics and principal component analysis methods. The results show that the concentration of ammonium in the groundwater in the study area is as high as 180 mg/L. Among 1539 groups of groundwater samples, 69 groups of high-ammonium groundwater with ammonium ion concentration greater than 10 mg/L, 23 groups of high-ammonium fertilizer water yield ammonium ion concentration greater than 30 mg/L. Compared with the historical hydrochemical data from 2005 to 2008, the proportion of high-ammonium groundwater sample sites in the pore aquifers of newly-added construction land from 2009 to 2018 is 6.5%, which is 1.25 times that of ten years ago. The high ammonium groundwater is distributed in the silty and silty aquifer developed in the low lying basement and depression at the bottom of Quaternary in the delta plain area. The sediments rich in organic matter and total organic carbon, such as silt layer, are the "ammonium producing layer" in the Pearl River Delta region, and the mineralization of organic nitrogen is the main driving force of the high ammonium groundwater in the urbanized pore aquifer in the delta plain region. The leakage and infiltration of domestic sewage from urbanization expansion and ammonium-rich industrial wastewater are the important sources of ammonium-nitrogen in high ammonium-rich groundwater in the urban-rural junction. The reduction environment rich in organic matter is the main cause of the high ammonium groundwater in the delta plain. Lixiviation, cation exchange adsorption and sea-land interaction are the main hydrogeochemical processes of the evolution of high-ammonium groundwater water quality in the Pearl River Delta.

Key words: High-ammonium groundwater; geochemical characteristics; driving factors; urbanization; hydrogeological survey engineering; Pearl River Delta

About the first author: LÜ Xiaoli, female, born in 1978, senior engineer, engaged in the study of pollution hydrogeology; E-mail: 2767398591@qq.com.

About the corresponding author: LIU Jingtao, male, born in 1981, doctor, researcher, engaged in pollution hydrogeology; E-mail: 728881944@qq.com.

Fund support: Supported by the project of China Geology Survey (No. DD20190331, No. DD20190322, No. DD20160308).

1 引言

地下水氮污染是全球性的环境问题(Hu et al., 2005)。天然条件下,地下水中的氮尤其是铵态氮含量低,然而在城镇化进程中,受生活污水、工业废水、禽畜养殖场、化粪池及垃圾填埋场淋滤液泄漏影响,地下水中的铵态氮含量明显升高(刘兴权等, 2010; 杨静等, 2018; 徐进等, 2018; 苗晋杰等, 2020)。地下水中 NH_4^+ 质量浓度小于 10 mg/L 称为含铵地下水, NH_4^+ 质量浓度大于 10 mg/L 称为高铵地下水,而 NH_4^+ 质量浓度超过 30 mg/L 的地下水称为高铵“肥水”(支兵发, 2015)。高浓度的铵态氮对生活饮用水安全及生态环境存在潜在威胁。饮用水中的铵态氮会降低消毒效果,可转化为致癌的亚

硝酸盐,也可转化为氨气引起水生物的死亡。此外,高铵地下水补给地表水会引起水生系统的富营养化(Du et al., 2017a)。高铵地下水的来源与成因是国内外学者研究的热点(支兵发, 2015; 杜尧, 2017),城镇化地区高铵地下水铵氮来源复杂,相比较硝态氮和亚硝态氮,高浓度的铵态氮有各种人为来源,而天然沉积环境是造成高铵地下水的主要成因(Lingle et al., 2017; Du et al., 2017a)。

珠江三角洲是中国沿海地带经济飞速发展的地区。区内河网密布,地下水与地表水水力联系密切。工业化和城镇化的快速发展带来了地表水环境问题,同时对地下水环境也形成了潜在威胁。生活污水、工业废水无序排放,人畜粪便的淋滤下渗等导致地下水“三氮”污染突出,局部地区出现面状

污染(Zhang et al., 2020)。高铵地下水在三角洲平原地区分布普遍,多赋存于洼地、谷地的第四系含水层底部。珠江三角洲高铵地下水基本形成于中全新世早期,与古海水的退积过程关系密切,迟缓的水循环条件和地下还原环境有利于高铵地下水的赋存(支兵发,2015)。然而,城镇化进程中,在原生沉积环境和人类活动双重作用下,研究区高铵地下水铵氮来源及赋存机制还鲜有报道。基于此,本文以珠江三角洲为研究区,综合多方面水文地质调查数据,运用数理统计、离子相关性分析等方法,探讨珠江三角洲地区高铵地下水赋存环境特征、驱动因素及城镇化扩张对三角洲地下水铵氮含量的影响。以期对珠江三角洲地区地下水资源的合理开发提供参考,也为沿海三角洲地区高铵地下水的研究提供借鉴。

2 材料与研究方法

2.1 研究区水文地质概况

珠江三角洲地区位于广东省中南部,东、西、北三面低山、丘陵环绕,中南部为三角洲平原区陆地总面积约42000 km²。研究区属亚热带季风气候区,年平均气温23.2℃;年平均降水量1800~2200 mm,受季风气候影响,集中在4—9月。珠江三角洲属华南褶皱系粤北、粤中拗陷带;地层以泥盆系、石炭系、二叠系、侏罗系、第四系为主,其中第四系海陆交互相堆积物广泛分布于三角洲平原区。区内地下水可分为松散岩类孔隙水、碳酸盐岩类裂隙岩溶水、基岩裂隙水。三角洲冲洪积平原区以松散岩类孔隙水为主,厚度3~40 m,岩性以粗中砂及卵砾石为主,自下而上颗粒由粗变细。三角洲下部为晚更新世三角洲沉积前古河流沉积相砂砾层、砂质黏土层,上部为晚全新世泛滥平原相和三角洲沉积相砂质黏土、枯土、粉砂、细砂层,中部为早—中全新世陆相过渡到三角洲浅海相沉积淤泥或黏土层。大气降水、地表水以及灌溉回归渗水是地下水的主要补给来源。河流排泄、潜流排泄、人工开采和蒸发是地下水的主要排泄方式。地下水总体上自北向南,自北西向南东汇流,经珠江口和伶仃洋汇入南海(图1,图2)。

2.2 研究区城镇化扩张

珠江三角洲是中国经济发展最快的三大经济

单元之一,据广东统计年鉴(2020),近30 a来,珠江三角洲常驻人口从1988年的2370万人增加到2018年的6300万人,经济生产总值(GDP)由1988年的1007亿元增加到2018年的81049亿元。珠江三角洲工业化、城镇化发展迅速,建设用地扩张明显,由1988年的2600 km²增加到2018年的13100 km²,扩大了4倍多。新增的建设用地主要为工业区,工业化快速发展和市政建设的滞后,给当地地下水环境带来严峻压力。城市生活污水、工业废水和垃圾渗滤液的下渗是研究区地下水水质恶化的重要影响因素(Huang et al., 2013; 朱丹尼等, 2018)(图3)。

