

目次

疫情期间人为源减排对城市大气氧化性的影响	朱剑蓝, 秦墨梅, 朱嫣红, 胡建林 (617)
不同天气形势对南京地区双高污染的输送及潜在源区分析	秦阳, 胡建林, 孔海江 (626)
不同方法判定南京臭氧生成敏感区的差异	陈柑羽, 李勋, 李琳, 秦墨梅, 谢鸣捷, 王鸣, 李婧祺, 胡建林 (635)
2006~2021年夏半年上海臭氧浓度特征及其大气环流背景分析	郑庆峰, 梁萍, 段玉森, 林燕芬, 张宋嘉, 徐卫忠 (645)
基于大气成分观测网的山西省近地面O ₃ 体积分数分布特征	李莹, 王淑敏, 裴坤宁, 闫世明, 孙鸿博, 张逢生, 高兴艾 (655)
伊宁市夏季大气臭氧生成机制及减排策略	王文婷, 谷超, 李丽明, 李新琪, 郑镇森, 耿春梅, 王晓丽, 杨文 (668)
运城市四季VOCs特征、来源及臭氧形成敏感物种	阴世杰, 刘新翌, 刘亚非, 李晨露, 张晨, 张欢, 王正, 程强 (678)
郑州市秋冬季污染过程中大气VOCs污染特征、来源解析及活性分析	赖梦洁, 张栋, 于世杰, 宋鑫帅, 李晚, 张瑞芹 (689)
郑州市PM _{2.5} 中有机酸的污染特征、来源解析及二次生成	李子涵, 董喆, 尚瑞琪, 孔梓涵, 李晚, 张瑞芹 (700)
中国三大城市群PM _{2.5} 浓度非线性变化分析	吴舒祺, 顾杨旸, 张天岳, 赵文吉 (709)
基于LEAP模型的临港新片区中长期碳排放预测及减排潜力分析	吴琼, 马昊, 任洪波, 郭明星, 陈鹏, 李琦芬 (721)
碳交易背景下中国华北地区碳代谢格局变化	郑宏媚, 沈方, 许光耀, 关欣 (732)
考虑区域特点和车型差异的氢燃料电池汽车全生命周期减碳预测分析	马菁, 蔡旭, 张春梅, 兰利波, 陈轶嵩, 付佩 (744)
我国主要河流水系硝态氮污染特征及定量源解析	韦英怀, 胡敏鹏, 陈丁江 (755)
不同时空尺度下土地利用结构与空间格局对苏州水质的影响	谭娟, 熊丽君, 王卿, 任志文, 朱丹丹, 王敏 (768)
深圳市2015~2021年雨源型河流水质时空变化及其对降雨的响应	韦必颖, 成建梅, 苏晓煜, 程天舜 (780)
河南黄河改道区浅层地下水化学特征与主控污染源解析	王帅, 任宇, 郭红, 曹文庚, 李祥志, 肖舜禹 (792)
北京西山岩溶地下水化学特征及成因分析	郭高轩, 代垠东, 许亮, 朱琳, 欧志亮, 戚琦, 辛宝东 (802)
店埠河流域地表水-地下水水化学特征及其成因分析	郑涛, 秦先燕, 吴剑雄 (813)
张家口地区枯水期地下水水化学特征及其成因机制分析	金爱芳, 殷秀兰, 李长青, 李文娟, 庞菊梅, 金晓媚 (826)
黄河中下游典型抗性细菌及抗性基因污染分布	闵威, 高明昌, 孙绍芳, 宋茜茜, 邱立平 (837)
制药废水中抗生素抗性的污染特征、检测手段和控制方法	彭安萍, 高虎, 张新波 (844)
水体组分对聚苯乙烯纳米颗粒聚沉行为的影响	汤端阳, 郑文丽, 陈关潼一, 陈思莉, 陈尧, 赵晓丽, 汪浩 (854)
富磷废弃钙基生物炭对水体中铅的去除	刘天, 吕思璐, 杜兴国, 程敏, 谢燕华 (862)
壳聚糖改性生物炭的制备及其对水溶液中Cd ²⁺ 的吸附机制	姜凌, 安靖玥, 岳小琼, 李亚雄, 夏秋乐, 祝婷文佳, 柴丽红 (873)
硼掺杂介孔炭吸附四环素的效能与机制	邹震, 许路, 乔伟, 唐茂森, 金鹏康 (885)
磁性含磷油茶壳生物炭对水中磺胺甲噁唑的吸附特性	韩帅鹏, 唐李文, 刘勤, 林家亮, 李晓慢, 程建华, 胡勇有 (898)
广东省高分辨率温室气体排放清单及特征	卢清, 唐明双, 廖彤, 黄志炯, 钟庄敏, 宋佩珊, 沈劲, 张智胜, 梁小明, 孙家仁, 陈来国 (909)
辽河口“退塘还湿”修复区生态系统CO ₂ 交换及其环境调控	刘思琪, 陈虹, 邢庆会, 程浩, 韩建波, 徐雪梅 (920)
生物炭施用两年后对热带地区稻菜轮作土壤N ₂ O和CH ₄ 排放的影响	胡煜杰, 唐瑞杰, 胡天怡, 陈琦琦, 汤水荣, 阮延正, 孟磊 (929)
生物炭改良盐碱地研究与应用进展	魏盈, 焦乐, 张鹏, 刘福德, 肖辉, 董昱辰, 代红文 (940)
免耕对农田土壤团聚体的影响研究: Meta分析	徐艺萍, 饶越悦, 孟艳, 温媛, 孟维伟, 王旭清, 李宗新, 刘开昌, 代红翠 (952)
黔中喀斯特地区典型县域碳储量时空演变及多情景模拟预测: 以普定县为例	李月, 罗红芬 (961)
不同改良剂对酸性紫色土团聚体和有机碳的影响	李越, 徐曼, 谢永红, 王颖, 黄容, 谢军, 王子芳, 高明 (974)
Ca改性生物炭对土壤磷赋存形态影响及稳定化机制	张超, 翟付杰, 单保庆 (983)
秦岭中段不同恢复阶段弃耕农田植物多样性变化及其驱动因素	闫成龙, 薛悦, 王艺菲, 康海斌, 王得祥 (992)
我国典型制药厂污染场地中抗生素的污染特征及生态风险	杨炳彬, 黄争, 赵建亮, 何良英, 刘有胜, 胡立新, 石义静, 应光国 (1004)
广州市土壤多环芳烃污染特征及风险评估	邹子航, 陈莲, 张培珍, 王雨茜, 王振江, 林森, 唐翠明, 罗国庆, 钟建武, 李智毅, 王圆 (1015)
基于源导向的土壤重金属风险评价及管控因子分析	潘泳兴, 陈盟, 王樯樯 (1026)
基于Monte-Carlo模拟的湖南省典型工厂周边农田土壤重金属区域潜在生态风险特征及来源解析	罗豪杰, 潘俊, 陈小霞, 张敏, 沈良辰, 李歆, 丁平, 蔡丹, 蔡立梅, 胡国成 (1038)
基于参数优化和蒙特卡罗模拟的砷污染地块健康风险评估	袁贝, 刘虎鹏, 杜平, 陈娟, 张云慧, 张昊 (1049)
基于APCS-MLR和PMF模型的赤泥堆场周边耕地土壤重金属污染源解析	沈智杰, 李杰芹, 李彩霞, 廖泽源, 梅楠, 罗程钟, 王定勇, 张成 (1058)
PE-Cd复合污染土壤中Cd释放迁移特征及机制	王迪, 徐绍辉, 邵明艳, 林青 (1069)
氯代乙烯的厌氧微生物还原脱氯特性	李伟, 刘贵平, 刘峻, 吕良华, 乔文静, 余欣, 张晓旻, 蒋建东 (1080)
昭通市农田土壤和蔬菜重金属污染评价及相关性分析	张好, 董春雨, 杨海婵, 孙思静, 韩宇, 黄祖志, 张乃明, 包立 (1090)
钝化剂对轻中度镉污染农田的安全利用效果	王晓晶, 张东明, 曹阳, 吕家琰, 代允超 (1098)
氧化石墨烯负载铁锰复合材料对镉污染土壤的钝化修复	袁婧, 吴骥子, 连斌, 袁峰, 孙洪, 田欣, 赵科理 (1107)
关键生育期施加外源灌溉水对水稻镉吸收转运的影响	周霞, 胡雨丹, 周航, 陈琼, 谭文韬, 曹鹏, 辜娇峰, 廖柏寒 (1118)
外源锌对镉胁迫下玉米幼苗生长及根系构型分级的影响	张辉红, 魏畅, 柳海涛, 张静静, 刘芳, 赵颖, 张雪海, 李鸽子, 姜瑛 (1128)
稀土元素铈对镉胁迫下小麦幼苗生长的缓解效应	张静静, 徐正阳, 焦秋娟, 范丽娜, 刘芳, 赵颖, 宋佳, 化党领, 李鸽子, 柳海涛 (1141)
根施伯克氏菌对小麦镉吸收转运的两段式阻控作用	郭佳佳, 王常荣, 刘仲齐, 黄青青, 张长波, 黄永春, 薛卫杰, 孙约兵 (1150)
高密度聚乙烯微塑料与氯噻磺隆对大豆生长和根际细菌群落的复合胁迫效应	胡晓玥, 滑紫微, 姚伦广, 杜丽, 牛秋红, 李玉英, 闫路, 陈兆进, 张浩 (1161)
微塑料的人体富集及毒性机制研究进展	包亚博, 王成尘, 彭吾光, 依代倩, 向萍 (1173)
机器学习在微塑料识别与环境风险评估中的应用研究进展	白润昊, 范瑞琪, 刘琪, 刘勤, 严昌荣, 崔吉晓, 何文清 (1185)
微塑料与农田土壤中典型污染物的复合污染研究进展	侯宇晴, 李冰, 王金花, 宋文慧, 王兰君, 王军, 朱鲁生 (1196)
水中微/纳塑料电化学检测及去除的研究进展	郑伟康, 刘振中, 项晓方 (1210)
基于分布式认知理论的农户面源污染治理支付意愿影响因素	郭晨浩, 李林霏, 夏显力 (1222)

