

doi: 10.12029/gc20230307003

刘春燕, 刘景涛, 朱亮, 张玉玺, 荆继红, 黄冠星, 周冰, 陈玺, 解飞, 李备. 2024. 高原河谷城市浅层地下水铁锰分布特征、影响因素及其对生态环境的影响——以西宁市为例[J]. 中国地质, 51(5): 1776–1790.

Liu Chunyan, Liu Jingtao, Zhu Liang, Zhang Yuxi, Jing Jihong, Huang Guanxing, Zhou Bing, Chen Xi, Xie Fei, Li Bei. 2024. Distribution characteristics, influencing factors and impacts on ecological environment of Fe and Mn in shallow groundwater of Plateau Valley–City: A case study of Xining City[J]. Geology in China, 51(5): 1776–1790(in Chinese with English abstract).

高原河谷城市浅层地下水铁锰分布特征、影响因素及其对生态环境的影响——以西宁市为例

刘春燕^{1,2}, 刘景涛^{1,2}, 朱亮^{1,2}, 张玉玺^{1,2}, 荆继红^{1,2}, 黄冠星^{1,2}, 周冰^{1,2}, 陈玺^{1,2},
解飞^{1,2}, 李备^{1,2}

(1. 福建省水循环与生态地质过程重点实验室, 福建 厦门 361000; 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)

摘要:【研究目的】高原河谷城市因受地形条件限制, 生态环境脆弱, 强烈的人为活动已对地下水产生剧烈影响。铁锰离子已成为典型高原河谷城市西宁市浅层地下水中超Ⅲ类地下水的主要贡献指标, 威胁着当地生态环境安全及居民身体健康。深入探究高原河谷城市浅层地下水中铁、锰的分布特征和影响因素, 以为该区提出地下水污染防治措施及缓解供水水质安全问题提供技术支持。【研究方法】本文以西宁市 144 组浅层地下水样品水化学组分测试结果为依据, 结合研究区地质、地貌、土地利用类型、水文地质调查资料与人类活动影响, 研究了西宁市浅层地下水中铁锰分布特征及影响因素。【研究结果】研究区浅层地下水中铁、锰超标率分别为 20.98% 和 9.79%, 对超Ⅲ类地下水的贡献率排名较 2012 年分别上升 2 名和 3 名。建设用地中浅层地下水铁锰超标率比其他土地利用类型用地分别高出 1.4 倍和 3.47 倍; 研究区浅层地下水水化学类型有 36 种, 建设用地中地下水化学类型多达 21 种, 高铁锰地下水主要富集于 $\text{HCO}_3\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$ 型水、 $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca}$ 型水中。地下水中铁锰离子的迁移和富集, 除了与上覆盖层性质、地面污染、地下水径流条件有关外, 主要受控于氧化还原环境, 与酸碱条件无明显相关。【结论】研究区地下水中铁锰含量升高主要是受原生沉积环境所致, 而局部建设用地中浅层地下水铁锰含量升高则是受原生沉积环境和人类活动共同影响所致, 因此有必要对建设用地中的地下水铁锰含量进行长期监测, 制定相应的管理措施, 防止未来研究区浅层地下水中铁锰含量进一步升高。

关键词: 地下水; 人类活动; 铁锰分布特征; 影响因素; 水文地质调查工程; 西宁市; 青海省

创新点: (1) 以浅层地下水样品水化学组分测试结果为依据, 结合地质、地貌、水文地质条件、土地利用类型与人类活动影响, 研究浅层高铁锰地下水的分布、来源与影响因素; (2) 探讨青藏高原典型河谷城市浅层高铁锰地下水对生态环境的影响, 并提出相关的管理建议。

中图分类号: P641.12; X143 文献标志码: A 文章编号: 1000-3657(2024)05-1776-15

Distribution characteristics, influencing factors and impacts on ecological environment of Fe and Mn in shallow groundwater of Plateau Valley–City: A case study of Xining City

收稿日期: 2023-03-07; 改回日期: 2023-05-15

基金项目: 中国地质调查局项目(DD20230422、DD20221752-3、DD20190311)联合资助。

作者简介: 刘春燕, 女, 1980 年生, 助理研究员, 主要从事水文地质与水环境研究; E-mail: lcy566@163.com。

通讯作者: 荆继红, 女, 1965 年生, 正高级工程师, 主要从事水文地质与水资源调查研究; E-mail: jingjihong@mail.cgs.gov.cn。

LIU Chunyan^{1,2}, LIU Jingtao^{1,2}, ZHU Liang^{1,2}, ZHANG Yuxi^{1,2}, JING Jihong^{1,2}, HUANG Guanxing^{1,2},
ZHOU Bing^{1,2}, CHEN Xi^{1,2}, XIE Fei^{1,2}, LI Bei^{1,2}

(1. Fujian Provincial Key Laboratory of Water Cycling and Eco-Geological Processes, Xiamen 361000, Fujian, China; 2. Institute of Hydrogeology and Environmental Geology, CAGS, Shijiazhuang 050061, Hebei, China)

Abstract: This paper is the result of hydrogeological survey engineering.

[Objective] Due to the limitation of terrain conditions, the ecological environment of plateau valley cities is fragile, and the strong human activities have had a severe impact on groundwater. Iron and manganese ions have become the main contribution index of super-class III groundwater in shallow groundwater in Xining, a typical plateau valley city, which seriously threatens the local ecological environment security and the health of residents. The distribution characteristics and influencing factors of iron and manganese in shallow groundwater in plateau valley cities are deeply explored in order to provide technical support for the prevention and control measures of groundwater pollution and the alleviation of water quality safety problems in this area.

[Methods] Based on the test results of hydrochemical composition of 144 groups of shallow groundwater samples in Xining city, combined with the geology, landform, land use type, hydrogeological investigation data and the influence of human activities, this paper studies the distribution characteristics and influencing factors of Fe and Mn in shallow groundwater in Xining city. **[Results]** The over-standard rates of Fe and Mn in shallow groundwater in the study area are 20.98% and 9.79%. Compared with 2012, the contribution rate of Fe and Mn ions to Class III groundwater increased by 2 and 3, respectively. The excess rate of Fe and Mn in shallow groundwater of construction land is 1.4 times and 3.47 times higher than that of other land use types, respectively. There are 36 hydrochemical types of shallow groundwater in the study area, and 21 hydrochemical types of groundwater in construction land. Groundwater with high Fe and Mn is mainly enriched in HCO₃-Ca·Mg type water and HCO₃·SO₄-Ca type water. The migration and enrichment of Fe and Mn ions in groundwater are mainly controlled by oxidation-reduction environment, and have no obvious correlation with acid-base conditions, except for the properties of overburden, ground pollution, groundwater runoff conditions. **[Conclusions]** The increase of Fe and Mn content in groundwater in the study area is mainly caused by the primary sedimentary environment, while the increase of Fe and Mn content in shallow groundwater in local construction land is caused by the primary sedimentary environment and human activities. Therefore, it is necessary to monitor the Fe and Mn content in groundwater in construction land for a long time and formulate corresponding management measures to prevent the increase of Fe and Mn content in shallow groundwater in the future.

Key words: groundwater; human activity; distribution characteristics of Fe and Mn; influence factors; hydrogeological survey engineering; Xining City; Qinghai Province

Highlights: (1) Based on the test results of hydrochemical components of shallow groundwater samples, combined with geological, geomorphic, hydrogeological conditions, land use types and human activities, the distribution, source and influencing factors of shallow high-iron and high-manganese groundwater were studied. (2) To explore the impact of high iron and manganese groundwater on ecological environment in typical valley cities of Qinghai-Tibet Plateau, and put forward relevant management suggestions.

About the first author: LIU Chunyan, female, born in 1980, assistant researcher, mainly engaged in the study of hydrogeology and water environment; E-mail: ly566@163.com.

About the corresponding author: JING Jihong, female, born in 1965, professor level senior engineer, mainly engaged in the investigation and research of hydrogeology and water resources; E-mail: jingjihong@mail.cgs.gov.cn.

Fund support: Supported by the projects of China Geological Survey (No.DD20230422, No.DD20221752-3, No.DD20190311).

1 引 言

地下水是人类重要的饮用水源,特别是在西北

干旱地区,但随着人类活动的加剧,地下水污染日益加重,已成为全球关注的问题(Retike et al., 2016; Teng et al., 2019)。铁和锰是影响地下水质量的重

要因素,人类活动产生的含铁、锰物质的排放和天然条件下沉积物中铁、锰离子的释放,是地下水中铁、锰的主要来源(张德彬等, 2018; 吕晓立等, 2020)。人为污染物,如溶解有机碳(Zhai et al., 2021a)和氨(McMahon et al., 2019),会导致地下水中铁和锰质量浓度升高。天然条件下的高铁锰原生劣质水,是地下水与周围岩土之间长期相互作用的结果,其形成受含水层的岩性与物质组成、地下水的补径排条件以及地下水的氧化还原环境等因素影响(Ma et al., 2020)。

高铁锰地下水在世界各地分布广泛,如美国(McMahon et al., 2019; Degnan et al., 2020)、欧洲国家(Dippong et al., 2019)、印度(Vega et al., 2020)和中国(Jia et al., 2014; Wu et al., 2020)。高铁锰浅层地下水会对生态环境造成威胁(李姝, 2014),危害人体健康,人体内铁元素过量积累会引起胰腺、肝脏、皮肤发生病变,增加传染病的感染概率(邹晓锦等, 2008; Carretero and Kruse, 2015); 锰元素过量会导致神经性中毒,症状类似于帕金森氏病(Singh et al., 2010; Farina et al., 2013)。美国环保局出台的《Secondary Drinking Water Standards: Guidance for Nuisance Chemicals》中铁、锰被列为二次污染物,规定其含量限值分别为 0.3 mg/L 和 0.05 mg/L; 欧盟为铁和锰提供的限值分别是 0.2 mg/L 和 0.05 mg/L; 世界卫生组织建议水中锰的阈值为 0.4 mg/L, 然而研究发现水中锰的含量超过 0.1 mg/L 会影响儿童健康,具体表现为智力障碍、肌肉无力和生殖系统成熟延迟等(Ying et al., 2017)。中国地下水质量标准中规定锰的限值为 0.1 mg/L, 因此地下水中高铁和高锰分别定义为 $Fe > 0.3 \text{ mg/L}$ 和 $Mn > 0.1 \text{ mg/L}$ 。