2.3 样品采集与分析

2016—2018年8—10月(本次研究)在研究区采集地下水样品1539组(图1),搜集2005—2008年(首轮调查)历史水化学数据990组,两轮调查采集重复样品387组。样品取自民井、监测井和泉,采样井井深主要集中在0.2~40 m,地下水水位埋深0.05~15 m。采样设备主要有离心泵和潜水泵,采样前,对采样井进行抽水清洗,等排出水量大于井孔储水量3倍,并且电导率稳定后再进行采样,以确保采集的样品具有代表性。所用采样瓶为2.5 L的高密度聚乙烯瓶。取样后,贴标签并用Para film封口膜密封避光保存,7d内送达实验室测试。样品由自然资源部广东省物料实验检测中心测定,执行标准参照GB/T 8538-95。利用DX-120型离子色谱仪和ICP-AES分别对阴、阳离子进行测定,用纳氏试剂比色法对NH₄⁺进行测定,用紫外分光光度法对NO₃⁻进行测定,用α-萘胺分光光度法对NO₂⁻进行测定;现场测试指标酸碱度(pH)、溶解氧(DO)和氧化还原电位(Eh)等采用多功能便携式测试仪(Multi-340i/SET,德国WTW)进行测试。

2.4 研究方法

主成分分析是分析高维水化学数据的有利工具,其原理是通过线性组合对原始数据进行降维统计,提取少数几个主成分来分析控制水化学特征的天然及人为因素(Zhang et al., 2019)。吉布斯(Gibbs)图是利用半对数坐标图直观的表示了地表水化学组分特征、控制因素及其相互关系(Gibbs, 1970)。本文运用舒卡列夫分类法分析水化学类型,运用SPSS、AquaChem等软件分析水化学数据,运用Gibbs图、离子比和主成分分析法探讨高铵地

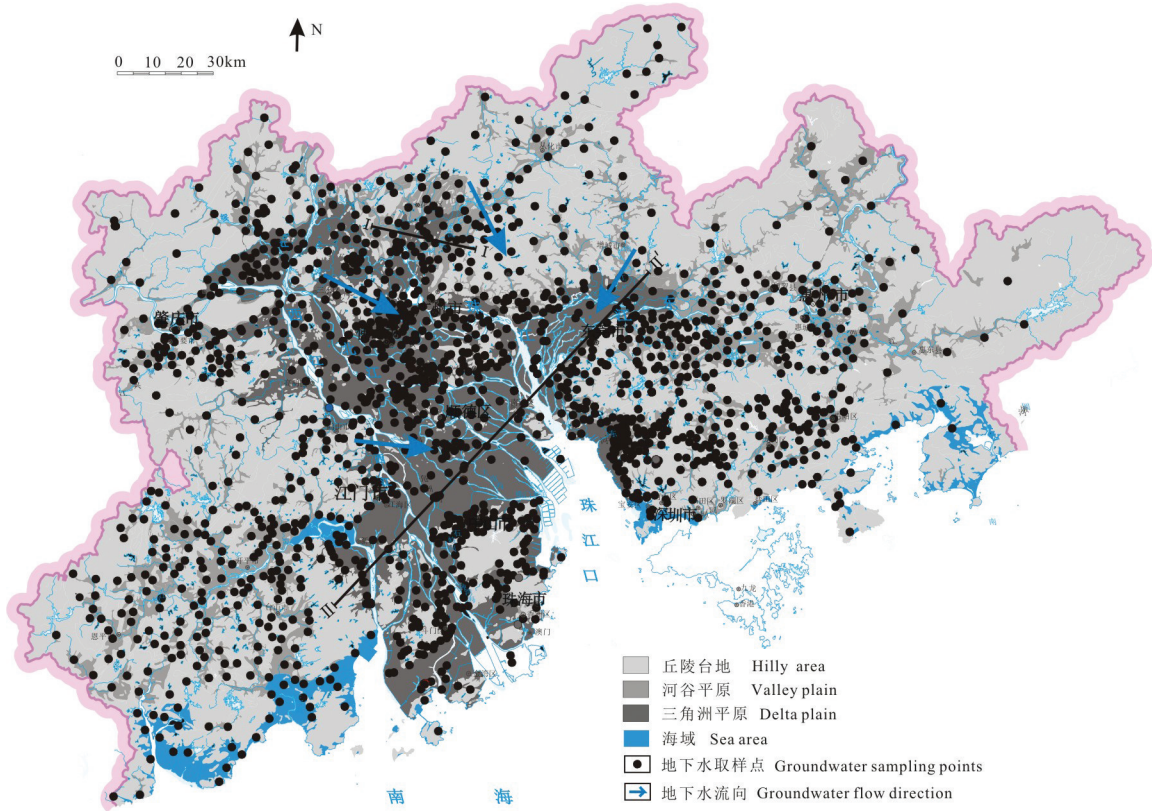


图1 研究区概况及地下水采样点分布

Fig.1 Survey of the study area and distribution of groundwater sampling points

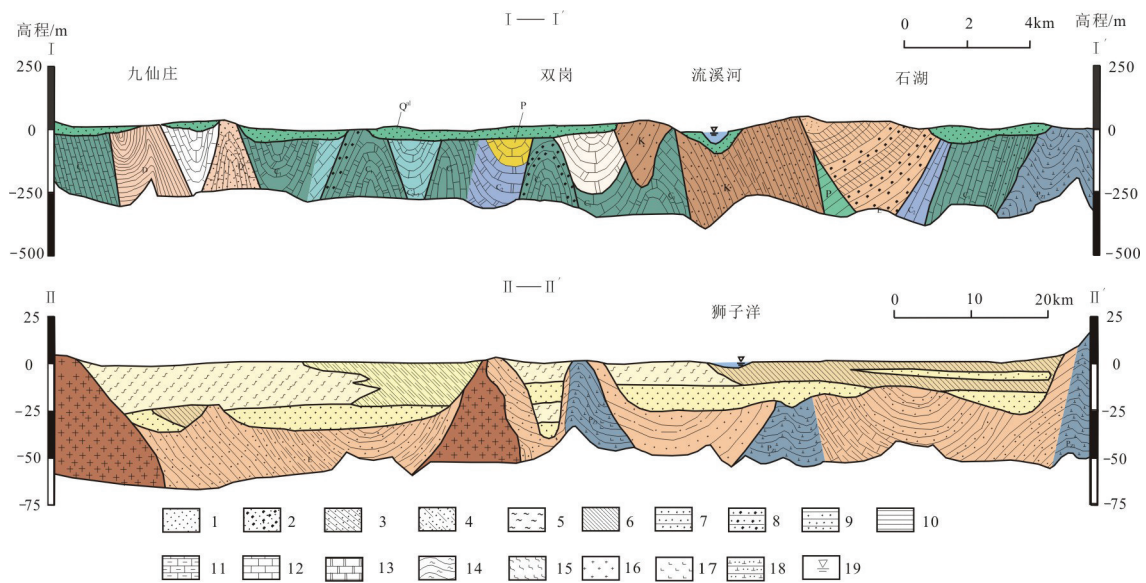


图2 研究区水文地质剖面示意图

1—砂;2—砂砾石;3—砂质黏土;4—黏质砂土;5—淤泥;6—黏土;7—砂岩;8—砂砾岩;9—粉砂质泥岩;10—页岩;11—泥灰岩;12—石灰岩;
13—白云岩;14—片麻岩;15—混合岩;16—花岗岩;17—玄武岩;18—火山碎屑岩;19—水位埋深