河南黄河改道区浅层地下水化学特征与主控污染源解析

王帅^{1,2}, 任宇^{3,4*}, 郭红^{1,2}, 曹文庚^{3,4}, 李祥志^{3,4}, 肖舜禹⁵

(1. 河南省自然资源监测和国土整治院, 郑州 450061; 2. 自然资源部黄河流域中下游水土资源保护与修复重点实验室, 郑州 450061; 3. 中国地质科学院水文地质环境地质研究所, 石家庄 050061; 4. 自然资源部地下水科学与工程重点实验室, 石家庄 050061; 5. 华北水利水电大学地球科学与工程学院, 郑州 450046)

摘要: 黄河下游的河南北部平原是黄河频繁发生改道的地区. 该地区浅层地下水水质较差且超标组分类型多, 但是多种因素影响下各环境因子对水质的贡献作用仍需进一步得到量化. 为了明确研究区浅层地下水的水质成因, 采集330组浅层地下水样品进行区域性水质调查, 通过主成分-绝对主成分得分-多元线性回归(PCA-APCS-MLR)模型揭示豫北黄河改道区的浅层地下水水质演化来源. 结果表明, 研究区浅层地下水超标率从高到低依次为: 锰>铁>总硬度>溶解性总固体>钠>氟>砷>氯离子>硫酸根>铵根, 特别是锰的超标率达到76%. 水-岩溶滤富集作用、土壤来源、氧化还原条件和农业活动这4种因素是导致地下水水质较差的主要原因, 四者方差累积解释率达到71.24%, 同时地表水的补给也会影响地下水水质. 新乡等北部的黄河故道区地下水中, 铁、砷、铵根、总硬度和TDS等组分主要受到水-岩溶滤作用和氧化还原条件影响造成浓度增加; 黄河沿岸的水-岩溶滤作用、土壤来源与黄河侧向补给造成水中氟的富集; 高锰地下水受到土壤组分影响广泛存在于研究区, 而个别地区农业活动和地表水补给造成硝酸盐的点状污染.