青藏高原作为地球的“第三极”,是典型的生态环境敏感区(Xu et al., 2009)。西宁市位于青海省东北部,是青海省政治、经济和文化的中心,是青海省粮食主产区和工业基地,是青藏高原人口最多,社会经济最发达的省会城市(刘峰等, 2015)。青海省约 50% 的人口和 35% 的经济集中在西宁市(Pan et al., 2021)。随着工业规模和城市化建设的不断扩大,地下水在促进西宁市可持续发展方面发挥着不可或缺的作用(青海省统计局和国家统计局青海调查队, 2018),然而受人为因素影响,该区地下水遭到不同程度的污染(吴艳军和陈强, 2013)。2012 年

在“西北地区主要城市地下水污染调查评价”项目中知铁锰已成为影响西宁市浅层地下水水质的重要指标,对超三类地下水的贡献率排名分别为第 5 和第 9(刘景涛等, 2016^①),而笔者在 2019—2020 年开展“湟水河流域水文地质调查”项目中发现铁锰离子已是西宁市浅层地下水中超Ⅲ类地下水的主要贡献指标,贡献率排名分别为第 3 和第 6,贡献率排名分别上升 2 名和 3 名,如此下去会威胁生态环境安全及居民的正常生活。本文选择西宁市为研究区,对其浅层地下水中铁、锰的分布特征和影响因素进行深入分析,以期为该区提出地下水污染防治措施及缓解供水水质安全问题提供技术支持。

2 研究区概况

2.1 水文地质条件

西宁市是青藏高原最大的城市(Gao et al., 2019),地理坐标 $100^{\circ}54' \sim 101^{\circ}55' \text{E}$, $36^{\circ}13' \sim 37^{\circ}25' \text{N}$, 面积 7679 km^2 , 位于青藏高原东部(图 1), 湟水河流域中游。地形复杂,西北高东南低,海拔 $2200 \sim 3000 \text{ m}$ 。研究区可分为山区(包括高山丘陵区)和河谷平原区,是一个典型的高原河谷城市。受地形地貌、地层岩性等自然因素的制约,该区地下水可划分为松散岩类孔隙水、碎屑岩类裂隙孔隙水、碳酸盐岩类裂隙岩溶水、基岩裂隙水和冻土层水 5 种类型。松散岩类孔隙水广泛分布于山前倾斜平原及河谷平原区,主要以第四系砂砾卵石层潜水为主(图 2),河谷潜水主要呈条带状分布于湟水干流及其支流的河漫滩和 I、II 级阶地的砂砾卵石层中,形成一个由补给、径流到排泄相对独立的水文地质单元,河谷潜水与河水有着密切的水力联系;碎屑岩类裂隙孔隙水主要赋存于侏罗系、白垩系、古近系、新近系碎屑岩储水构造中,含水层岩性为砂质页岩、页岩夹泥灰岩、砂岩,底部砾岩、泥灰岩,白垩系和古近系碎屑岩构成了西宁向斜承压自流水盆地;碳酸盐岩类裂隙岩溶水主要呈条带状,分布于拉鸡山北坡中、西段,含水层岩性主要为青石坡组和克素尔组白云岩、结晶灰岩;基岩裂隙水主要赋存于丘陵区新生界碎屑岩、元古界变质岩以及各期侵入岩风化裂隙和构造裂隙中,补给条件和富水性差异较大;冻土层主要分布在西宁市的西部及北部,含水

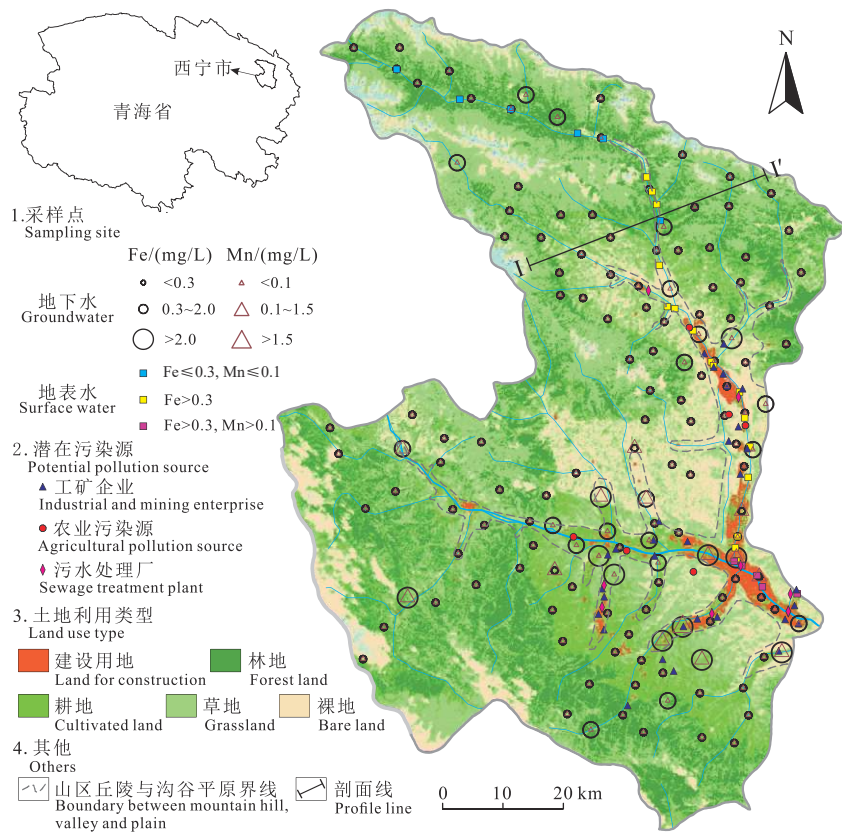


图 1 研究区潜在污染源及地下水采样点位置
Fig.1 Potential pollution sources and groundwater sampling sites in the study area

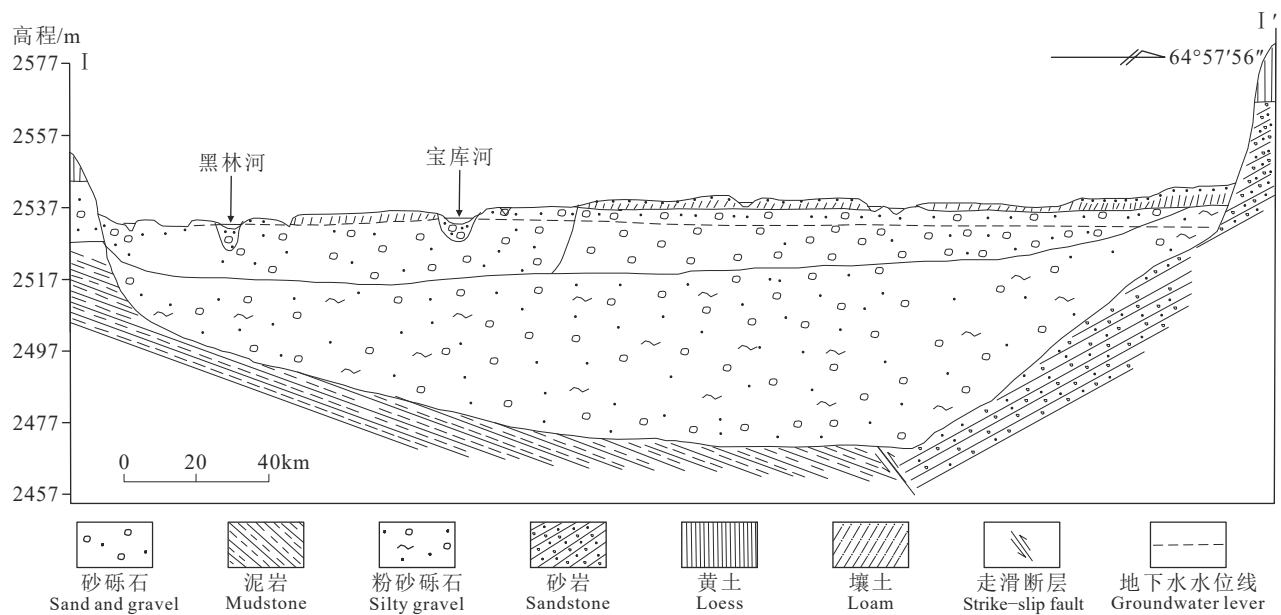


图 2 研究区 I-I' 水文地质剖面
Fig.2 Hydrogeological cross-section of transect I-I' in the study area

层厚度小于 5 m。

山区地下水接受大气降水的渗入补给,相邻地区基岩裂隙水和地表水的补给,并沿沟谷方向向下游径流,以泉的形式向沟谷泄出;河谷区潜水主要接受河水入渗和基岩山区、丘陵山区侧向补给,另外在部分地段还接受大气降水入渗补给,以及渠道水渗漏和农田灌溉水入渗补给,纵向上水力坡度一般在 5‰~10‰,地下水溢出沿河漫滩及Ⅱ级阶地前缘以泉的形式呈线状排泄,最终流入湟水河。总体径流方向为西北向东南,主要排泄方式为人为开采地下水和蒸发。研究区域具有典型的半干旱高原大陆性气候特征(主要为寒冷和干燥),年平均温度为 5.9℃,年平均蒸发量为 1708.4 mm,年平均降水量为 393.6 mm。该地区的年降水分布不均匀,约 60%集中在 7 月、8 月和 9 月(Fan and Fang, 2020)。