Fig.2 Hydrogeological profile of the study area

1—Sand; 2—Sandy gravel; 3—Sandy clay; 4—Clay sand; 5—Silt; 6—Clay; 7—Sandstone; 8—Glutenite; 9—Sandy mudstone; 10—Shale; 11—Marl;
12—Limestone; 13—Dolomite; 14—Gneiss; 15—Migmatite; 16—Granite; 17—Basalt; 18—Pyroclastic rock; 19—Water level

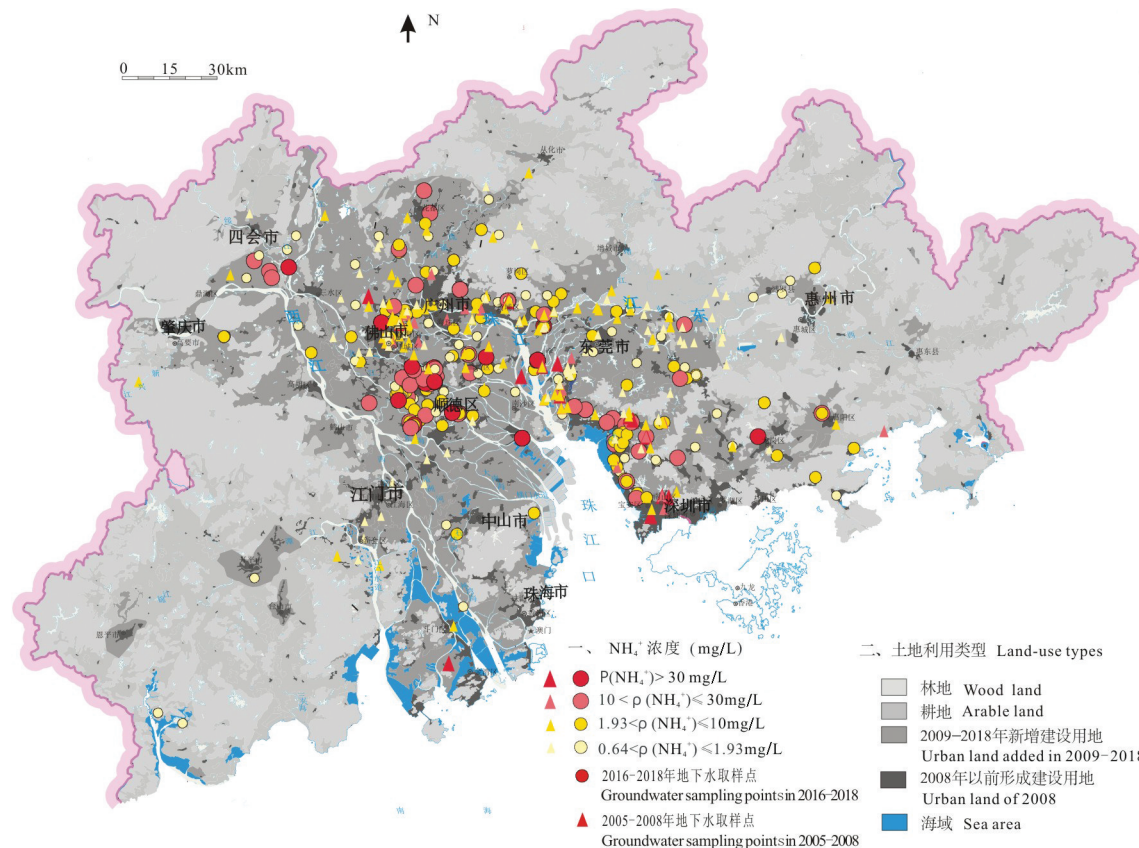


图3 不同历史时期不同城镇化水平高铵地下水空间分布

Fig.3 Spatial distribution of high ammonia groundwater in different historical periods and different urbanization levels

下水赋存特征及驱动因素。

3 结果与讨论

3.1 高铵地下水赋存特征

3.1.1 不同城镇化水平地区高铵地下水分布特征

本次研究共采集地下水样品 1539 组, 根据不同城镇化水平进行划分, 林地、耕地、2008 年前形成建设用地和 2009—2018 年新增建设用地 4 个单元分别采集地下水样品 109 组、374 组、374 组和 681 组 (表 1)。其中, 林地和耕地主要位于三角洲周缘丘陵台地区, 城镇化建设用地主要位于三角洲平原区 (图 1 和图 3)。研究区浅层地下水 NH_4^+ 质量浓度介于未检出 ~ 180 mg/L。1539 组样品中, NH_4^+ 质量浓度大于 10 mg/L 的高铵地下水 69 组, 其中包含 NH_4^+ 质量浓度大于 30 mg/L 的高铵“肥水” 23 组。2008 年前形成的城镇建设用地检出高铵水 25 组, 检出率为 6.7%; 2009—2018 年新增城镇建设用地检出高铵水 44 组, 检出率为 6.5%。不同时期形成的建设用

地高铵地下水检出比例相近。然而, 对比 2005—2008 年历史水化学数据, 近 10 年来新增建设用地高铵地下水检出率增加 25%, 表明高铵地下水分布受人类活动影响较大。林地和耕地地下水中 NH_4^+ 浓度较低, 大于 90% 的地下水样品点 NH_4^+ 浓度集中在未检出 ~ 0.52 mg/L, 均值分别为 0.31 mg/L 和 0.08 mg/L, 均未检出高铵地下水。高铵地下水呈斑块状分布于城镇化快速发展的三角洲平原区第四系底部退积层序发育淤泥质含水层中。主要分布在广州南部、深圳、东莞等沿海地区和佛山顺德一带。西北江三角洲中部佛山—顺德为高铵“肥水”分布区, 其中顺德北滘镇 NH_4^+ 质量浓度最高达 180 mg/L (图 1)。三角洲平原区上部及其周缘的丘陵台地区均未检出高铵地下水, 表明高铵地下水的形成受控于第四系基底起伏形态、富含有机质的淤泥质的封闭—半封闭沉积环境 (支兵发, 2015)。

3.1.2 高铵地下水的赋存环境特征

珠江三角洲浅层地下水总体上呈低溶解性总

表1 研究区不同城镇化水平区地下水化学组分统计表(mg/L)

Table 1 Chemical composition of groundwater in various areas with different urbanization levels in the study area

测试组分	林地(n=109)					耕地(n=374)				2009—2018年新增建设用地(n=681)				2008年前形成建设用地(n=374)			
	标准值	极小值	极大值	均值	变异系数/%	极小值	极大值	均值	变异系数/%	极小值	极大值	均值	变异系数/%	极小值	极大值	均值	变异系数/%
NH ₄ ⁺	0.64	ND	8	0.31	387	ND	6.4	0.08	547	ND	180	2.45	470	ND	70	2.06	344
NO ₃ ⁻	88.6	0.01	110.1	16.4	126	ND	170.2	23.2	105	ND	276.1	30.3	114	ND	290.4	36.7	95
NO ₂ ⁻	3.29	ND	5.29	0.22	370	ND	11.64	0.21	449	ND	31.65	0.91	343	ND	23.91	1.55	210
COD	—	0.24	13.1	1.65	103	0.24	29.5	2.14	132	0.24	160	2.69	283	0.24	29.05	2.76	132
TDS	1000	11.8	1003.9	140.4	94	15.8	19536	257.9	407	16.6	12481.6	420.4	213	20.7	22893	654.2	310
TH	450	0.4	316.6	54.9	100	1.9	1946	93.1	129	0.2	5053.0	176.2	171	1.1	4871.6	215.7	177
pH	—	4.51	7.98	6.24	12	4.28	8.2	6.44	11	3.89	11.47	6.57	13	4.3	10.76	6.7	10
Eh	—	-160	362	165	61	-254	184	167	89	-218	740	110	115	-287	1208	99	139