关键词: 豫北黄河下游; 浅层地下水; PCA-APCS-MLR; 污染源解析; 原生劣质成因; 人为污染

中图分类号: X523 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2024)02-0792-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.202303263

Chemical Characteristics of Shallow Groundwater in the Yellow River Diversion Area of Henan Province and Identification of Main Control Pollution Sources

WANG Shuai^{1,2}, REN Yu^{3,4*}, GUO Hong^{1,2}, CAO Wen-geng^{3,4}, LI Xiang-zhi^{3,4}, XIAO Shun-yu⁵

(1. Institute of Natural Resources Monitoring and Comprehensive Land Improvement of Henan Province, Zhengzhou 450061, China; 2. Key Laboratory of Protection and Restoration of Water and Soil Resources in the Middle and Lower Reaches of the Yellow River Basin, Ministry of Natural Resources, Zhengzhou 450061, China; 3. Institute of Hydrogeology and Environmental Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Shijiazhuang 050061, China; 4. Key Laboratory of Groundwater Sciences and Engineering, Ministry of Natural Resources, Shijiazhuang 050061, China; 5. College of Geosciences and Engineering, North China University of Water Resources and Electric Power, Zhengzhou 450046, China)

Abstract: The northern plain of Henan in the lower reaches of the Yellow River is an area where the Yellow River is frequently diverted. The shallow groundwater quality in this area is poor, and many types of components have been found to be exceeding the limit value; however, the contribution of various environmental factors to water quality needs to be further quantified. In order to clarify the genesis of water quality of shallow groundwater in the study area, 330 groups of shallow groundwater samples were collected via a regional water quality survey. The evolution of shallow groundwater quality in the Yellow River diversion area of northern Henan was revealed using the principal component-absolute principal component score-multiple linear regression (PCA-APCS-MLR) model. The results showed that the components with a shallow groundwater excess rate greater than 10% in descending order were manganese, iron, total hardness, total dissolved solids, sodium, fluoride, arsenic, chloride ions, sulfate, and ammonium. In particular, the excess rate of manganese reached 76%. The four factors of dissolution enrichment, native origin of soil, redox conditions, and agricultural activities were identified as the main reasons for poor groundwater quality, which accounted for 71.24% of the cumulative interpretation rate of variance. In addition, the recharge from the surface water also influenced the groundwater quality. The effects of dissolution between the water and aquifer matrix and redox condition in the aquifer of the Yellow River dried-riverway like Xinxiang were significantly enhanced, resulting in the increasing concentration of iron, arsenic, total hardness, TDS, and other components in groundwater. Fluoride enrichment was caused by dissolution enrichment, the origin of the soil, and lateral replenishment of the Yellow River. Groundwater with high manganese concentration was widely affected by the soil matrix. Nitrate pollution of the groundwater was caused by the extensive use of chemical fertilizers in agricultural activities in individual areas.

Key words: lower reaches of the Yellow River in northern Henan; shallow groundwater; PCA-APCS-MLR; analysis of pollution sources; primary inferior origin; anthropogenic pollution

黄河发源于青藏高原, 流经青海、内蒙古、河南和山东等9个省区, 是我国第二长河. 党中央和国务院在2021年印发的《黄河流域生态保护和高质量发展规划纲要》明确指出, 黄河流域最大的矛盾是水资源短缺问题. 而黄河流域的水质安全问题得到了学者们的高度关注. 中国地质调查局对黄河流域地下水质的调查表明, 流域地下水整体水质较差, 地下

水中IV和V类水占比超过80%, 其中总硬度、硫酸盐

收稿日期: 2023-03-31; 修订日期: 2023-05-01

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFC3703701); 国家自然科学基金项目(41972262); 河北自然科学基金优秀青年科学基金项目(D2020504032); 中央水污染防治项目(豫财环资[2020]3号)

作者简介: 王帅(1987~), 男, 硕士, 工程师, 主要研究方向为地下水污染调查评价, E-mail: 244824311@qq.com

* 通信作者, E-mail: 925666311@qq.com

(SO_4^{2-})、铁(Fe)、砷(As)和氟化物(F)等指标的超标率较高^[1]。在黄河上游的地下水中以Fe、锰(Mn)、As和溶解性总固体(total dissolved solid, TDS)等超标为主^[2]。兰州盆地的地下水中Fe、Mn和硝酸盐氮(NO_3^-)的超标率均在50%以上^[3,4];在银川盆地的地下水中约有46%、59.24%和54.56%的地下水中As、Fe和Mn的浓度超过饮用水标准限值,三者最大值分别可达 $263 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $31.50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $3.20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[5,6];内蒙古的河套平原和呼包平原则是我国典型的高碑地下水赋存区,地下水中As的浓度最高超过 $900 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[7]。黄河上游多处于干旱半干旱气候,蒸发量大造成水中TDS相对较高。在黄河下游的河南和山东等地,冲积平原地下水中以As、F和碘(I)超标为主,井深对氟化物和碘化物的浓度影响明显,同时该地区Fe、Mn和锌(Zn)等金属元素也存在不同程度超标现象^[8-10]。

黄河流域地下水的水质超标严重主要受到环境背景和人为活动两种因素共同叠加的影响^[11,12]。一方面黄河流域内的地下水水质受到土壤与沉积物高背景值和岩石风化、蒸发浓缩等水化学作用的影响,使得TDS、As等指标增加^[13,14]。另一方面工业、农业、城市建设等人类活动也会造成 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和重金属等浓度增加,进一步导致黄河流域地下水水质的恶化^[3,15]。因此在自然成因与人类活动共同影响下,开展水质风险评价并识别各污染源对水质的贡献作用受到越来越多学者们的关注^[16,17]。针对地下水污染源的识别主要包括多元统计模型和化学质量平衡模型等方式^[18]。多元统计模型可在数据量较大的情况下,通过不同计算方式分析多元变量之间的共性关系从而识别提取环境污染因子。主要的多元统计模型包括主成分分析法^[19](PCA)、聚类分析法^[20](CA)、因子分析法^[21](FA)和正定矩阵因子分解法(PMF)^[22,23]等。但是前3种分析方式对于污染源的贡献无法实现精准量化,而PMF方式对于污染因子数的确定需要获得目标函数与残差矩阵最小值,过程较为复杂^[18]。主成分-绝对主成分得分-多元线性回归(PCA-APCS-MLR)是首先通过主成分分析进行降维,提取水质的主要影响因子,再计算各因子的绝对真实得分,最终利用线性回归模型计算各因子对水质的贡献率^[24,25]。该方式基于较多水质数据,对污染因子的划分更加简单精准。由于该方法可对主要环境污染因子进行定性识别与定量化辨析,因此在地下水与土壤污染方面具有越来越广泛的应用^[26,27]。

黄河下游的豫北平原是我国重要的粮食主产地,该地区主要利用地下水进行农业灌溉^[28],因此地下水的水质安全对于地区粮食安全与人体健康有着重要作用。然而,该地区黄河改道频繁,沉积环境会