2.2 土地利用类型与人类活动特征

随着西部大开发和青藏铁路等重大战略的实施,西宁市经济快速增长,城市化进程发展迅速,从 2008 年的 61.02% 上升到 2018 年的 72.11%(李梦洁, 2020)。西宁市是一个典型的河谷型城市,河谷平原植被覆盖率低,主要归因于城市建设的快速扩张(Olmos-Trujillo et al., 2020)。根据前人研究,西宁市土地利用类型主要为农业用地(占 71%,其中林地和草地占农业用地的 72.79%)和城乡建设用地(占 26%)(Li et al., 2021),3% 为裸地。土地资源紧缺,但存在粗放利用现象,导致人地矛盾突出。《青海省土地利用总体规划》(2006—2020 年)明确提出,“保持农用地和建设用地规模适度扩大,在不影响生态环境的前提下,适度开发未利用地”(规划科技处国土规划研究院, 2010)。城市化地区的特点是人口稠密,企业众多,南有工业园区,北有铝业,西有钢铁厂等工业厂区,生活污水和工业废水大量排出。西宁市人口空间分布呈明显郊区化趋势(马晓帆等, 2019),城市周边郊区分布大量工厂,与主城区相比,郊区缺乏完善的排水系统,调查发现当地自行挖井排放污水现象普遍存在。

3 样品与方法

3.1 样品的采集与处理

2019 年 6 月至 2020 年 7 月共采集地表水样品 27 组,浅层地下水样品 144 组(图 1)其中,建设

用地和耕地分别采集了 30 组和 39 组浅层地下水样品,林地和草地分别采集了 26 组和 35 组浅层地下水样品,裸地采集了 14 组浅层地下水样品。采样密度为每平方公里 16~20 组,采样井井深 4~56 m,主要是用于饮用和农业灌溉,水位埋深在 3~45 m,采样深度在水位以下 1 m 左右。采集样品前先清井 5 min,样品储存在 2.5 L 高密度聚乙烯瓶中,低温保存并送中国地质科学院地下水矿泉水与环境监测中心的实验室进行了分析。检测标准参照《饮用天然矿泉水检验方法》(GB/T 8538—2016),水温、pH 值、Eh、DO 均为现场测试得到。采样点位置及研究区潜在污染源见图 1。

3.2 数据分析

数据分析采用常规统计学和地统计方法。运用舒卡列夫分类法分析水化学类型,利用 MapGIS67 软件绘制铁、锰含量分布图,利用 Origin9.0 绘制箱型图,对研究区浅层地下水中铁锰的分布特征进行研究,探讨地下水铁锰迁移与富集成因。

4 结果

4.1 地下水铁锰的空间分布特征

结合研究区已获得的 144 组地下水样品理化指标数据情况,选择总硬度(TH)、TDS、 Na^+ 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 NH_4^+ 、Fe、Mn、Cu、Zn、As、Hg、 Cr^{6+} 、 F^- 、 COD_{Mn} 、Al、Se、I⁻、Cd、Pb、B、Ni 共 24 项无机指标对研究区地下水进行水质评价,并计算各指标中超Ⅲ类水指标的贡献率(某一指标超过Ⅲ类水标准限值的样品个数与综合评价超过Ⅲ类水的样品个数的比值),分析超标水样的主要贡献指标(图 3)。评价标准依据《地下水质量标准》(GB/T14848—2017)和《地表水环境质量标准》(GB3838—2002),评价方法为推荐的单指标最大类别法。对水环境中铁锰质量浓度进行描述性数据统计,结果见表 1。

由表 1 可知,西宁市浅层地下水中铁质量浓度介于未检出至 100.8 mg/L 之间,平均值为 1.52 mg/L,超标样品达 30 组,超标率为 20.83%,最大值超标准限值 50.40 倍;锰质量浓度介于未检出至 4.21 mg/L 之间,平均值为 0.08 mg/L,超标样品 14 组,超标率为 9.72%,最大值超标准限值 2.81 倍。地表水铁超标率达 77.78%,锰超标率为

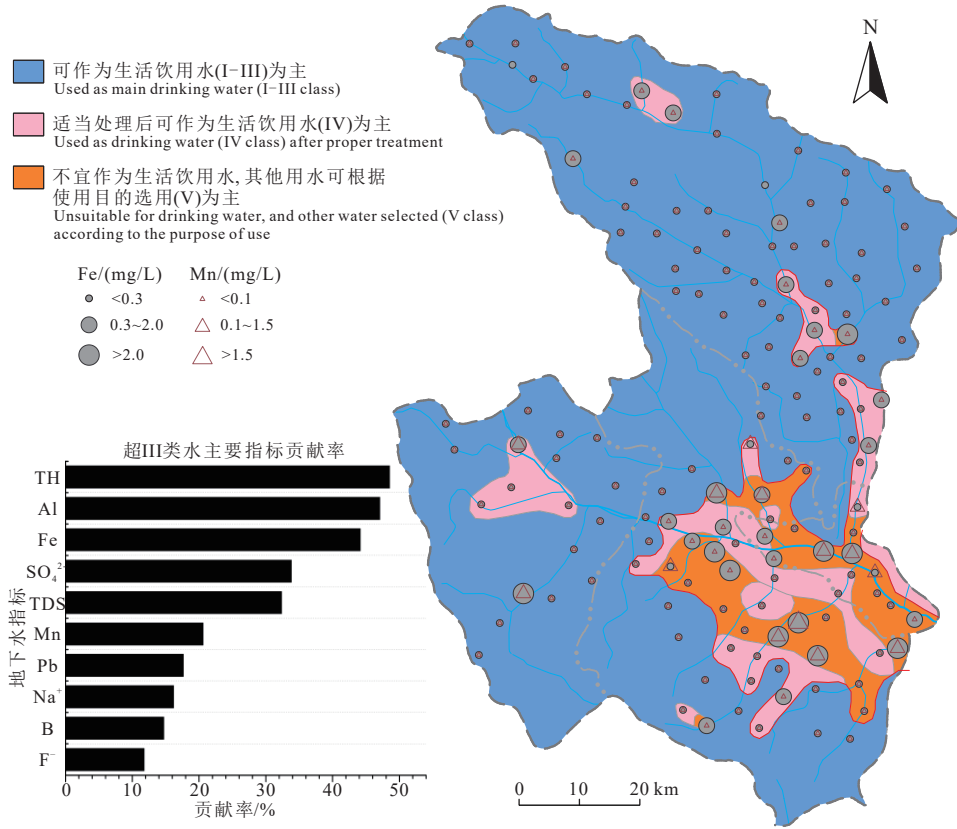


图 3 研究区水质状况及铁锰分布特征
Fig.3 Groundwater quality and distribution characteristics of Fe and Mn in the study area

表 1 铁锰质量浓度描述性统计

Table 1 Statistics of iron and manganese concentration data

水点类型	采样地点	指标	ρB/(mg/L)				变异系数/%	超标率/%	
			最大值	最小值	平均值	中位值			
地下水	建设用地(n=30)	Fe	100.8	<0.01	6	0.16	319.01	33.33	
		Mn	4.21	<0.005	0.31	0.01	257.22	26.67	
	耕地(n=39)	Fe	4.51	<0.01	0.41	0.07	232.2	20.51	
		Mn	0.16	<0.005	0.02	<0.005	186.86	5.13	
	林地(n=26)	Fe	2.77	<0.01	0.27	0.12	200.66	23.08	
		Mn	0.27	<0.005	0.02	0.01	230.71	7.69	
	草地(n=35)	Fe	0.85	<0.01	0.08	0.02	205.91	8.57	
		Mn	0.13	<0.005	0.01	<0.005	294.55	2.86	
	裸地(n=14)	Fe	0.5	<0.01	0.07	0.01	210.43	21.43	
		Mn	0.02	<0.005	0	<0.005	104.26	7.14	
	整区(n=144)	Fe	100.8	<0.01	1.52	0.051	609.17	20.83	
		Mn	4.21	<0.005	0.08	<0.005	486.93	9.72	
	地表水	北川河、湟水河	Fe	2.04	0.04	0.76	0.68	72.64	77.78
			Mn	0.22	0.00	0.06	0.04	94.05	18.52

注: 计算统计时Fe未检出数据用0.7倍检出限替代, Mn未检出数据用0.5倍检出限替代(张英等, 2011)。

18.52%, 地下水铁锰超标率远低于地表水铁锰超标率。地下水中铁锰含量的变异系数较大, 分别为 609.17% 和 486.93%, 具有空间离散度高、波动性大的特征, 表明受人类活动影响较大(Zhang et al., 2012)。土地利用类型可以直接反映人类活动对地

下水化学组分的影响(刘春燕等, 2023a)。建设用地中高铁锰地下水分别为 33.33% 和 26.67%, 而耕地、草地、林地和裸地中的高铁锰地下水不高于 23.08% 和 7.69%。地下水中 Fe 和 Mn 同时升高, 而 Fe 的浓度比 Mn 高数倍, 表明了它们的共释放过

程和沉积物中含量的变化(Jia et al., 2018)。西宁市浅层地下水以 I~III 类水为主(图 3), 水质整体较好, IV~V 类地下水与高铁锰地下水的空间分布特征基本一致, 主要分布在河谷平原区, 沿河流呈条带状或斑块状分布。研究区综合评价超过 III 类水的样品个数为 68 组, 铁锰离子对超 III 类水指标的贡献率分别为 44.12% 和 20.59%。

4.2 高铁锰地下水化学特征

研究区浅层地下水 pH 介于 6.4~8.8, 平均值为 7.72, 为弱碱性水。Eh 介于 -180.9~346 mV, 平均值为 176.58 mV, DO 介于 0.20~14.50 mg/L, 平均值为 5.67 mg/L, 说明研究区地下水样品点多处于氧化环境, 少数样品点处于还原环境。从 Piper 三线图(图 4)上可以看出, 地下水阴离子以 HCO_3^- 为主, 阳离子以 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等碱土金属为主; 地表水绝大部分阴离子以 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 为主, 阴离子以 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 为主导, 研究区内沟谷平原区地下水与地表水水化学类型较为一致, 指示地表水与地下水之间存在一定的补给关系。研究区地下水化学类型有 36 种, 主要以 $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ 、 $\text{HCO}_3\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$ 、 $\text{HCO}_3\cdot\text{SO}_4\text{-Ca}$ 为主, 分别占总样品的 44.4%、14.6%、9.0%, 其中受人类活动影响强烈的建设用地中地下水化学类型多达 21 种, 耕地中地下水化学类型 17 种, 其他类型用地中地下水化学类型不超过 6 种(刘春燕等,