注:标准值为《地下水质量标准》(GB/T14848—2017)规定的限值;TH表示总硬度;ND表示未检出,计算时作零处理;—表示不存在;n表示样品采集数量(组)。

固体弱酸性特征(表1),地下水中阳离子以Na⁺、Ca²⁺为主,阴离子以HCO₃⁻、Cl⁻为主。研究区地下水总体上属于稳态水,略偏还原水(图4)。研究区地下水pH值主要集中于4.72~7.76(图4),酸化问题明显(Huang et al., 2018)。三角洲平原区高铵地下水pH值集中在6.17~8.73,高铵地下水氧化还原电位(Eh)集中在-217~12.7 mV。高铵地下水约70%的样品氧化还原电位小于零,且高铵地下水中NH₄⁺浓度与耗氧量(COD)呈显著的正相关关系(图5)。表明低Eh高COD的中性—弱碱性还原环境有利于高铵地下水的赋存。研究区高铵地下水位于三角洲平原区,地下水径流缓慢,在阳离子交替吸附和蒸发浓缩作用下,地下水TDS含量明显升高。研究区高铵地下水起源于古海水,总体上以高溶解性总固体Cl-Na、HCO₃⁻·Cl-Na型水为主。

3.2 高铵地下水的成因分析

3.2.1 高铵地下水来源

地下水中的Na⁺、K⁺离子主要来源于大气降水、硅酸盐岩风化及蒸发盐岩溶解(左禹政等, 2017; 孙厚云等, 2018; 吕晓立等, 2020)。钠氯系数($\gamma_{Na^+} / \gamma_{Cl^-}$)常作为成因系数判断地下水的来源、浓缩变质作用程度及水动力条件等(李建森等, 2013; 支兵发, 2015)。海水中 $\gamma_{Na^+} / \gamma_{Cl^-}$ 比值约为0.86, 大气降水的 $\gamma_{Na^+} / \gamma_{Cl^-}$ 比值与海水相似。珠江三角洲沿海地区的大部分高铵“肥水”和部分高铵水样品点 $\gamma_{Na^+} / \gamma_{Cl^-}$ 比值接近于0.86(图6), 表明高铵地下水历史上受古咸水入侵形成。部分高铵水 $\gamma_{Na^+} / \gamma_{Cl^-}$ 比值大于1(图6), 说明高铵地下水形成过程中, 在大气降

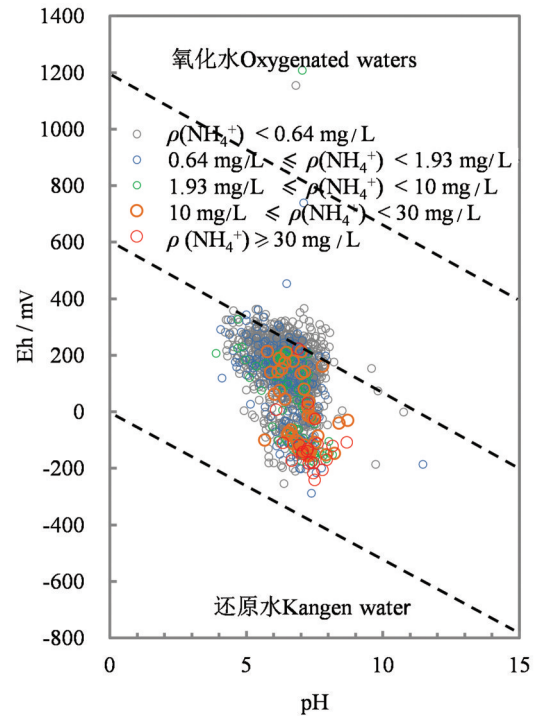


图4 研究区地下水Eh-pH布拜图
Fig.4 Eh-pH plots of water samples in the study area

水溶滤作用下,含钾钠岩石矿物风化溶解导致地下水中Na⁺、K⁺升高。部分样品 $\gamma_{Na^+} / \gamma_{Cl^-}$ 比值小于0.86(图6),表明高铵地下水形成过程中Na⁺与Ca²⁺发生阳离子交替吸附作用而降低。

Ca²⁺/Na⁺、Mg²⁺/Na⁺和HCO₃⁻/Na⁺等离子比值与地下水流动性及蒸发浓缩程度密切相关(Zhu et al., 2011; Xiao et al., 2012; Fan et al., 2014)。珠江三角洲高铵地下水样品主要集中在硅酸盐岩和蒸发

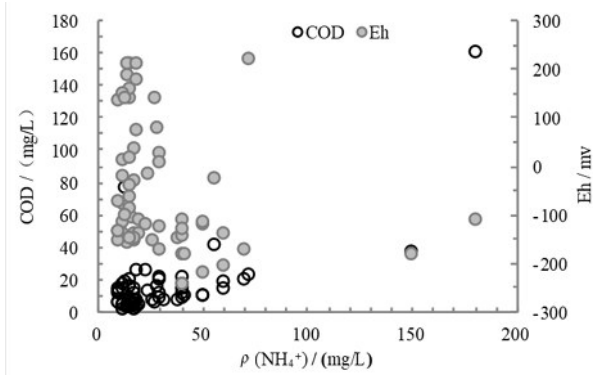


图5 高铵地下水 NH₄⁺浓度与COD和Eh关系
Fig.5 Relationship between NH₄⁺ concentration and COD / Eh of high ammonium groundwater

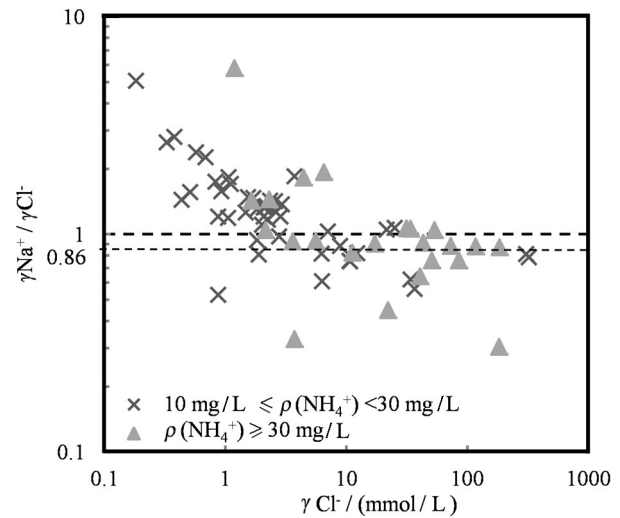


图6 高铵地下水中 γNa⁺ / γCl⁻ 比值关系
Fig.6 Relationship between Na⁺ and Cl⁻ of high-ammonium groundwater