造成高碑地下水的出现^[29,30]。此外,该地区地下水不仅发生着岩石风化与蒸发浓缩等水岩作用^[14],农业与畜牧上化肥和农药等使用会进一步造成地区地下水向着恶化的方向进行^[9,31]。前人针对该地区的地下水研究更多关注于水质调查评价与水化学演化过程分析,但是水化学演化与人为活动等因子共存环境下,对于水质的贡献识别上仍认识不足。因此,本文以豫北黄河改道频繁的黄河下游冲积平原作为研究区,通过区域上的水质调查来查明该地区浅层地下水的水质分布现状,利用PCA-APCS-MLR手段探究影响水质分布的主控因子,量化识别多种影响条件下各因子的贡献率,通过进一步明确揭示该地区浅层地下水的水质成因,以期为该地区开展针对性的地下水污染治理提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

本文选取河南省北部黄河下游的新乡、安阳和濮阳平原作为研究区(图1)。根据地貌特征,研究区主要为黄河冲积平原与山前冲洪积平原。研究区西邻太行山区,北和东向分别与河北平原和鲁西平原相连。地形总体上西高东低,略向东北倾斜,地势由西南向东北缓倾斜。历史上黄河频繁在该地区发生决口和改道,此处的黄河故道分布较为明显,地表可见洼地、沙丘和沙地。

研究区属温带大陆性季风气候,四季气候变化明显,降雨主要集中在夏季7~9月,年平均气温在 $14\sim 16^\circ\text{C}$ 。多年平均降雨量和蒸发量分别在600 mm和900 mm左右,整体呈现出降水大的地区蒸发量小的特点。

研究区第四系沉积地层充分发育,因此地下水的赋存类型主要为松散岩类孔隙水。黄河冲积平原的全新统堆积物中,分布有云母、角闪石和磷灰石等矿物。按照地下水埋藏深度的不同,一般以含水层底板埋深在100 m左右作为分界标准,将含水层组划分为浅层含水层和深层含水层组。山前地区地下水主要接受山前侧向补给,黄河附近则会受到黄河的河流补给作用。整体浅层地下水的径流方向由西部山前流向东部黄河冲积平原,自西南径流向东北。该地区地下水排泄主要受到农业活动影响,近年来南水北调通水后地下水开采量逐渐减少,但地下水仍以开采为主,同时存在蒸发和侧向径流等排泄作用。

1.2 地下水样品采集与测试

1.2.1 地下水样品采集

本研究中地下水样由河南省自然资源监测和国土整治院于2020年10~11月进行采集,共计采集330

组地下水样品,所有水样所处的井深小于 100 m,大部分处于 30~50 m 之间,所有水样均属于浅层地下

水,水位埋深普遍小于 25 m. 水井类型为机民井和压水井,主要用途为生活和农牧业.

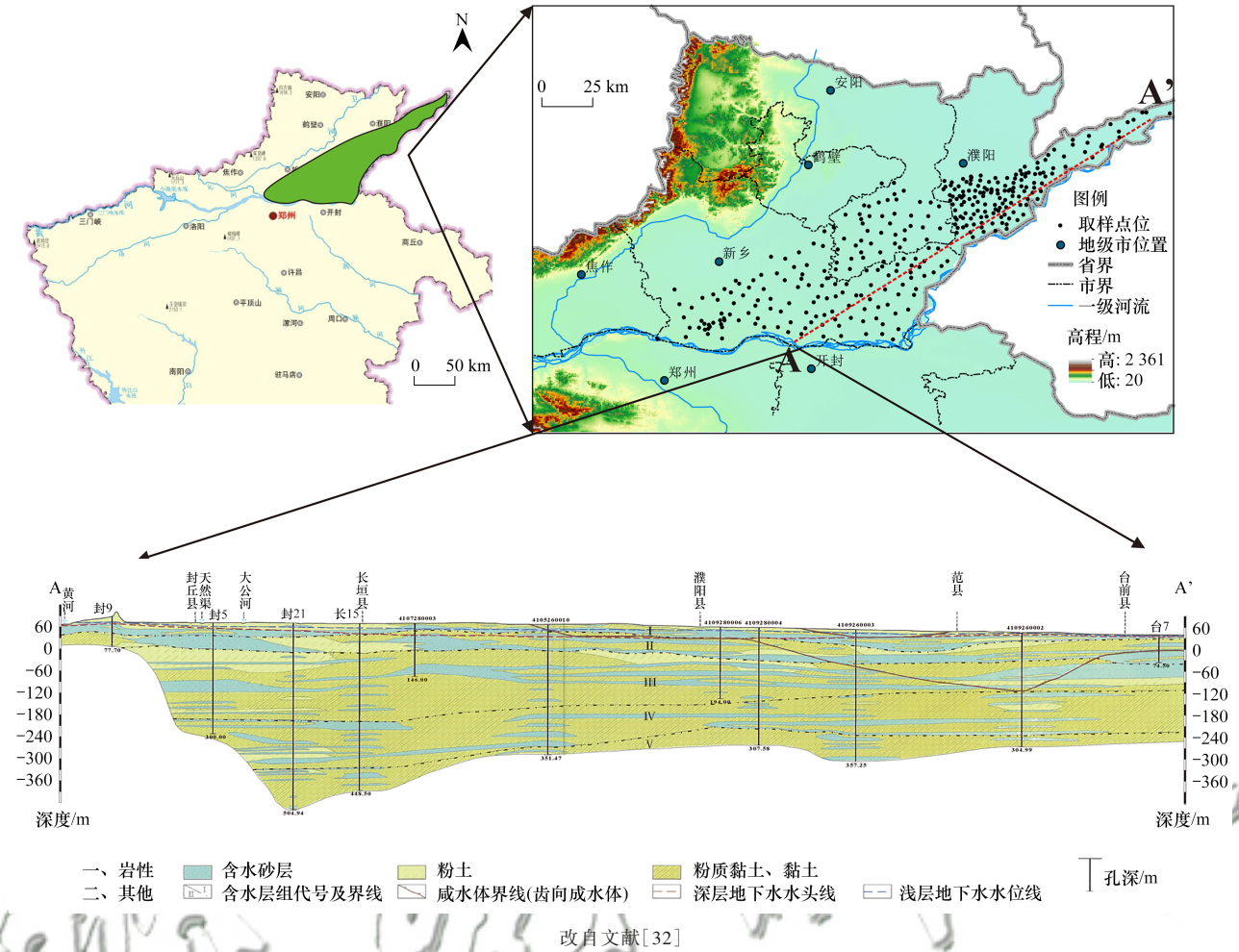


Fig. 1 Geographical location and spatial distribution of sampling sites in the study area

地下水样品的采集步骤严格按照《地下水环境监测技术规范》(HJ 164-2020)执行. 首先将水样容器进行充分清洗,在完成洗井工作后,利用便携式水质分析仪现场测定水温、pH 值、电导率、溶解氧和氧化还原电位等指标并进行记录. 用蠕动泵或贝勒管缓慢抽取地下水,用待取水样润洗取样瓶 3 次后,经过 0.45 μm 滤膜后装入瓶内,上部不留空间,微量和重金属待测样品中加入相应保护剂. 将容器瓶盖拧紧密封并贴好标签,放入 4℃ 冷藏环境保存,于 48 h 内送检测验.