2023b)。由 Piper 三线图(图 4)可知, 高铁地下水主要富集于 $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ 型水(20.00%)、 $\text{HCO}_3\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$ 型水(16.67%)、 $\text{HCO}_3\cdot\text{SO}_4\text{-Ca}$ 型水(10.00%)中; 高锰地下水主要富集于 $\text{HCO}_3\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$ 型水(21.43%)、 $\text{HCO}_3\cdot\text{SO}_4\text{-Ca}$ 型水(21.43%)中; 高铁锰地下水主要富集于 $\text{HCO}_3\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$ 型水(30.00%)、 $\text{HCO}_3\cdot\text{SO}_4\text{-Ca}$ 型水(20.00%)中, 主要分布在沟谷平原松散岩类孔隙水中。沟谷平原沉积物中含有大量的有机物质, 地下水中高含量的 HCO_3^- 与沉积物中有机物质的生物降解作用有关, 该作用也会导致碳酸盐岩的溶解, 从而进一步增加 HCO_3^- 的含量(何军等, 2016)。

5 讨 论

5.1 地下水中铁、锰的来源及控制因素

5.1.1 上覆盖层性质

上覆盖层中有机质和铁锰含量的多少会影响附近地下水中铁锰离子的迁移与富集。青海省铁矿资源丰富, 分布广泛, 主要形成于元古宙、寒武纪—奥陶纪和三叠纪。西宁市位于祁连山褶皱带中生代断陷盆地之中, 盆地的古老基底形成于前震旦纪的剧烈造山运动和加里东运动, 中生代受印支运动影响, 拗陷地带接受了碎屑沉积, 盆地沉积了厚层的红色岩系(郭岐山, 2011)。据陈毓川等(2007)对青海省铁矿床类型的划分标准, 西宁市处

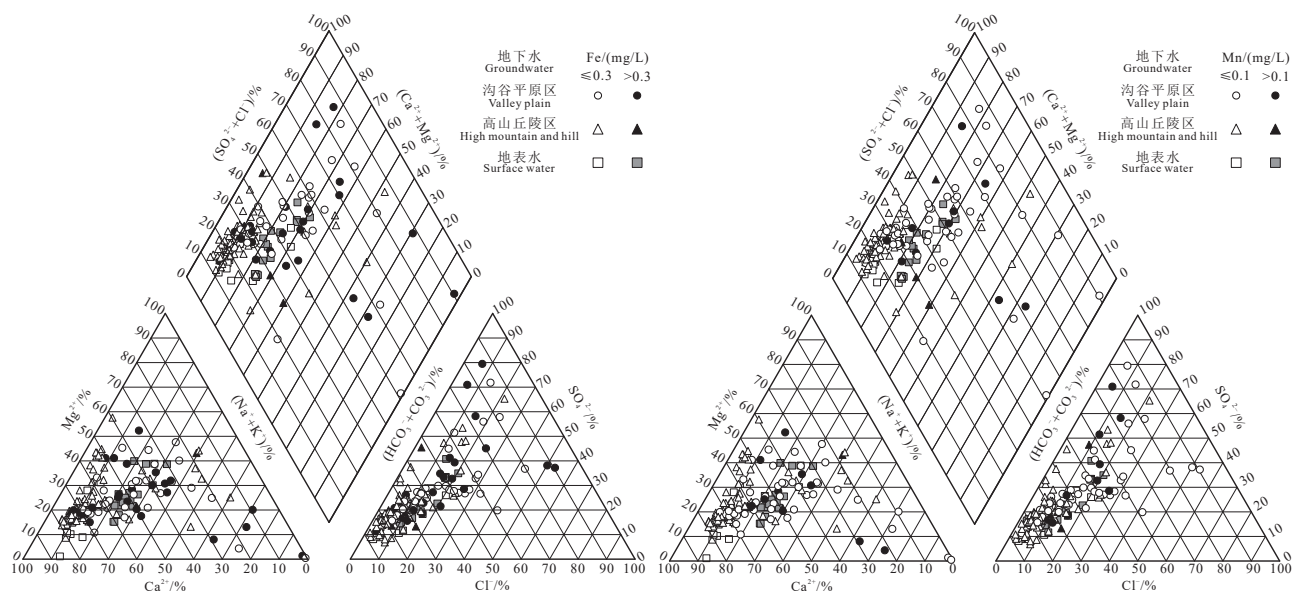


图 4 西宁市地下水 Piper 三线图
Fig.4 Piper plots of groundwater in Xining City

于中祁连陆块沉积变质型铁矿床内,部分铁矿床共生有锰矿,含矿岩性主要为石英岩、石英片岩、千枚岩、变质砂岩。因强烈构造运动的影响,古近纪—新近纪以前,可能产生沿湟水河谷及南北两川的基底断裂(张爱奎等,2019)。雨水和第四系含水层内地下水对富含铁锰的基岩长期侵蚀,使区域中铁、锰元素主要以 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 形式存在并进入地下水中,随地下水径流被带至低洼地带富集。沟谷平原区上覆盖层性质与其山地丘陵区相差很大,平原区和地势低洼处上覆盖层往往广泛分布着黏土或亚黏土,含有丰富的有机质。丰富的有机质使地下水处于相对还原环境,还原地层中的磁铁矿、赤铁矿等富铁矿物和富锰矿物,将难溶的高价态铁锰还原为易溶的低价态离子溶出。同时,有机质还可以通过络合、螯合等作用,提高重金属离子的溶解度,进一步加剧了地层中铁锰的溶出。铁锰离子主要

来自于上覆盖层中含铁锰的化合物,但上覆盖层中含有的丰富有机质是铁锰释放进入地下水的激发因素。

5.1.2 地面污染

地面污染是促进地层沉积物中铁、锰化合物溶解的一个诱发因素(朱亮等,2014)。研究区地下水中高铁、高锰主要受原生沉积环境所控,而研究区中铁锰重污染点则由天然沉积环境和污染输入共同影响所致。自 2000 年西部大开发战略实施后,西宁市重工业企业快速发展,人口迅速增长(图 5),2012 年在开展“西北主要城市地下水污染调查研究”项目时发现,影响地下水水质的主要指标依次为硫酸盐、溶解性总固体、总硬度、钠、铁、氯化物、氟化物、硝酸盐和锰,铁锰的贡献率排名分别为第 5 和第 9。2012 年后,重工业依然快速发展,到 2016 年出现转折,但总人口数量、污水年排放量

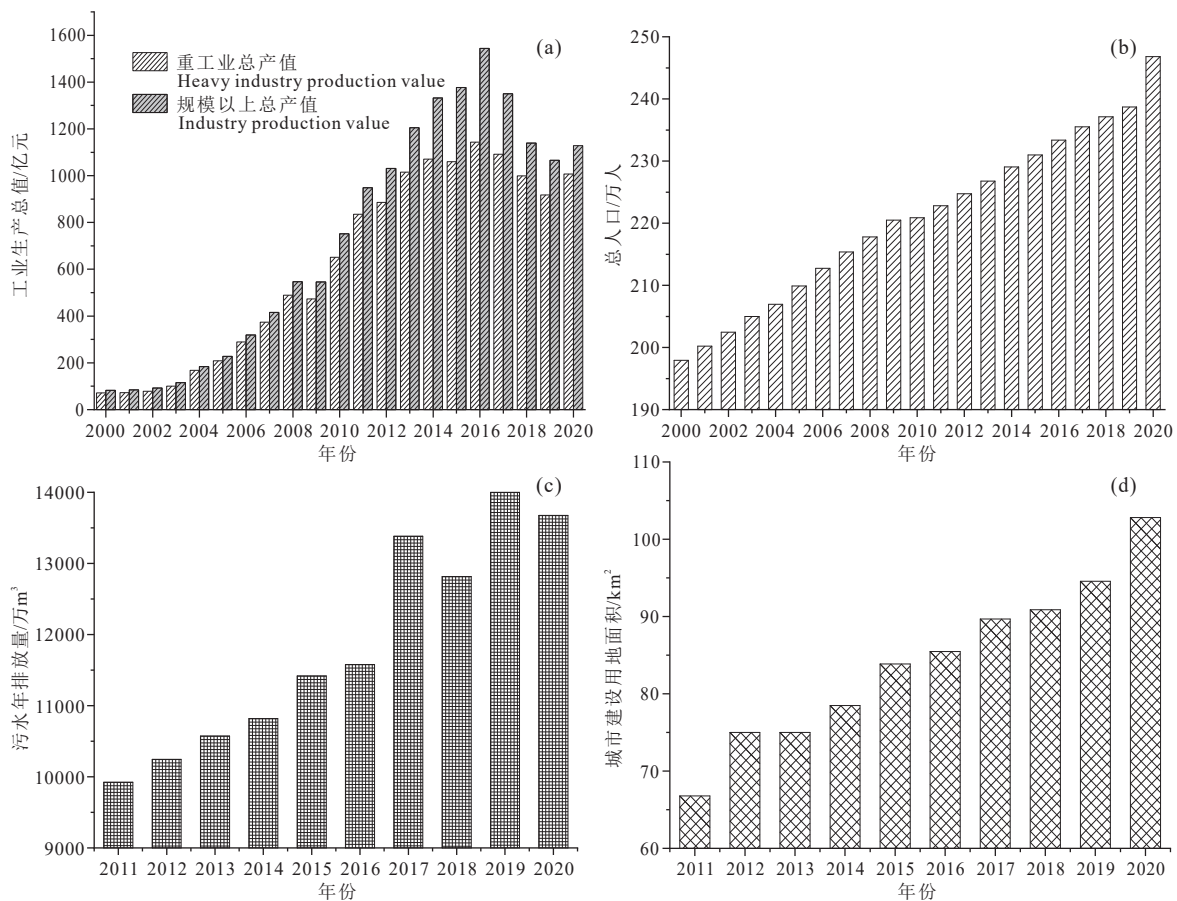


图 5 研究区工业生产总产值(a)、总人口(b)、污水排放量(c)及城市建设用地面积(d)年统计图

Fig.5 Annual statistics of total industrial product (a), total population (b), sewage discharge (c) and urban construction land area (d) in the study area