盐岩控制端元之间且偏向硅酸盐岩控制端元(图7),表明珠江三角洲地区高铵地下水的水化学主要受蒸发盐岩和硅酸盐岩的风化溶解作用控制。研究区大部分高铵水远离碳酸盐岩控制端元,说明高铵地下水化学组分受碳酸盐岩风化溶解作用影响较小。由Mg²⁺/Na⁺和HCO₃⁻/Na⁺分布图7可见,部分高铵“肥水”地下水 Ca²⁺/Na⁺ 比值小于0.1,部分高铵水 HCO₃⁻/Na⁺ 比值小于0.1。受历史海咸水入侵、潮汐、水产养殖和人类活动多重因素驱动,分布于东莞、佛山、广州等沿海地区的高铵地下水化学组分以Na⁺为主,Ca²⁺/Na⁺比很低。

3.2.2 高铵地下水水化学演化过程

由Gibbs图(图8)可见,研究区高铵地下水样品

点主要分布在岩石风化和蒸发浓缩(海咸水入侵)两个区域,铵含量大于30 mg/L的“肥水”更靠近蒸发浓缩(海咸水入侵)区域。研究区高铵“肥水”的 ρ(Na⁺) / (ρ(Na⁺)+ρ(Ca²⁺)) 主要集中于0.5~0.98, TDS值介于498~11685 mg/L。进一步说明,研究区高铵地下水尤其是高铵“肥水”与海水具有相似的特征,高铵地下水的形成与历史上的海咸水入侵密切相关,表现为地下水TDS、Na⁺、Cl⁻同时升高。广州南部、深圳、东莞等沿海地区,处于地下水径流缓慢的排泄区,含水层为新统海冲积砂黏土,受阳离子交

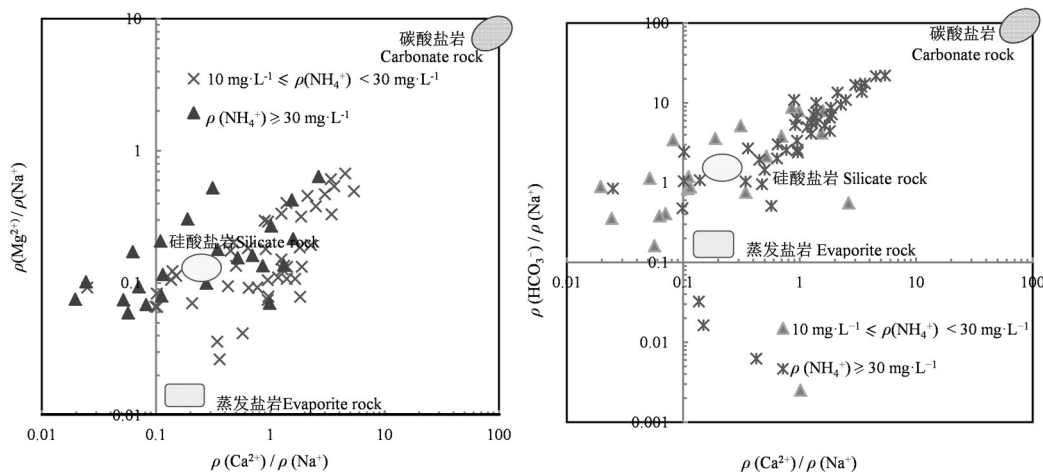


图7 高铵地下水 Ca²⁺/Na⁺与HCO₃⁻/Na⁺、Mg²⁺/Na⁺ 元素比值
Fig.7 Plots of HCO₃⁻/Na⁺ vs. Ca²⁺/Na⁺ and Mg²⁺/Na⁺ vs. Ca²⁺/Na⁺ of high-ammonium groundwater

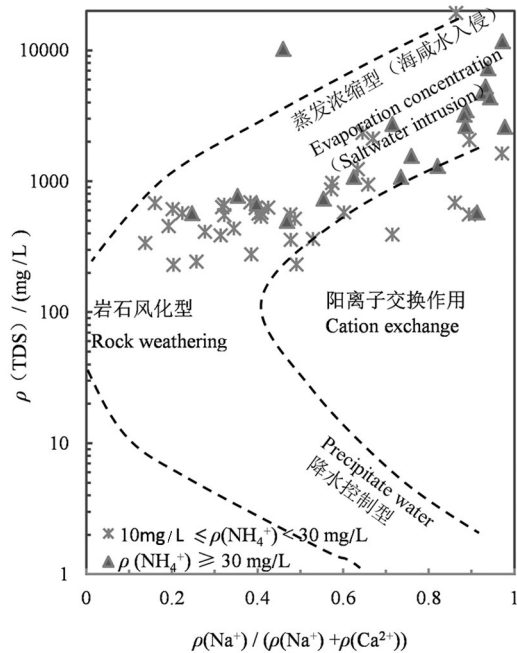


图8 高铵地下水化学组分Gibbs图

Fig.8 Gibbs graphs of hydrochemical composition of high-ammonium groundwater

替吸附作用,地下水化学组分 Na^+/Ca^{2+} 比逐渐升高。

3.2.3 城镇化扩张对高铵地下水的影响

为探讨城镇化扩张对高铵地下水的影响,对比本次水化学数据与2005—2008年历史水化学数据,从387组重复样中选取铵氮污染单指标评价结果中超Ⅲ类水的样品点114组(其中,含本次水化学数据54组,2005—2008年水化学数据60组)与土地利用类型叠加,利用数理统计、箱型图分析不同时期不同城镇化水平铵态氮含量分布特征。由图9可见,影响铵氮污染的土地利用类型主要为城镇建设用地。城镇化建设用地下水中铵氮含量高,相应的箱型图表明数据离散程度高、高值点较多。尤其是2009—2018年近10年来的新增城镇建设用地,地下水铵态氮含量呈显著上升态势,地下水 NH_4^+ 质量浓度中位值从十年前的2.6 mg/L增加到4.5 mg/L。相比之下,2008年以前形成的建设用地,近10年来地下水铵氮呈下降趋势,地下水中 NH_4^+ 浓度中位值从2.9 g/L下降为2.2 g/L。这是由于近10年来,随着老城工业区的环境规划治理,很多分散污染企业统一规划搬迁到城郊工业区,老城区地下水 NH_4^+ 浓度下

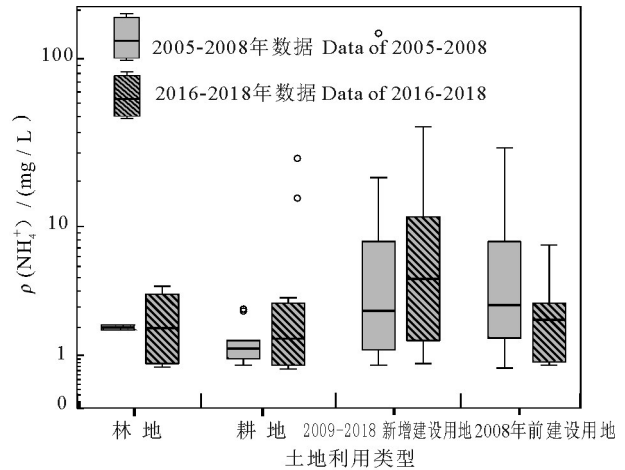


图9 不同时期不同城镇化水平地下水 NH_4^+ 浓度箱图
Fig.9 NH_4^+ concentration box diagram of groundwater in different periods and urbanization levels