1.2.2 水样测试

所采集水样送至河南省自然资源监测和国土整治院进行离子浓度测定. 其中 K⁺、Ca²⁺、Na⁺、Mg²⁺、Fe 和 Mn 等阳离子利用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-MS) 测定; As 通过原子荧光光谱仪测定其浓度; Cl⁻、F⁻、NO₃⁻、HCO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 等阴离子利用离子色谱仪测定. 测试过程中进行 5% 的重复补充进行质量控制,同一样品重复测试结果之间相对误差在 ±5%,同

时每个样品中阴阳离子之间相对误差均在 ±5%.

1.3 PCA-APCS-MLR 分析方法

PCA-APCS-MLR 模型通过主成分分析对研究区浅层地下水的 TDS、SO₄²⁻、Cl⁻、HCO₃⁻、Ca²⁺、Mg²⁺、K⁺、Na⁺、Fe、Mn、Al、NH₄⁺、NO₂⁻、NO₃⁻、F⁻、As 和总硬度共 17 种指标标准化处理进行降维,根据不同指标之间的相关性提取影响地下水水质方差贡献率的主控因子,依据各因子中不同指标之间的相对关系识别因子的类型. 首先将所有样本的浓度标准化,随后在原始数据中引入 1 个浓度为 0 的人为样品并进行标准化[公式(1)]:

$$X_{i0} = \frac{0 - \bar{c}_i}{\sigma_i} \quad (1)$$

式中, X_{i0} 为人为引入样品的标准化后的浓度 (mg·L⁻¹); $\bar{c}_i$ 为第 i 种指标的浓度平均值, σ_i 为第 i 种指标的标准偏差.

将各因子标准化后的相对得分减去人工引入样本的得分后得到绝对主成分因子得分 (APCS) 值. 将

各水质的浓度数据作为因变量,APCS得分作为自变量,开展多元线性回归计算各水质指标的回归系数[公式(2)]:

$$C_i = b_i + \sum_{m=1}^n (APCS_{im} \times a_{im}) \tag{2}$$

式中, b_i 为第*i*种指标的多元回归恒定常数, a_{im} 为源*m*对指标*i*的多元回归系数, $APCS_{im} \times a_{im}$ 为第*i*种指标中第*m*种来源对其平均贡献。

已知源对水质的贡献公式为:

$$PC_{im} = \frac{|a_{im} \times APCS_{im}|}{|b_i| + \sum_{m=1}^n |a_{im} \times APCS_{im}|} \tag{3}$$

未知源对水质的贡献公式为:

$$PC_{im} = \frac{|b_i|}{|b_i| + \sum_{m=1}^n |a_{im} \times APCS_{im}|} \tag{4}$$

2 结果与分析

2.1 浅层地下水水化学特征

根据 18 种水质指标的测定结果,2020 年在河南

北部的浅层地下水中整体水质较差且空间变异明显(表 1)。地下水 pH 的中值和平均值分别为 7.70 和 7.71,呈现出弱碱性环境特征。 ρ (TDS)和总硬度的中值分别为 827 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 476 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,显示出该地区浅层地下水具有离子浓度高和硬度大的水质特点。相较 Fe、Mn 和 As 等微量元素多源自原生环境,三者的浓度平均值分别为 1.32、0.28 和 0.011 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,表明该地区水质受到地质环境影响。 K^+ 、 NO_2^- 和 NO_3^- 的变异系数均大于 200%,表明这些指标在地下水中的分布可能受到人类活动影响。以我国地下水质量标准(GB/T 14848-2017)中的Ⅲ类水限值作为标准,结果表明研究区地下水中 Mn、Fe 和总硬度的超标率明显较高,三者的超标率均大于 50%,锰的超标率最高达到 76%。其次 TDS、 Na^+ 、 F^- 和 As 的超标率也都超过了 20%,而氮素和硫酸根的超标率均在 20% 以下,表现出点状超标的空间特征[图 2(b)]。

在阳离子中,主要的阳离子类型为 $\text{Na} \cdot \text{Ca} \cdot \text{Mg}$ 、 $\text{Na} \cdot \text{Mg}$ 、 $\text{Ca} \cdot \text{Mg}$ 和 Na ,这 4 种类型占全部的 95%,特别是前两者的占比就分别达到了 40.0%和 30.6%。而 HCO_3^- 和 $\text{HCO}_3 \cdot \text{Cl}$ 为主要的阴离子类型,两者分别占

表 1 研究区浅层地下水水质指标数理统计¹⁾

Table 1 Mathematical statistical table of shallow groundwater quality indicators in the study area						
序号	参数	最大值	最小值	中值	均值	变异系数
1	pH	9.50E+00	7.15E+00	7.70E+00	7.71E+00	3.60
2	TDS	4.73E+03	3.74E+02	8.27E+02	1.04E+03	64.86
3	SO_4^{2-}	1.58E+03	5.76E+00	1.08E+02	1.82E+02	133.37
4	Cl^-	1.38E+03	8.51E+00	9.93E+01	1.65E+02	123.19
5	HCO_3^-	1.21E+03	0.00E+00	6.03E+02	6.16E+02	23.14
6	Ca^{2+}	4.70E+02	2.40E+00	8.58E+01	9.51E+01	53.97
7	Mg^{2+}	4.17E+02	5.95E+00	6.09E+01	7.26E+01	64.58
8	K^+	2.26E+02	3.80E-01	2.71E+00	5.89E+00	322.17
9	Na^+	8.94E+02	1.76E+01	1.39E+02	1.88E+02	83.20
10	Fe	1.21E+01	1.00E-02	5.40E-01	1.32E+00	137.52
11	Mn	2.32E+00	2.00E-03	1.80E-01	2.79E-01	110.52
12	Al	2.40E-01	1.00E-02	4.00E-02	3.68E-02	46.36
13	NH_4^+	2.02E+00	2.00E-02	2.00E-02	1.75E-01	178.46
14	NO_2^-	1.10E+00	1.00E-03	1.00E-03	4.76E-02	275.13
15	NO_3^-	8.81E+01	1.00E-02	1.70E-01	1.40E+00	535.52
16	F^-	6.00E+00	5.00E-02	5.60E-01	8.74E-01	99.85
17	As	1.28E-01	1.00E-03	2.00E-03	1.06E-02	180.54
18	总硬度	2.30E+03	5.50E+01	4.76E+02	5.36E+02	54.29