持续增加,城市建设用地面积逐年扩大(图 5),2019—2020 年再次对该研究区开展调查时发现,铁锰对超Ⅲ类地下水的贡献率排名分别已上升至第 3 和第 6,贡献率排名分别上升了 2 名和 3 名。

根据调查资料知,西宁市重工业主要以炼钢、有色金属冶炼等生产加工为主,锰是作为炼铁和炼钢过程中主要脱氧剂和脱硫剂,许多中、小企业的废水处理能力极差,其大量工业废水未经处理就直接排入附近的地表水体;另一方面,建设用地面积增长迅速,与之配套的排水系统跟不上城市化的速度,在城市周边缺乏完善的排水系统,造成生活污水未经处理就直接排放。高铁、高锰地下水样大部分集中在湟水河、北川河以及南川河沿岸(图 3)。这些地区正是工业企业及工业园区密布的工业发达区,在附近河流采集的地表水样品中铁超标达 77.78%,锰超标 18.52%,远远高于地下水铁锰超标率(表 1),这表明西宁市受工业废水和生活污水不合理排放影响导致地表水铁锰污染比较严重。包气带为砂卵砾石层,防污性能较差,地表水体及污染物的垂向渗透能力较强,污染物极易扩散到浅层地下含水层。地面污染是西宁市部分地下水铁锰含量升高的影响因素之一,并在局部地区起主导作用。

5.1.3 地下水径流条件

地下水的径流条件是影响地下水铁、锰元素迁移、富集的重要因素之一。研究区第四系孔隙水主要受地形地貌控制,形成局部地下水流动系统。因此,地势较高的区域是地下水补给区,径流条件良好,当降水和地表水补给地下水时,向地下水提供氧气,使地下水环境进入部分氧化状态,并导致铁锰以氧化物的形式存在,且较短的停留时间会导致地下水中溶解的铁和锰迁移,而不会累积。地势较低的含水层逐渐变为还原性环境,地下水停留时间较长,这有利于铁和锰氧化物的还原溶解(Adeyeye et al., 2020)。此外,沉积物中含有丰富的活性有机碳,可促使含水层继续维持还原性环境(Jia et al., 2018; Koit et al., 2020)。因此,在靠近河流的地区,地下水中的铁和锰含量较高。西宁市沟谷平原区的地下水径流条件明显差于丘陵区,相应地,沟谷平原区的地下水铁锰含量明显高于丘陵区(图 6)。在河套盆地(Jia et al., 2014)等地区的研究中也得到

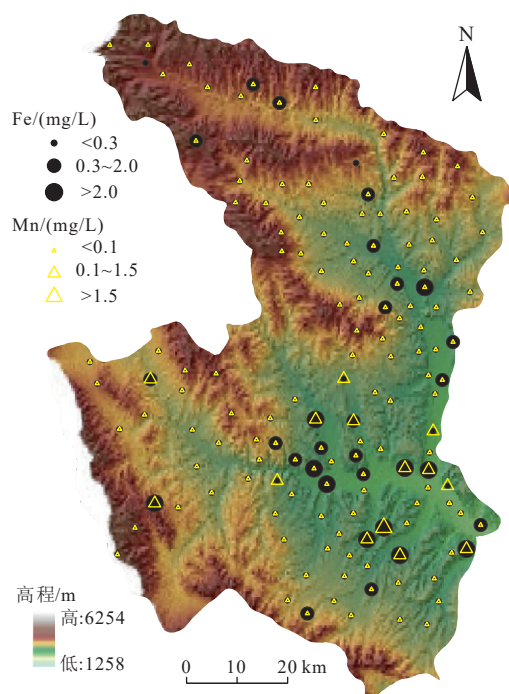


图 6 不同高程条件下地下水铁锰质量浓度分布
Fig.6 Distribution of Fe and Mn mass concentration in groundwater under different elevation conditions

相同结论。

5.1.4 氧化还原环境

通常,地下水中的铁和锰含量受氧化还原条件和 pH 值的控制,低 pH 值条件下,铁和锰的溶解度较高(Zhai et al., 2021b)。研究区地下水样品中的 pH 值为 6.4~8.8,平均值为 7.72,地下水环境呈中性或弱碱性。在 $\text{pH}<7$ 的 7 个样品中,不存在高铁锰样品,这表明西宁市地下水中铁和锰含量与 pH 值无明显相关性,松嫩平原也发现了这种情况(Zhai et al., 2021b)。西宁市地下水中铁锰与 Eh 呈负相关,与 DO 呈负相关(图 7),表明西宁市地下水铁锰含量主要受还原环境的影响。

在沟谷平原区地下水中铁锰含量明显高于丘陵区地下水中铁锰含量(图 6)。这不仅与平原区地面污染严重,人类活动影响大于丘陵区有关,还与其所处的氧化还原环境密切相关。河谷平原区通常具有双层结构,上部有一层 2~4 m 深的黏性土,这使得下部砾石含水层呈现出更封闭的还原环境。此外,由于地下水位埋深较浅,地层沉积物长期浸泡在地下水中,平原区低洼带的还原环境能促使土层中的有机质在厌氧环境下,产生大量的 H_2S

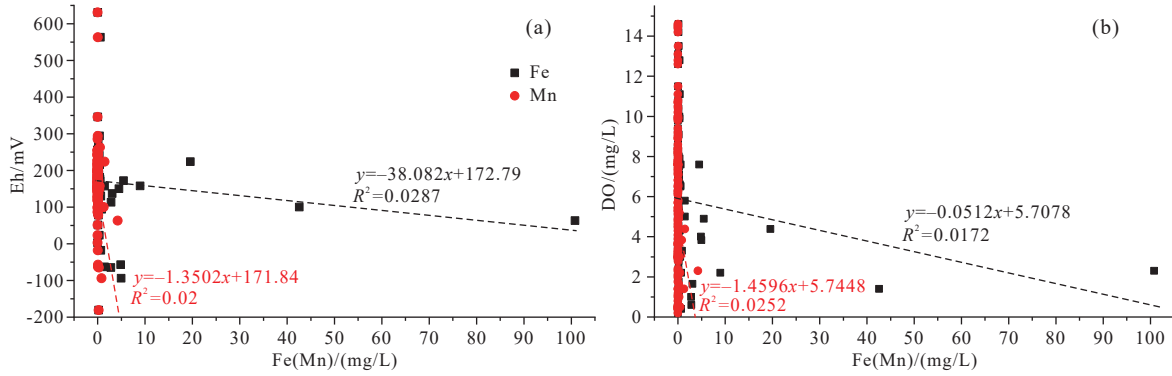
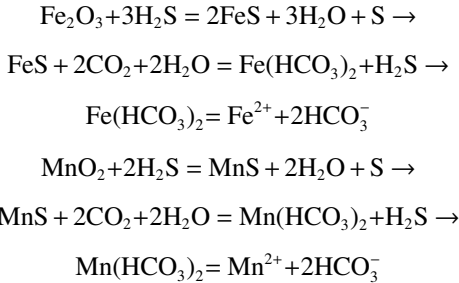


图 7 西宁市浅层地下水中铁锰含量与 Eh(a)和 DO(b)的相互关系
Fig.7 Relationship between Fe and Mn content and Eh (a), DO (b) in shallow groundwater of Xining City

和 CO_2 , 促使土层中的 Fe^{3+} 、 Mn^{4+} 被还原为 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} , 而溶入地下水 (Hou et al., 2020; Huang et al., 2022), 各自反应过程如下:



本次水样的测试结果也显示西宁市地下水铁锰含量与其 HCO_3^- 含量呈明显的非线性正相关关系 (图 8)。前人在研究珠江三角洲地区地下水铁的富集成因时也得到了类似的结论 (黄冠星等, 2008; 梁国玲等, 2009)。

铁锰与 NH_4^+ 、 COD_{Mn} 、 NO_3^- 等水化学指标间的

相关性再次说明铁锰含量受地下水氧化还原环境控制。

(1) NH_4^+ : 不同 NH_4^+ 含量的地下水样品中的铁和锰含量明显不同 (图 9)。当 NH_4^+ 含量较高时, 地下水中的铁和锰含量也较高。对于 NH_4^+ 含量 $> 0.5 \text{ mg/L}$ 的地下水样本, 超过 83% 的地下水样本铁和锰含量较高。自然生成的 NH_4^+ 主要与还原环境有关, 有机碳在还原环境中占主导地位, 天然有机碳通常含有含氮化合物, 分解会形成还原环境, 并产生 NH_4^+ 。因此, NH_4^+ 是有机碳降解强度的良好指标 (Du et al., 2020)。已有研究发现, 人类活动造成的 NH_4^+ 污染, 如污水、农业和工业废物的排放, 会导致地下水中的铁和锰含量增加 (Zhai et al., 2019; 吕晓立等, 2020)。

(2) COD_{Mn} : 地下水中的铁和锰含量随着 COD_{Mn} 的增加呈明显增加趋势 (图 9)。在 $\text{COD}_{\text{Mn}} >$

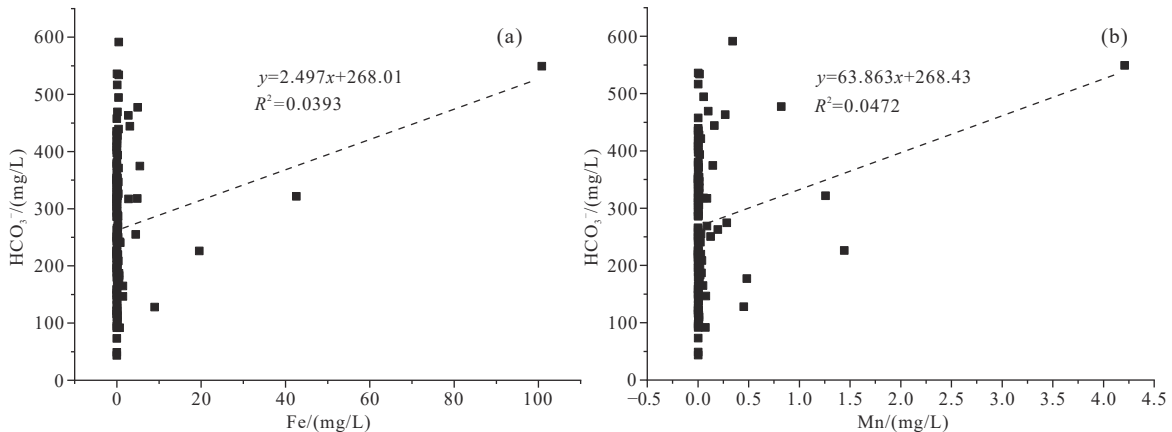


图 8 西宁市浅层地下水中 Fe(a)、Mn(b)含量分别与 HCO_3^- 的相互关系
Fig.8 Relationship between Fe (a), Mn (b) content and HCO_3^- in shallow groundwater of Xining City