降。另外,耕地和林地地下水中 NH_4^+ 浓度呈上升趋势,耕地地下水中 NH_4^+ 浓度中位值分别从1.2 g/L增加到1.5 g/L;林地地下水中铵氮浓度中位值从1.9 g/L增加到1.93 g/L。由此可见,地下水中铵态氮含量,建设用地明显高于耕地和林地。城镇化地区生活污水、工业废水的渗漏及耕地区化肥施加是引起 NH_4^+ 浓度升高的重要因素。另外,三角洲平原区受原生沉积环境影响赋存高铵水。

3.2.4 人为活动输入

地下水中 SO_4^{2-} 多来源于含硫矿物的溶解以及工矿活动、大气降尘引起的污染,而地下水中的氮主要来自农业活动含氮化肥的使用以及城市生活污水、垃圾渗滤液泄漏入渗。因此,常用 SO_4^{2-}/Ca^{2+} 、 NO_3^-/Ca^{2+} 的比值关系来分析人类活动对地下水中主要离子的影响。如果 SO_4^{2-}/Ca^{2+} 比值高、 NO_3^-/Ca^{2+} 比值低,则地下水可能受工矿活动的影响较大;反之,则可能受农业活动和生活污水的影响较大(蒲俊兵等,2010;朱亮等,2020)。相对于高铵水,研究区高铵“肥水”样品点 SO_4^{2-}/Ca^{2+} 和 NO_3^-/Ca^{2+} 比值均较低,表明,高铵“肥水”处于封闭—半封闭环境,受人类活动影响较小。然而 NH_4^+ 浓度大于10 mg/L的高铵水, SO_4^{2-}/Ca^{2+} 和 NO_3^-/Ca^{2+} 比值均较高(图10)。表明在天然沉积环境与污染输入综合作用下,三角洲平原区形成了有利于高铵地下水赋存的还原环境。同时,在有机污染输入和微生物作用下,发生脱硫酸作用和有机质分解作用,促使地下水中 NH_4^+

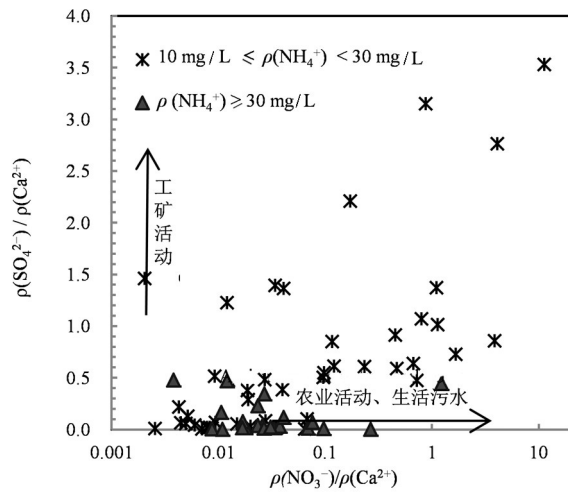


图10 地下水NO₃⁻/Ca²⁺与SO₄²⁻/Ca²⁺的关系
Fig.10 Relationship of NO₃⁻/Ca²⁺ and SO₄²⁻/Ca²⁺ of the groundwater

离子浓度升高。

3.2.5 基于“主成分分析”的高铵地下水驱动因素

应用主成分分析法(PCA)对研究区高铵地下水主要离子间的关系进行分析,探讨高铵地下水的赋存特征及主要控制因素。本次研究选择影响地下水水质的17个主要水质参数(Na⁺、TDS、Cl⁻、Mg²⁺、总硬度、SO₄²⁻、K⁺、Ca²⁺、TFe、Mn²⁺、COD、NH₄⁺、NO₃⁻、NO₂⁻、ORP、pH和HCO₃⁻),对69组高铵地下水化学数据进行了KMO检验和Barlett球形检验,结果显示(表2),KMO值为0.560,Barlett球形检验值为2859.302(P<0.001)。基于特征值大于1的筛选要求,识别出引起珠江三角洲地区高铵地下水水质演化的4个主控因子,累积方差为85.610%。因子载荷矩阵详见表2。

第一主成分(PC1)的贡献率为38.160%,Na⁺、TDS、Cl⁻、Mg²⁺、总硬度、SO₄²⁻、K⁺、Ca²⁺与PC1表现出强正相关关系。蒸发岩盐溶解和海水入侵可为地下水中的K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Cl⁻、SO₄²⁻提供重要来源,因此,PC1代表高铵地下水受蒸发盐岩溶解和海水入侵影响明显。第二主成分(PC2)的贡献率为23.818%,Fe、Mn、COD和NH₄⁺呈显著正相关。PC2表明,在天然沉积环境和有机污染输入综合作用下,三角洲平原区形成了有利于高铵地下水赋存的还原环境。三角洲平原区孔隙含水层及上覆全新世—更新世弱透水层中富含的含氮有机质(Jiao

表2 高铵地下水主要离子主成分分析

Table 2 Principal component analysis of the major ions

指标	主成分			
	PC1	PC2	PC3	PC4
Na ⁺	0.978*	0.010	-0.063	0.130
TDS	0.974*	0.182	-0.072	0.069
Cl ⁻	0.965*	0.223	-0.071	0.042
Mg ²⁺	0.961*	0.194	-0.097	0.061
总硬度	0.879*	0.436	-0.110	-0.110
SO ₄ ²⁻	0.878*	-0.184	-0.016	-0.310
K ⁺	0.797*	-0.044	0.192	0.489
Ca ²⁺	0.686*	0.630	-0.110	-0.271
TFe	0.091	0.954*	-0.067	-0.191
Mn ²⁺	0.158	0.948*	-0.031	-0.187
COD	0.104	0.910*	0.014	0.081
NH ₄ ⁺	0.092	0.787*	-0.072	0.410*
NO ₃ ⁻	-0.058	-0.031	0.758*	-0.214
NO ₂ ⁻	-0.041	-0.047	0.725*	0.211
Eh	-0.128	-0.148	0.681*	-0.356
pH	-0.058	-0.148	-0.561*	0.531*
HCO ₃ ⁻	0.037	-0.041	-0.223	0.895*
特征值	6.487	4.049	2.024	1.993
方差贡献率/%	38.160	23.818	11.906	11.726
累计贡献率/%	38.160	61.978	73.884	85.610

注: *为各主成分主要影响指标; TFe表示总铁; Eh表示氧化还原电位。

et al., 2010),在封闭—半封闭的还原条件下,含氮有机物质矿化释放出大量的铵氮进入含水层。同时,受有机污染及微生物降解作用下,地层中的含Fe/Mn矿物还原为低价态Fe/Mn活化释放进入含水层。第三主成分(PC3)的贡献率为11.906%,ORP、NO₃⁻和NO₂⁻呈显著正相关,与NH₄⁺呈弱负相关。表明在相对氧化环境下,易发生硝化作用,引起地下水硝酸盐的升高,不利于铵态氮的赋存。第四主成分(PC4)的贡献率为11.726%,HCO₃⁻、pH值和NH₄⁺呈较强—中等正相关关系,与氧化还原电位和NO₃⁻有一定的负相关。该因子可视为还原环境因子,指示弱碱性还原环境有利于高铵地下水的赋存。