1)pH无量纲,变异系数单位为%,TDS和总硬度单位为 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,其他离子和元素浓度单位均为 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

比 66.4%和 18.2%。地下水的 TDS 与水化学类型之间存在相关关系,Piper 三线图显示低 TDS 水中阴离子主要为 HCO_3^- ,随着 TDS 增加,地下水中的阴离子逐渐变化为 Cl^- 和 SO_4^{2-} 为主[图 2(a)],这表明地下水中的离子浓度增加可能是由于岩盐和硫酸盐等矿物的溶解作用所导致。

2.2 地下水典型超标组分空间分布规律

不同超标组分在区域空间上的分布存在较大的差异性(图 3),表明不同位置的浅层地下水会受到不同程度的沉积环境或人类活动影响。研究区浅层地下水的径流方向是从西南部靠近黄河的郑州开始,自西南向东北方向流至东北部的安阳和濮阳一带。

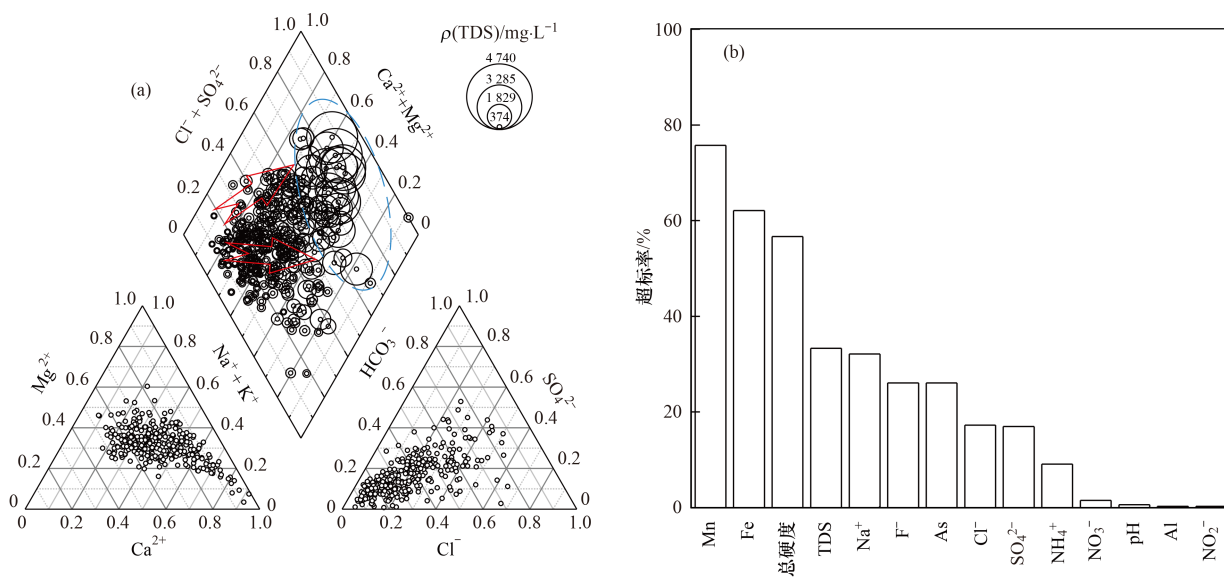


图2 研究区地下水Piper图与不同指标的超标率

Fig. 2 Piper diagram of groundwater in the study area and the excess rate of different indicators

通过 ArcGIS 对典型超标组分在研究区的空间分布进行克里金插值. 高氟地下水主要存在于黄河沿岸[图 3(a)]. 水中氟化物的富集多与萤石等含氟矿物和碳酸盐岩的溶解沉淀平衡有关^[33, 34]. 黄河附近地下水受到较强的黄河侧向补给作用, 黄河附近地下水中水化学类型从山前平原的 Ca-HCO_3 变化至 Na-HCO_3 , 这会促进萤石等含氟矿物的溶解, 使得氟释放进入地下水中^[29, 35]. 研究区高锰地下水广泛存在于研究区内[图 3(d)], 研究表明高锰地下水中包气带多存在锰质结核, 同时含水层中锰含量较高, 表明该地区原生地质背景中锰浓度较高造成高锰地下水的大面积赋存^[36~38]. 在新乡北部的黄河故道附近地下水中砷、铁和铵根浓度明显高于其他地区[图 3(b)、3(c)和 3(g)], 由于黄河的频繁改道, 造成此处含水层具有砂层与土层相互沉积的特征, 这会造成地下水径流不畅, 同时含水层的还原性进一步增强^[39, 40]. 铁氧化物在还原环境下会发生还原溶解作用, 砷也会从矿物表面解吸进入水中, 氮循环也会促进砷的释放, 因此有利于 Fe 、 As 和 NH_4^+ 释放进入地下水^[41, 42]. 高 TDS 和高硬度的地下水则主要分布于黄河故道及下游排泄区中[图 3(h)和 3(i)], 这说明地下水径流不畅下含水层中发生充分的溶滤作用, 而高 SO_4^{2-} 地下水的空间分布与这两者分布一致则表明地下水中发生了硫酸盐岩的溶滤作用[图 3(e)]. 高 NO_3^- 地下水的分布无明显规律, 在黄河沿岸与北部黄河故道附近零星存在硝酸盐浓度相对较高的地下水[图 3(f)], 但整体区域上硝酸盐含量处于较低水平(表 1). 研究区内的土地利用类型大部分为农田且所取水样普遍来自灌溉井, 因此部分地区农业活动所产生的氮源输

入导致高硝酸盐地下水呈现出点状分布的赋存特征^[43].

3 讨论

3.1 水质主成分分析

为了探究研究区浅层地下水存在多水质组分超标的影响因素, 采用主成分分析的方式对不同影响因素的确定开展研究. 在主成分分析前首先要对除 pH 外的 17 种水质指标进行显著性检验. 首先将所有指标进行归一化处理, 再进行 KMO 和 Bartlett 检验. 检验结果表明 KMO 取样适切性量数为 0.503, 高于 0.5, Bartlett 球形度检验的值为 10.025, 显著度接近于 0, 这表明不同变量之间具有显著的相关性并适合进行因子分析.