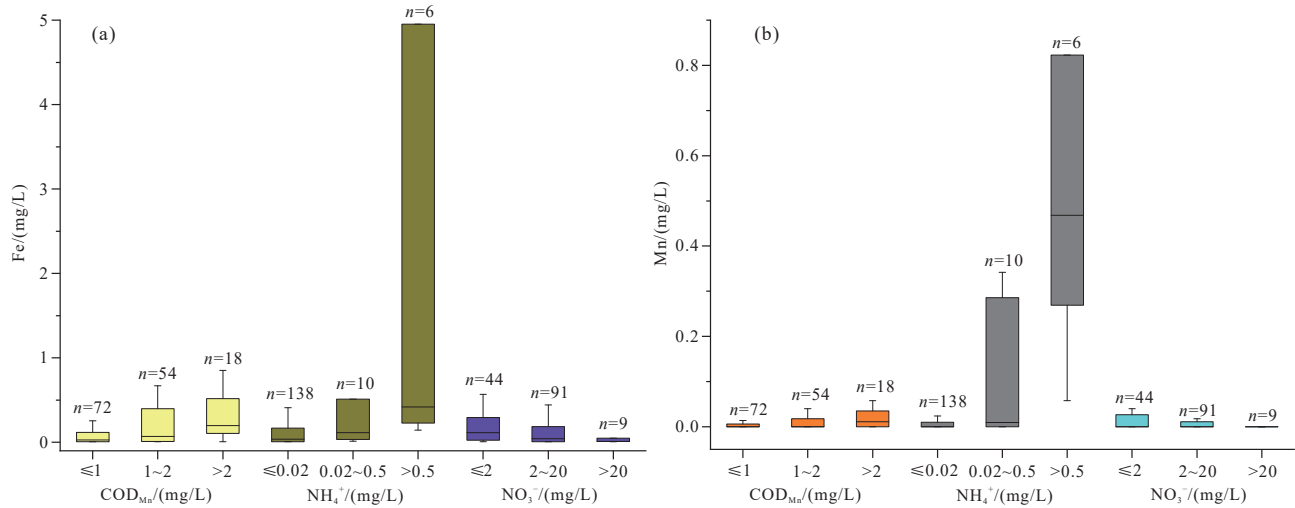


图9 研究区地下水不同水化学特征中铁(a)和锰(b)的分布
Fig.9 Distribution of Fe (a) and Mn (b) in different hydrochemical characteristics of groundwater in the study area

2 mg/L 的 18 个地下水样本中,发现高铁超过 61%,高锰超过 55%。COD_{Mn} 是水中有机质含量的重要指标, COD_{Mn} 越大,有机污染越严重。有研究者发现,有机物可促进含水层中铁和锰的释放 (McMahon et al., 2019)。微生物介导的铁锰氧化物的还原溶解是提高地下水中铁锰含量增高的重要机制。外源性有机碳补充可以刺激本地微生物的快速反应,并将铁和锰转移到地下水中 (Neidhardt et al., 2014)。

(3)NO₃⁻: 地下水样品中的 NO₃⁻-N 含量与 Fe 和 Mn 含量之间存在负相关 (图 9)。在 NO₃⁻-N 含量 >20 mg/L 的地下水样本中,只有 22.2% 高铁样品,未发现高锰样品。根据氧化还原顺序 (Postma et al., 2007), NO₃⁻ 还原发生在铁和锰氧化物还原之前。含有高 NO₃⁻ 含量的地下水通常会保持足够的氧化性,抑制铁和锰氧化物的还原溶解 (Wang et al., 2019)。研究区域的农业活动导致大量 NO₃⁻ 进入地下水 (张艳娇, 2019)。在相对还原的环境中, NO₃⁻ 可以作为强氧化剂。在微生物的作用下,在反硝化过程中, Fe(II) 和 Mn(II) 可以作为电子供体,分别产生 Fe(III) 和 Mn(IV),从而降低地下水中的 Fe 和 Mn 含量 (Zhang et al., 2021)。

综上所述,西宁市浅层地下水中铁锰来源主要是由原生沉积环境所致,而局部建设用地中浅层地下水铁锰质量浓度升高则是受原生沉积环境和人类活动共同影响所致,地下水中铁锰离子的迁移和

富集,主要受控于氧化还原环境,其次是地下水径流条件,与酸碱条件无明显相关。

5.2 对生态环境的影响

高原河谷城市受特殊地形,地貌特征影响,生态环境脆弱,随着西部大开发的深入,城市化发展步伐日益加快,人为活动对生态系统影响剧烈。西宁市河流水质较差,浅层地下水是西宁市的主要供水水源 (占 73%),其中城市居民用水占 27%,工业用水占 16% 和农牧业用水占 57% (Li et al., 2021)。地下水作为生态系统的子系统,响应敏感,重金属离子在地下水具有不可降解的特点,容易在动物体内富集且持续时间长,危害生态环境 (李姝, 2014)。

在农业生产中,高铁锰含量的地下水用于灌溉,会对农作物产生毒害作用:高含量的铁对农作物根的伸长有抑制作用;高含量的锰不但会抑制农作物根系对必需元素的吸收,还会引起氧化性胁迫造成氧化损伤,导致碳氮同化代谢相关酶和蛋白质含量降低,从而影响植物生长发育,降低农作物产量 (费杨等, 2017)。

在畜牧业中,牛羊等长期饮用含高铁锰地下水,食用经高铁锰地下水灌溉的饲草,体内铁锰过量会引起慢性铁锰中毒,造成免疫系统损伤,临床上表现为食欲不振、生长发育缓慢及体质量减轻 (王辉和张磊, 2011; 杨文平和高建广, 2013)。在水产养殖业,过量的铁会妨碍鱼的呼吸,甚至引起窒

息死亡,根本原因在于重金属铁离子会在鱼鳃上沉积一层棕色薄膜。高浓度的铁锰也会明显影响鱼的正常生长。

在生活中,长期饮用高铁锰地下水会导致慢性中毒,损害人体健康。铁元素摄入过多会导致在体内大量积累,会引起铁中毒现象,具体表现为导致胰腺、肝脏和皮肤的损坏,糖尿病、肝病和各种皮肤疾病甚至心脏病的发生(Czernel et al., 2016);锰元素摄入过量时,容易引发佝偻病、中枢神经系统和呼吸系统方面的疾病(杨航, 2014)。

在工业生产中,水中高铁锰含量给工业生产带来许多危害(梁和国, 2014)。比如以含高铁锰水作为洗涤用水用于造纸、印染和纺织等行业,会影响产品的色泽;在循环冷却用水中,铁和锰的沉积物不仅会加速金属材质的腐蚀并阻塞管道,还会附着在热交换器内,影响传热效率;在承压设备结褐色坚固的铁垢,致使其发生变形,发生爆管事端;在给水管网供水中,水中的铁锰会在管道系统中滋生大量铁细菌和锰氧化菌,堵塞管道,严重影响管网疏水能力。

当水环境中的重金属的浓度超过环境自身能够消纳的范围时,就会危害植物、动物以及人类的生存。因此,建议对地下水中铁锰含量进行长期监测,饮用前对地下水进行处理,或选择适当的含水层建造集中式饮用水源地;在水源地保护区范围内实施生态保护工程;禁止在水源地保护区内新建工业企业,对有排放“三废”的已建工业企业要限期达标或尽快搬迁,防止可能由人类活动引起的外源性还原性物质输入(COD_{Mn} 、 NH_4^+)造成地下水中铁锰含量进一步升高,减少工业和生活污水的排放。

6 结 论

(1) 西宁市高铁锰地下水分别为 20.83% 和 9.72%, 成为超Ⅲ类地下水的主要贡献指标, 对比 2012 年调查数据, 贡献率排名分别上升了 2 名和 3 名; 不同土地利用类型中地下水的铁锰含量差异较大, 建设用地中地下水铁锰超标率最高, 分别为 33.33% 和 26.67%, 其次是林地、裸地、耕地、草地; 高铁锰地下水主要富集于 $\text{HCO}_3\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$ 型水 (30.00%)、 $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca}$ 型水 (20.00%) 中, 主要分布在河谷平原区 (建设用地主要分布区), 沿河流呈

条带状或斑块状分布。

(2) 研究区高铁锰地下水主要受原生环境所控, 河谷平原的建设用地中高铁锰地下水则由天然沉积环境和污染输入共同影响所致, 工业废水、生活污水的不合理排放等人为污染是影响西宁市局部地区地下水铁、锰分布的重要因素。地下水中铁锰离子的迁移和富集, 除了与上覆盖层性质、地面污染、地下水径流条件有关外, 主要受控于氧化还原环境, 与酸碱条件无明显相关。

(3) 高原河谷城市生态环境脆弱, 高铁锰地下水会危害植物、动物的生存、人类的健康及工业生产, 对生态环境造成一定影响。为保护好地下水环境, 针对建设用地中开发利用地下水提出了几点建议, 如对地下水中铁锰含量进行长期监测; 在水源地保护区范围内实施生态保护工程等。

注释

①刘景涛, 陈玺, 张媛静. 2016. 西北地区主要城市地下水污染调查与评价 (西宁市)[R]. 石家庄: 中国地质科学院水文地质环境地质研究所.