三角洲平原区孔隙水铵主要来源于淤泥层有机物的分解。在缺氧还原环境下,丰富的有机氮矿化分解为NH₄⁺和HCO₃⁻进入地下水,致使地下水中NH₄⁺和HCO₃⁻升高且呈正相关关系(Jiao et al., 2010)。因此笔者认为,淤泥层等富含有机质和总有机碳的沉积层是珠江三角洲地区的“生铵层”,有机氮的矿化是三角洲城镇老城区孔隙含水层中高铵地下水的主要驱动力。而位于三角洲周缘的河谷

平原区城乡结合部孔隙含水层中高铵地下水可能来源于生活污水、垃圾填埋场以及农业污水灌溉等人为输入。城郊结合部地下水位埋深浅,包气带颗粒粗,地下水防污性能差;城镇化扩张致使该区人口密度逐渐增大,但排污管道还不健全,生活污水和人畜粪便的泄漏成为地下水中铵氮的重要来源。另外,该区分布大量的农业菜园,受富含铵的污水灌溉导致地下水中 NH_4^+ 升高。

4 结 论

(1)珠江三角洲高铵地下水呈斑块状分布于三角洲平原区第四系底部低洼的基底、洼地等退积层序发育的淤泥质含水层中。三角洲平原区第四系富含有机质的淤泥层是三角洲的“生铵层”,有机氮的矿化是三角洲平原区城市化孔隙含水层中高铵地下水的主要驱动力。城镇化扩张中生活污水及富铵工业废水的泄漏入渗是城乡结合部高铵地下水中铵氮的另一重要来源。

(2)研究区高铵地下水化学演化受天然和人为因素双重作用影响,封闭一半封闭的沉积还原环境是三角洲高铵地下水的主要成因。然而城市化扩张生活污水、工业废水及垃圾渗滤液泄漏导致三角洲平原区地下水 NH_4^+ 浓度的明显升高,城镇化和工业化是该区高铵地下水环境劣变恶化的强大驱动力。

References

- Du Y, Ma T, Deng Y M, Shen S, Lu Z. 2017a. Sources and fate of high levels of ammonium in surface water and shallow groundwater of the Jiangnan Plain, Central China[J]. *Environmental Science—Processes & Impacts*, 19(2): 161–172.
- Du Yao. 2017b. Surface Water–groundwater Interaction and its Effect on Ammonium Transport and Fate in Jiangnan Plain, Central China [D]. Wuhan: China University of Geosciences (Wuhan) (in Chinese with English abstract).
- Fan B L, Zhao Z Q, Tao F X, Liu B J, Tao Z H, Gao S, Zhang L H. 2014. Characteristics of carbonate, evaporite and silicate weathering in Huanghe River basin: A comparison among the upstream, midstream and downstream[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 96: 17–26.
- GB/T 8538—2008. 2008. Methods for examination of Drinking Natural Mineral Water[S]. Beijing: China Standard Press(in Chinese).
- GB/T14848—2017. 2017. Environmental Quality Standards for Groundwater[S]. Beijing: China Standard Press(in Chinese).
- Gibbs R J. 1970. Mechanisms controlling world water chemistry [J]. *Science*, 170 :1088 –1090.
- Guangdong Provincial Bureau of statistics. 2020. Guangdong Statistical Yearbook [M]. Beijing: China Statistics Press(in Chinese).
- He Jin, Zhang Youkuan, Zhao Yuqing, Han Shuangbao, Liu Yuanqing, Zhang Tao. 2019. Hydrochemical characteristics and possible controls of groundwater in Xialatuo basin section of Xianshui River[J]. *Environmental Science*, 40(3):1236– 1244(in Chinese with English abstract).
- Hu K L, Huang Y F, Li H, Li B G, Chen D L, White R E. 2005. Spatial variability of shallow groundwater level, electrical conductivity and nitrate concentration, and risk assessment of nitrate contamination in North China Plain [J]. *Environment International*, 31(6): 896–903.
- Huang Guanxing, Sun Jichao, Zhang Ying, Chen Zongyu, Liu Fan. 2013. Impact of anthropogenic and natural processes on the evolution of groundwater chemistry in a rapidly urbanized coastal area, South China[J]. *Science of the Total Environment*, 463–464: 209–221.
- Huang Guanxing, Zhang Ming, Liu Chunyan, Li Liangping, Chen Zongyu. 2018. Heavy metal(loid)s and organic contaminants in groundwater in the Pearl River Delta that has undergone three decades of urbanization and industrialization: Distributions, sources, and driving forces[J]. *Science of the Total Environment*, 635: 913–925.
- Jiao J J, Wang Y, Cherry J A, Wang X S, Zhi B F, Du H Y, Wen D G. 2010. Abnormally high ammonium of natural origin in a coastal aquifer– aquitard system in the Pearl River Delta, China[J]. *Environmental Science Technology*, 44 (19): 7470–7475.
- Li Jansen, Li Tingwei, Ma Haizhou, Peng Ximing. 2013. Investigation of the chemical characteristics and its geological significance of the tertiary oilfield brine in the western Qaidam basin [J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 40(6): 208–36.
- Lingle D A, Kehew A E, Krishnamurthy R V. 2017. Use of nitrogen isotopes and other geochemical tools to evaluate the source of ammonium in a confined glacial drift aquifer, Ottawa County, Michigan, USA[J]. *Applied Geochemistry*, 78: 334–342.
- Liu Xingquan, Xu Jingyu, Jiang Lihua, Huang Jianxi, Wang Limin, Liu Jia, Zou Jinqiu. 2010. Spatial variability and distribution pattern of groundwater nitrate pollution in farming regions of Shandong Province, China[J]. *Journal of Agro– Environment Science*, 29(6):1172–1179(in Chinese with English abstract).
- Lü Xiaoli, Liu Jingtao, Zhou Bing, Zhu Liang. 2020. Fe and Mn distribution of groundwater and impact of human activities in the Tacheng basin, Xinjiang[J]. *Geology in China*, 47(6): 1765– 1775 (in Chinese with English abstract).
- Miao Jinjie, Jin Jihong, Du Dong, Liu Hongwei, Bai Yaonan, Zhang Jing, Guo Xu. 2020. Valuation of groundwater environmental quality and causes of problems in the capital sub– center and key regions[J]. *Geological Survey and Research*, 43(3): 224–229, 286(in Chinese with English abstract).