将 17 个因子进行主成分分析, 依据特征值大于 1 可提取出 4 个主成分, 4 种主成分对于总方差的解释分别为 37.7%、16.9%、9.3% 和 7.3%, 累计解释率达到 71.24%(表 2).

3.2 不同因子对水质贡献分析

地下水中前 4 种主成分按照方差解释率从大到小, 通过各水质指标在主成分的旋转因子载荷值关系, 判断其所代表的环境因子类型(表 3).

旋转载荷 1(F1)中 TDS、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 HCO_3^- 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 和总硬度是该因子的主要载荷, 载荷量在 0.723~0.936 之间. 在黄河下游的典型改道地区中, 水力坡度较低, 地下水径流相对较差, 因此地下水中会发生溶滤等水岩作用^[44, 45]. 该因子中 SO_4^{2-} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 Cl^- 和 HCO_3^- 等离子的显著正相关表明地下水中发生了硅酸盐和岩盐等矿物的溶解作用, 因此 F1 可

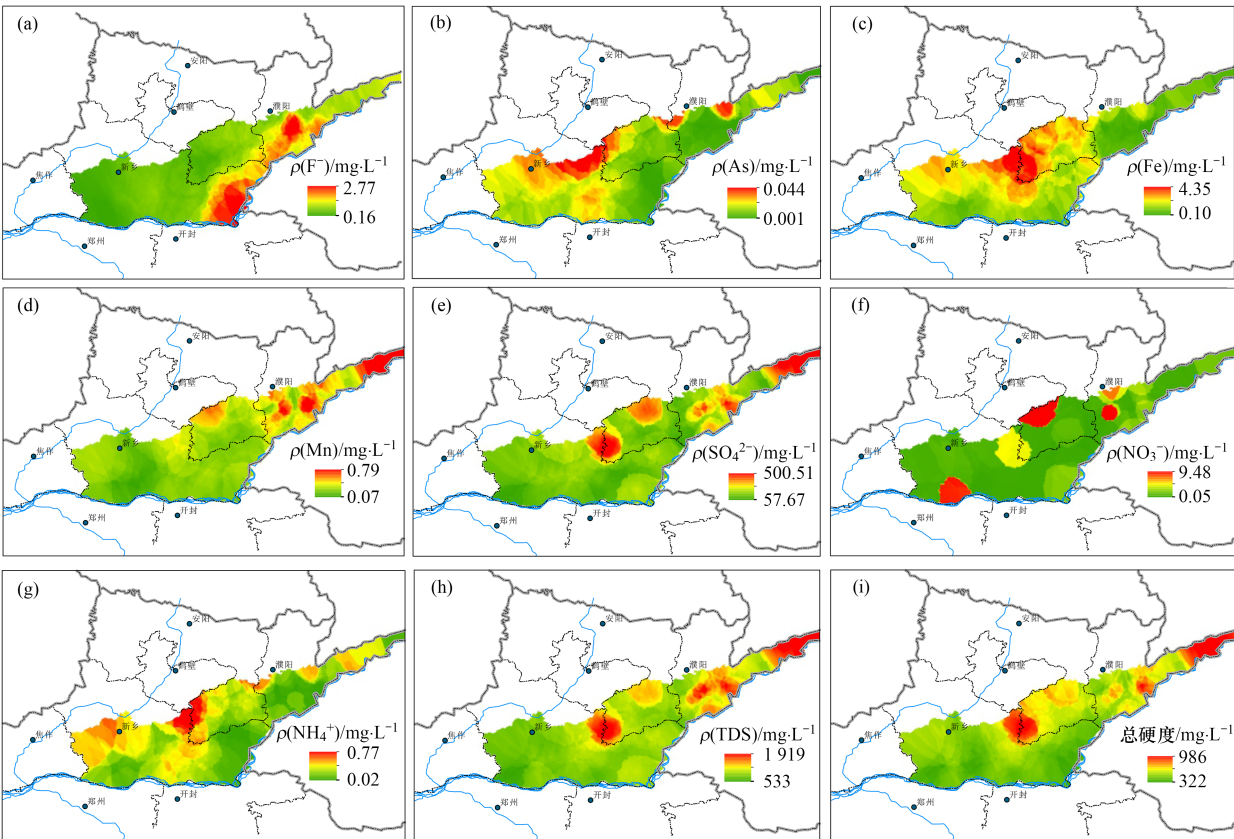


图3 典型超标因子浓度空间分布插值
Fig. 3 Interpolation of the spatial distribution of typical excess factor content

表2 提取主成分的总方差解释
Table 2 Extracted total variance interpretation of the principal components

成分	初始特征值		提取载荷平方和		旋转载荷平方和	
	方差/%	累积%	方差/%	累积%	方差/%	累积%
1	37.703	37.703	37.703	37.703	30.438	30.438
2	16.930	54.632	16.930	54.632	17.273	47.711
3	9.279	63.912	9.279	63.912	14.694	62.405
4	7.328	71.240	7.328	71.240	8.835	71.240

命名为“溶滤富集因子”。

旋转载荷 2(F2)中的主要载荷因子为 Ca^{2+} 、Mn、Al、总硬度和 F^- , 5 个指标的载荷量绝对值均在 0.5 以上。结合地下水中各因子的超标情况, 河南的黄河冲积平原第四系地层上部为黏土和砂砾石层。黏土中有大量的钙质结核, 同时土壤母质中 Mn、Al 和 F^- 含量均明显较高^[46]。在地质活动作用下, 土壤中的高背景值组分释放进入地下水中, 因此 F2 因子可命名为“土壤来源因子”。

F3 中的主要载荷因子为 Fe、 NH_4^+ 和 As, 三者的载荷量均在 0.79 以上。在还原条件下, 铁氧化物会通过还原溶解作用形成离子, 而吸附在铁氧化物表面的 As 也会因此进入地下水中^[47,48]。而氮循环的作用机制也会由于含水层还原性增加发生改变, 在还

表3 4种主成分因子的旋转因子载荷
Table 3 Rotation factor loads for the four principal component factors

指标	成分			
	F1	F2	F3	F4
TDS	0.929	0.307	-0.053	0.148
SO_4^{2-}	0.876	0.266	-0.024	0.068
Cl^-	0.791	0.448	-0.089	0.119
HCO_3^-	0.644	-0.152	0.044	-0.122
Ca^{2+}	0.392	0.814	0.249	0.117
Mg^{2+}	0.828	0.438	-0.037	0.021
K^+	0.004	-0.064	0.08	0.872
Na^+	0.936	-0.007	-0.169	0.088
Fe	0.067	0.138	0.793	-0.121
Mn	0.205	0.762	-0.098	0.078
Al	0.211	0.529	0.203	-0.092
NH_4^+	-0.004	0.033	0.832	0.021
NO_2^-	-0.07	0.135	0.409	0.120
NO_3^-	0.127	0.166	-0.069	0.769
F^-	0.377	-0.588	-0.341	-0.146
As	-0.111	-0.030	0.849	-0.054
总硬度	0.723	0.644	0.083	0.065

原环境中, 反硝化和还原到铵(dissimilatory nitrate reduction to ammonium, DNRA)共同作用使得铵根显著增加^[49]。可以看出 Fe、 NH_4^+ 和 As 这 3 个指标的浓度均会由于含水层氧化还原特征的改变而发生显著变

化,在水环境还原性增加时会促进三者浓度均发生上升.因此F3因子可认为是“氧化还原环境因子”.