References

- Adeyeye O, Xiao C L, Zhang Z H, Liang X J. 2020. State, source and triggering mechanism of iron and manganese pollution in groundwater of Changchun, Northeastern China[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 192(10): 1–15.
- Chen Yuchuan, Liu Dequan, Tang Yanling, Wang Denghong, Zhou Ruhong, Wang Jinliang, Li Huaqin, Wang Xiaodi. 2007. Study on the Large Mineral Concentration Area of Strategic Solid Minerals in Xinjiang, China[M]. Beijing: Geological Publishing House (in Chinese).
- Carretero S, Kruse E. 2015. Iron and manganese content in groundwater on the northeastern coast of the Buenos Aires Province, Argentina[J]. *Environmental Earth Sciences*, 73(5): 1983–1995.
- Czernel G, Typek R, Klimek K, Czurylo A, Dawidowicz A L, Gagoš M. 2016. Catalytic effect of free iron ions and heme-iron on chromophore oxidation of a polyene antibiotic amphotericin B[J]. *Journal of Molecular Structure*, 1111: 69–75.
- Dippong T, Mihali C, Hoaghia M, Cical E, Cosma A. 2019. Chemical modeling of groundwater quality in the aquifer of Seini town–Somes, Plain, Northwestern Romania[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 168: 88–101.
- Degnan J R, Lindsey B D, Levitt J P, Szabo Z. 2020. The relation of geogenic contaminants to groundwater age, aquifer hydrologic

- position, water type, and redox conditions in Atlantic and Gulf Coastal Plain aquifers, eastern and south-central USA[J]. *Science of the Total Environment*, 723: 137835.
- Du Y, Deng Y M, Ma T, Xu Y, Tao Y Q, Huang Y W, Liu R, Wang Y X. 2020. Enrichment of geogenic ammonium in Quaternary alluvial-lacustrine aquifer systems: Evidence from carbon isotopes and DOM characteristics[J]. *Environmental Science and Technology*, 54(10): 6104–6114.
- Fan Y P, Fang C L. 2020. Evolution process analysis of urban metabolic patterns and sustainability assessment in western China, a case study of Xining city[J]. *Ecological Indicators* 109: 105784.
- Farina M, Avila D S, Rocha J, Aschner M. 2013. Metals, oxidative stress and neurodegeneration: A focus on iron, manganese and mercury[J]. *Neurochemistry International*, 62(5): 575–594.
- Fei Yang, Yan Xiulan, Liao Xiaoyong, Li Yonghua, Lin Longyong, Shan Tianyu. 2017. Stabilization effects and ecological impacts on As and heavy metal co-contaminated soils stabilized by Fe Mn binary oxides[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 36(1): 57–65 (in Chinese with English abstract).
- Gao Z Y, Zhang H F, Yang X N, Song Z Y. 2019. Assessing the impacts of ecological-living-productive land changes on eco-environmental quality in Xining city on Qinghai-Tibet Plateau, China[J]. *Sciences in Cold and Arid Regions*, 11(3): 194–207.
- Guo Qishan. 2011. Engineering geology of Xining city area[J]. *Journal of Qinghai University (Nature Science)*, 29(1): 73–77 (in Chinese with English abstract).
- He Jun, Peng Ke, Zeng Ming. 2016. Environmental characteristics of high Fe and Mn groundwater in shallow aquifers at northeastern Jiangnan Plain[J]. *Geology and Mineral Resources of South China*, 32(3): 258–264 (in Chinese with English abstract).
- Hou Q X, Zhang Q, Huang G X, Liu C Y, Zhang Y. 2020. Elevated manganese concentrations in shallow groundwater of various aquifers in a rapidly urbanized delta, south China[J]. *Science of the Total Environment*, 701: 134777.
- Huang Guanxing, Sun Jichao, Jing Jihong, Wang Shan, Du Haiyan, Liu Jingtao, Chen Xi, Zhang Yuxi, Di Xiaobin, Zhi Bingfa. 2008. Distribution and origin of iron in groundwater of the Zhujiang delta[J]. *Geology in China*, 35(3): 531–537 (in Chinese with English abstract).
- Huang G X, Han D Y, Song J M, Li L P, Pei L X. 2022. A sharp contrasting occurrence of iron-rich groundwater in the Pearl River Delta during the past dozen years (2006–2018): The genesis and mitigation effect[J]. *Science of the Total Environment*, 829: 154676.
- Jia Y F, Guo H M, Jiang Y X, Wu Y, Zhou Y Z. 2014. Hydrogeochemical zonation and its implication for arsenic mobilization in deep groundwaters near alluvial fans in the Hetao Basin, Inner Mongolia[J]. *Journal of Hydrology*, 518: 410–420.
- Jia Y F, Xi B D, Jiang Y H, Guo H M, Yang Y, Lian X Y, Han S B. 2018. Distribution, formation and human-induced evolution of geogenic contaminated groundwater in China: A review[J]. *Science of the Total Environment*, 643: 967–993.
- Koiv O, Barberá J, Marandi A, Terasmaa J, Kiivit I, Martma T. 2020. Spatiotemporal assessment of humic substance-rich stream and shallow karst aquifer interactions in a boreal catchment of northern Estonia[J]. *Journal of Hydrology*, 580: 124238.
- Land Planning Research Institute of Planning and Technology Division. 2010. "Qinghai Province Land Utilization Overall Plan" (2006–2020) specific content[J]. *Management and Strategy of Qinghai Land and Resources*, (4): 6–8 (in Chinese).
- Li H H, Zhan R Z, Lu Y D, Zhou B, Wu J. 2021. Spatiotemporal variation and periodic evolution characteristics of groundwater in the Xining area of China, eastern Qinghai-Tibet Plateau[J]. *Environmental Earth Sciences*, 80: 799.
- Li Mengjie. 2020. Study on Land Use Benefit Evaluation of Xining City Based on TOD Model[D]. Xining: Qinghai Normal University, 1–70 (in Chinese with English abstract).
- Li Shu. 2014. The Interaction Influence between Biofilm and Its Extracellular Polymers by Cu^{2+} [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 1–86 (in Chinese with English abstract).
- Liang Guoling, Sun Jichao, Huang Guanxing, Jing Jihong, Liu Jingtao, Chen Xi, Zhang Yuxi, Du Haiyan. 2009. Origin and distribution characteristics of manganese in groundwater of the Zhujiang River Delta[J]. *Geology in China*, 36(4): 899–906 (in Chinese with English abstract).
- Liang Heguo. 2014. Research progress in iron and manganese removal technology for groundwater in China[J]. *Journal of Yangtze University (Natural Science Edition)*, 11(5): 71–74 (in Chinese).
- Liu Chunyan, Huang Guanxing, Jing Jihong, Liu Jingtao, Zhang Ying, Guo Weixuan. 2023a. Characteristics and driving mechanisms of evolution of groundwater chemistry in Huang-Huai-Hai Plain and its exploitation and utilization suggestions[J]. *Geology in China*, 50(6): 1705–1719 (in Chinese with English abstract).
- Liu Chunyan, Yu Kaining, Zhang Ying, Jing Jihong, Liu Jingtao. 2023b. Characteristics and driving mechanisms of shallow groundwater chemistry in Xining City[J]. *Environmental Science*, 44(6): 3228–3236 (in Chinese with English abstract).
- Liu Feng, Chen Huijuan, Wang Shidong, Zhao Dongyang, Qin Guangxiong. 2015. Analysis on main geological disasters formation causes and deformation failure mode in Xining City[J]. *Ground Water*, 37(3): 175–177 (in Chinese).
- 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).
- Ma Xiaofan, Zhang Haifeng, Gao Ziyi, Gao Ao. 2019. Study on the trend of population spatial distribution in the main urban area of Xining since the reform and opening up[J]. *Modern Urban Research*, 34(11): 20–25 (in Chinese with English abstract).