- Pu Junbing, Yuan Daoxian, Jiang Yongjun, Gou Pengfei, Yin Jianjun. 2010. Hydrogeochemistry and environmental meaning of Chongqing subterranean karst streams in China [J]. *Advances in Water Science*, 21(5): 628–636 (in Chinese with English abstract).
- Scholler H. 1967. Qualitative evaluation of groundwater resource: Methods and techniques of groundwater investigation and development[J]. *Water Research*, 33:44–52.
- Sun Houyun, Mao Qigui, Wei Xiaofeng, Zhang Huiqiong, Xi Yuze. 2018. Hydrogeochemical characteristics and formation evolutionary mechanism of the groundwater system in the Hami basin[J]. *Geology in China*, 45(6):48–61 (in Chinese with English abstract).
- Xiao J, Jin Z D, Zhang F, Jin W. 2012. Major ion geochemistry of shallow groundwater in the Qinghai Lake Catchment, NE Qinghai–Tibet Plateau[J]. *Environmental Earth Sciences*, 67(5):1331–1344.
- Xu Jin, He Jiangtao, Peng Cong, Zeng Ying. 2018. Characteristics and genesis of NO₃ type water in shallow groundwater in Liujiang basin[J]. *Environmental Science*, 39 (9):4142–4149 (in Chinese with English abstract).
- Yang Jing, Xiao Tianyun, Li Haibo, Wang Quanrong. 2018. Spatial distribution and influencing factors of the NO₃-N concentration in groundwater in Jiangnan Plain[J]. *China Environmental Science*, 38 (2):710–718 (in Chinese with English abstract).
- Zhang F E, Huang G X, Hou Q X, Liu C Y, Zhang Y, Zhang Q. 2019. Groundwater quality in the Pearl River Delta after the rapid expansion of industrialization and urbanization: Distributions, main impact indicators, and driving forces[J]. *Journal of Hydrology*, 577, doi:10.1016/j.jhydrol.2019.124004.
- Zhang Ming, Huang Guanxing, Liu Chunyan, Zhang Ying, Chen Zongyu, Wang Jincui. 2020. Distributions and origins of nitrate, nitrite, and ammonium in various aquifers in an urbanized coastal area, South China[J]. *Journal of Hydrology*, 582, doi:10.1016/j.jhydrol.2019.124528
- Zhang Tao, He Jin, Li Jingjie, Cao Yueting, Gong Lei, Liu Jinwei, Bian Chao, Cai Yuemei. 2018. Major ionic features and possible controls in the groundwater in the Hamatong River basin[J]. *Environmental Science*, 39(11): 143–152 (in Chinese with English abstract).
- Zhi Bingfa. 2015. Formation and evolution of high ammonium groundwater in the Pearl River Delta plain[J]. *Safety and Environmental Engineering*, 22(4): 1–9 (in Chinese with English abstract).
- Zhu B Q, Yang X P, Rioual P, Guang X. 2011. Hydrogeochemistry of three watersheds (the Erlqis, Zhungarer and Yili) in northern Xinjiang, NW China[J]. *Applied Geochemistry*, 26(8):1535–1548.
- Zhu Danni, Zou Shengzhang, Zhou Changsong, Li Lujuan, Xie Hao. 2018. Identification of hydrochemical sensitive factors of karst groundwater in different functional urban areas[J]. *Carsologica Sinica*, 37(4): 484–492 (in Chinese with English abstract).
- Zhu Liang, Liu Jingtao, Yang Mingnan, Lü Xiaoli, Xie Fei, Wei Yutao. 2020. Changes and driving factors of groundwater environment in Lanzhou since 1998[J]. *Geology in China*, 47(6):1677–1687 (in Chinese with English abstract).
- Zuo Yuzheng, An Yanling, Wu Qixin, QU Kunjie, Fan Guanghui, Ye Zuxin, Qin Ling, Qian Juanting, Xu Chenglong. 2017. Study on the hydrochemical characteristics of Dulu River basin in Guizhou Province[J]. *China Environmental Science*, 37(7): 2684–2690 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 杜尧. 2017. 江汉平原地表水-地下水相互作用及其对铵氮迁移转化的影响[D]. 武汉: 中国地质大学.
- GB/T8538—2008. 2008. 饮用天然矿泉水检验方法[S]. 北京: 中国标准出版社.
- GB/T14848—2017. 2017. 地下水质量标准[S]. 北京: 中国标准出版社.
- 广东省统计局. 2020. 广东统计年鉴[M]. 北京: 中国统计出版社.
- 何锦, 张幼宽, 赵雨晴, 韩双宝, 刘元晴, 张涛. 2019. 鲜水河断裂带虾拉沱盆地断面地下水化学特征及控制因素[J]. *环境科学*, 40(3): 1236–1244.
- 李建森, 李廷伟, 马海州, 彭喜明. 2013. 柴达木盆地西部新近系和古近系油田卤水水化学特征及地质意义[J]. *水文地质工程地质*, 40(6): 208–36.
- 刘兴权, 许晶玉, 江丽华, 黄健熙, 王利民, 刘佳, 邹金秋. 2010. 山东省种植区地下水硝酸盐污染空间变异及分布规律研究[J]. *农业环境科学学报*, 29(6): 1172–1179.
- 吕晓立, 刘景涛, 周冰, 朱亮. 2020. 新疆塔城盆地地下水中铁锰分布特征及人类活动的影响[J]. *中国地质*, 47(6): 1765–1775.
- 苗晋杰, 靳继红, 杜东, 刘宏伟, 白耀楠, 张亮, 郭旭. 2020. 首都副中心及重点区域地下水环境质量评价与问题成因[J]. *地质调查与研究*, 43(3): 224–229, 286.
- 蒲俊兵, 袁道先, 蒋勇军, 苟鹏飞, 殷建军. 2010. 重庆岩溶地下水水文地球化学特征及环境意义[J]. *水科学进展*, 21(5): 628–636.
- 孙厚云, 毛启贵, 卫晓锋, 张会琼, 蕙玉泽. 2018. 哈密盆地地下水系统水化学特征及形成演化[J]. *中国地质*, 45(6): 48–61.
- 徐进, 何江涛, 彭聪, 曾颖. 2018. 柳江盆地浅层地下水硝酸型水特征和成因分析[J]. *环境科学*, 39(9): 4142–4149.
- 杨静, 肖天韵, 李海波, 王全荣. 2018. 江汉平原地下水中硝酸盐的分布及影响因素[J]. *中国环境科学*, 38(2): 710–718.
- 张涛, 何锦, 李敬杰, 曹月婷, 龚磊, 刘金巍, 边超, 蔡月梅. 2018. 蛤蟆通河流域地下水化学特征及控制因素[J]. *环境科学*, 39(11): 143–152.
- 支兵发. 2015. 珠江三角洲平原高铵地下水的形成演化[J]. *安全与环境工程*, 22(4):1–9.
- 朱丹尼, 邹胜章, 周长松, 李录娟, 谢浩. 2018. 不同城镇功能区岩溶地下水化学敏感因子识别[J]. *中国岩溶*, 37(4): 484–492.
- 朱亮, 刘景涛, 杨明楠, 吕晓立, 解飞, 魏玉涛. 2020. 1998年以来兰州市地下水环境变化及驱动因素[J]. *中国地质*, 47(6): 1677–1687.
- 左禹政, 安艳玲, 吴起鑫, 屈坤杰, 樊光辉, 叶祖鑫, 秦玲, 钱娟婷, 涂成龙. 2017. 贵州省都柳江流域水化学特征研究[J]. *中国环境科学*, 37(7): 2684–2690.