- Ma Y Y, Wang Z Q, Ma T, Chen S X. 2020. Spatial distribution characteristics and influencing factors of organic carbon in sediments of Tongshun River riparian zone[J]. *Chemosphere*, 252: 126322.
- McMahon P B, Belitz K, Reddy J E, Johnson T D. 2019. Elevated manganese concentrations in United States groundwater, role of land surface-soil-aquifer connections[J]. *Environmental Science and Technology*, 53(1): 29–38.
- Neidhardt H, Berner Z A, Freikowski D, Biswas A, Majumder S, Winter J, Gallert C, Chatterjee D, Norra S. 2014. Organic carbon induced mobilization of iron and manganese in a West Bengal aquifer and the muted response of groundwater arsenic concentrations[J]. *Chemical Geology*, 367: 51–62.
- Olmos-Trujillo E, González-Trinidad J, JÚnez-Ferreira H, Pacheco-Guerrero A, Bautista-Capetillo C, Avila-S C, Galván-Tejada E. 2020. Spatio-temporal response of vegetation indices to rainfall and temperature in a semiarid region[J]. *Sustainability*, 12(5): 1939.
- Pan X H, Wang Y H, Liu Z F, He C Y, Liu H M, Chen Z R. 2021. Understanding urban expansion on the Tibetan Plateau over the past half century based on remote sensing: The case of Xining city, China[J]. *Remote Sensing*, 13: 46.
- Postma D, Larsen F, Hue N, Duc M, Viet P, Nhan P, Jessen S. 2007. Arsenic in groundwater of the Red River floodplain, Vietnam: Controlling geochemical processes and reactive transport modeling[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(21): 5054–5071.
- Qinghai Provincial Bureau of Statistics, Qinghai Survey Team of the National Bureau of Statistics. 2018. Qinghai Statistical Yearbook[M]. Beijing: China Statistics Press (in Chinese).
- Retike I, Kalvans A, Popovs K, Bikse J, Babre A, Delina A. 2016. Geochemical classification of groundwater using multivariate statistical analysis in Latvia[J]. *Hydrology Research*, 47(4): 799–813.
- Singh A, Sharma R, Agrawal M, Marshall F. 2010. Health risk assessment of heavy metals via dietary intake of food-stuffs from the wastewater irrigated site of a dry tropical area of India[J]. *Food and Chemical Toxicology*, 48(2): 611–619.
- Teng Y G, Zuo R, Xiong Y N, Wu J, Zhai Y Z, Su J. 2019. Risk assessment framework for nitrate contamination in groundwater for regional management[J]. *Science of the Total Environment*, 697: 1–14.
- Vega M A, Kulkarni H V, Johannesson K H, Taylor R J, Datta S. 2020. Mobilization of c-occurring trace elements (CTEs) in arsenic contaminated aquifers in the Bengal basin[J]. *Applied Geochemistry*, 122: 104709.
- Wang Hui, Zhang Lei. 2011. Effects of manganese on physiological function of poultry[J]. *Livestock and Poultry Industry*, (2): 18–19 (in Chinese).
- Wang Y X, Pi K F, Fendorf S, Deng Y M, Xie X J. 2019. Sedimentogenesis and hydrobiogeochemistry of high arsenic Late Pleistocene–Holocene aquifer systems[J]. *Earth–Science Reviews*, 189: 79–98.
- Wu A M, Hao A B, Guo H P, Liu J T, Zhang E Y, Wang H, Wang X F, Wen X R, Zhang C G. 2020. Main progress and prospect for China’s hydrogeological survey[J]. *Journal of Groundwater Science and Engineering*, 8(3): 195–209.
- Wu Yanjun, Chen Qiang. 2013. Evaluation of groundwater environmental quality and analysis of pollution countermeasures in Huangshui River basin[J]. *Ground Water*, 35(1): 59–60 (in Chinese).
- Xu J, Zhang B P, Tan J, Sun R H, Yao Y H. 2009. Spatial relationship between altitudinal vegetation belts and climatic factors in the Qinghai–Tibetan Plateau[J]. *Mountain in Research*, 27(6): 663–670.
- Yang Hang. 2014. Experimental Study on Biological Removal of Water Containing Low Concentration of Iron and High Concentration of Manganese[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 1–79 (in Chinese with English abstract).
- Yang Wenping, Gao Jianguang. 2013. Effects of iron on livestock and poultry and evaluation of iron status in the body[J]. *Feed Research*, (9): 43–45 (in Chinese).
- Ying S C, Schaefer M V, Cock–Esteb A, Li J, Fendorf S. 2017. Depth ratification leads to distinct zones of manganese and arsenic contaminated groundwater[J]. *Environmental Science and Technology*, 51: 8926–8932.
- Zhai Y Z, Han Y F, Xia X L, Li X D, Lu H, Teng Y G, Wang J S. 2021a. Anthropogenic organic pollutants in groundwater increase releases of Fe and Mn from aquifer sediments: Impacts of pollution degree, mineral content, and pH[J]. *Water*, 13: 1–15.
- Zhai Y Z, Cao X Y, Xia X L, Wang B, Teng Y G, Li X. 2021b. Elevated Fe and Mn concentrations in groundwater in the Songnen Plain, Northeast China, and the factors and mechanisms involved[J]. *Agronomy*, 11: 2392.
- Zhai Y Z, Ma T Y, Zhou J J, Li X F, Liu D, Wang Z, Qin Y Q, Du Q Q. 2019. Impacts of leachate of landfill on the groundwater hydrochemistry and size distributions and heavy metal components of colloids: A case study in NE China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 26: 5713–5723.
- Zhang Aikui, Ma Shenglong, Liu Guanglian, Liu Zhigang, Liu Junpei, Zhang Yong, Yang Hong, Liu Yongle, Sun Feifei. 2019. The spatial-temporal distribution, minerogenic series and metallogenic models of iron deposits, Qinghai Province, China[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 39(1): 41–54 (in Chinese with English abstract).
- Zhang B, Song X F, Zhang Y H, Han D M, Tang C Y, Yu Y L, Ma Y. 2012. Hydrochemical characteristics and water quality assessment of surface water and groundwater in Songnen Plain, Northeast China[J]. *Water Research*, 46(8): 2737–2748.
- Zhang Debin, Liu Guodong, Zhong Rui. 2018. Analysis of iron and

- manganese pollution and environmental health risk assessment of groundwater in Xiaoxinhe gas field[J]. *Journal of Irrigation and Drainage*, 37(1): 70–77 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Yanjiao. 2019. An Empirical Study on the Relationship between Agricultural Non-point Source Pollution and Economic Development in the Huangshui River Basin[D]. Qinghai: Qinghai University, 1–67 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Ying, Sun Jichao, Huang Guanxing, Jing Jihong, Chen Xi, Liu Jingtao, Zhang Yuxi. 2011. A preliminary study of natural background levels of groundwater in the Zhujiang River Delta[J]. *Geology in China*, 38(1): 190–196 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Z H, Xiao C L, Yang W F, Adeyeye O A, Liang X J. 2021. Effects of the natural environment and human activities on iron and manganese content in groundwater: A case study of Changchun city, Northeast China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 28: 41109–41119.
- Zhu Liang, Kang Weidong, Wang Runlan, Sun Jichao, Liu Jingtao. 2014. Impact of human activities on the groundwater quality in Yulin city[J]. *Journal of Arid Land Resources and Environment*, 28(11): 54–59 (in Chinese with English abstract).
- Zou Xiaojin, Chou Rongliang, Zhou Xiaoyong, Zheng Wenhui. 2008. Heavy metal contamination and health risk assessment in Dabao Mountain, China[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 28(7): 1406–1412 (in Chinese with English abstract).
- ### 附中文参考文献
- 陈毓川, 刘德权, 唐延龄, 王登红, 周汝洪, 王金良, 李华芹, 王晓地. 2007. 中国新疆战略性固体矿产大型矿集区研究[M]. 北京: 地质出版社.
- 费杨, 阎秀兰, 廖晓勇, 李永华, 林龙勇, 单天宇. 2017. 铁锰双金属材料对 As 和重金属复合污染土壤钝化修复及其生态效应的影响[J]. *农业环境科学学报*, 36(1): 57–65.
- 规划科技处国土规划研究院. 2010. 《青海省土地利用总体规划》(2006 年–2020 年) 具体内容[J]. *青海国土经略*, (4): 6–8.
- 郭岐山. 2011. 西宁市区工程地质研究[J]. *青海大学学报(自然科学版)*, 29(1): 73–77.
- 何军, 彭轲, 曾敏. 2016. 江汉平原东北部浅层高铁锰地下水环境特征[J]. *华南地质与矿产*, 32(3): 258–264.
- 黄冠星, 孙继朝, 荆继红, 汪珊, 杜海燕, 刘景涛, 陈玺, 张玉玺, 狄效斌, 支兵发. 2008. 珠江三角洲地区地下水铁的分布特征及其成因[J]. *中国地质*, 35(3): 531–537.
- 李梦洁. 2020. 基于 TOD 模式的西宁市土地利用效益评价研究[D]. 西宁: 青海师范大学, 1–70.
- 李妹. 2014. Cu²⁺对生物膜及其胞外多聚物的作用规律研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 1–86.
- 梁国玲, 孙继朝, 黄冠星, 荆继红, 刘景涛, 陈玺, 张玉玺, 杜海燕. 2009. 珠江三角洲地区地下水锰的分布特征及其成因[J]. *中国地质*, 36(4): 899–906.
- 梁和国. 2014. 我国地下水除铁除锰技术研究进展[J]. *长江大学学报(自然科学版)*, 11(5): 71–74.
- 刘春燕, 黄冠星, 荆继红, 刘景涛, 张英, 郭维轩. 2023a. 黄淮海平原地下水化学演化特征、形成机制及其开发利用建议[J]. *中国地质*, 50(6): 1705–1719.
- 刘春燕, 于开宁, 张英, 荆继红, 刘景涛. 2023b. 西宁市浅层地下水化学特征及形成机制[J]. *环境科学*, 44(6): 3228–3236.
- 刘峰, 陈慧娟, 王士东, 赵东阳, 秦光雄. 2015. 西宁市主要地质灾害成因及变形破坏模式分析[J]. *地下水*, 37(3): 175–177.
- 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.
- 马晓帆, 张海峰, 高子轶, 高骛. 2019. 改革开放以来西宁市主城区人口空间分布变动趋势研究[J]. *现代城市研究*, 34(11): 20–25.
- 青海省统计局, 国家统计局青海调查队. 2018. 青海统计年鉴[M]. 北京: 中国统计出版社.
- 王辉, 张磊. 2011. 锰对家禽生理机能的影响[J]. *畜禽业*, (2): 18–19.
- 吴艳军, 陈强. 2013. 湟水流域地下水环境质量评价及污染对策分析[J]. *地下水*, 35(1): 59–60.
- 杨航. 2014. 高铁高锰环境下生物除铁除锰试验研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 1–79.
- 杨文平, 高建广. 2013. 铁对畜禽的影响及机体中铁状况的评估[J]. *饲料研究*, (9): 43–45.
- 张爱奎, 马生龙, 刘光莲, 刘智刚, 刘军培, 张勇, 杨鸿, 刘永乐, 孙非非. 2019. 青海省铁矿时空分布、成矿系列及成矿模式[J]. *矿物学报*, 39(1): 41–54.
- 张德彬, 刘国东, 钟瑞. 2018. 孝新合气田区地下水铁锰污染分析及环境健康风险评估[J]. *灌溉排水学报*, 37(1): 70–77.
- 张艳娇. 2019. 湟水河流域农业面源污染与经济发展关系的实证研究[D]. 青海: 青海大学, 1–67.
- 张英, 孙继朝, 黄冠星, 荆继红, 陈玺, 刘景涛, 张玉玺. 2011. 珠江三角洲地区地下水环境背景值初步研究[J]. *中国地质*, 38(1): 190–196.
- 朱亮, 康卫东, 王润兰, 孙继朝, 刘景涛. 2014. 人类活动对榆林地区地下水水质的影响[J]. *干旱区资源与环境*, 28(11): 54–59.
- 邹晓锦, 仇荣亮, 周小勇, 郑文晖. 2008. 大宝山矿区重金属污染对人体健康风险的研究[J]. *环境科学学报*, 28(7): 1406–1412.