F4的主要载荷因子为 K^+ 和 NO_3^- ,两者的载荷量分别为0.87和0.77.研究区是我国重要的粮食产区,在农业上为了提高作物产量,化肥的使用在近年来逐年增加,化肥中的钾和氮也会进入土壤中^[44]. K^+ 和 NO_3^- 在灌溉作用下通过下渗进入地下水中,因此F4因子可识别为“农业活动因子”.

结合超标组分在空间上的分布与不同环境因子对水质指标的贡献(图4),受到沉积环境导致的包气带与含水层沉积物高背景值与水-岩之间的溶滤作用影响,高锰地下水在研究区中分布范围广泛.而研究区常规离子的溶滤作用较强,特别是在北部新乡地区的黄河故道带砂土多层互层,地下水径流较为缓

慢,地下水和含水层介质之间的溶滤作用更加充分,同时地下水环境的还原性明显增强,造成该地区硫酸盐岩等溶滤作用产生的组分和As和Fe等氧化还原敏感组分浓度均出现显著增加.F等组分不仅受到溶滤作用和土壤来源影响,同时靠近黄河受到的黄河侧向补给也会造成其富集.而部分地区存在的强烈农业活动会造成 K^+ 和 NO_3^- 超标的点状污染地下水.研究区中引黄河渠与天然河道众多,地表水通过入渗作用会补给地下水,在黄河附近地下水还会受到侧向补给,因此浅层地下水与地表水之间还会存在水力联系.通过不同污染源对地下水的贡献影响结果(图4),未知来源对浅层地下水中的 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 、Mn、Al和F等指标的贡献均超过20%,结合上述分析推测未知源可能为地表水的影响作用.

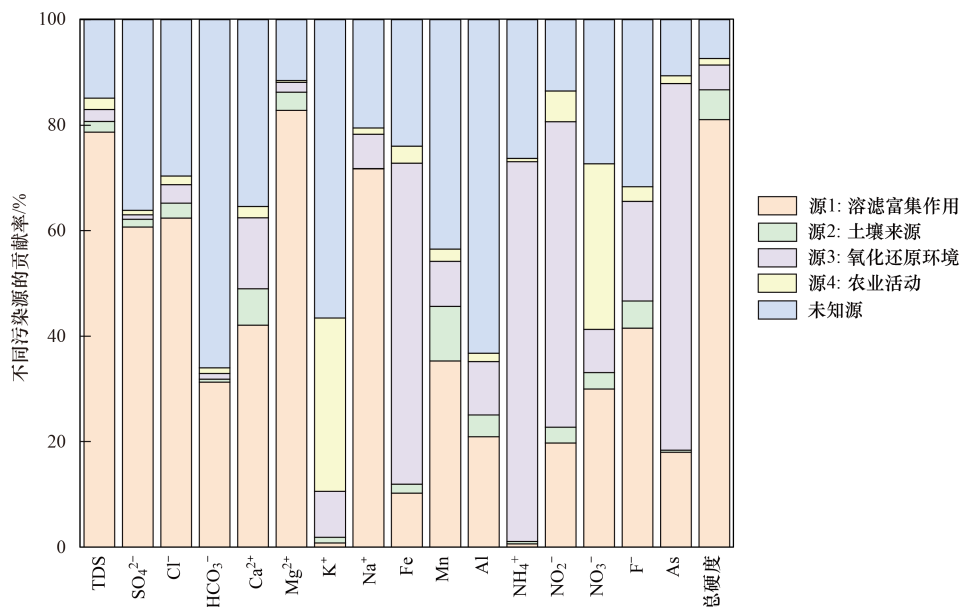


图4 不同环境因子对水质指标的贡献率

Fig 4 Contribution rates of different environmental factors to water quality indicators

4 结论

(1)黄河下游的河南北部浅层地下水整体水质较差,Mn、Fe、TDS、总硬度、 SO_4^{2-} 、F⁻和As等指标的超标率均超过20%,Fe和Mn的超标率均高于60%.在研究区北部的黄河故道地区地下水中TDS、总硬度、硫酸盐、As、Fe、Mn和 NH_4^+ 等浓度高于其余地区,高氟地下水则主要赋存于黄河沿岸,高硝酸盐地下水点状零星分布于研究区.

(2)通过PCA-APCS-MLR识别出研究区浅层地下水主要受到水岩溶滤、土壤来源、氧化还原条件和农业活动4种环境因素的影响,四者的方差累积解释率达到71.24%,地表水可能对地下水产生影响.

(3)在研究区北部与东部的黄河故道区和下游

径流区,地下水与含水层介质之间发生的水-岩溶滤作用更加充分,造成TDS与 SO_4^{2-} 等常规组分浓度增加.同时在黄河故道附近,含水层还原性的显著增强造成Fe、As和 NH_4^+ 等组分的释放.高氟地下水主要分布于黄河沿线两岸,溶滤作用、土壤来源、氧化还原环境和黄河侧向补给共同作用导致其在水中浓度增加.个别地区的农业活动和地表水补给会造成地下水中钾和硝酸盐浓度过高.

参考文献:

- [1] 韩双宝,李甫成,王赛,等.黄河流域地下水资源状况及其生态环境问题[J].中国地质,2021,48(4):1001-1019.
Han S B, Li F C, Wang S, et al. Groundwater resource and eco-environmental problem of the Yellow River Basin[J]. Geology in China, 2021, 48(4): 1001-1019.
- [2] Jia Y F, Xi B D, Jiang Y H, et al. Distribution, formation and human-induced evolution of geogenic contaminated groundwater in

- China: A review [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **643**: 967-993.
- [3] 吕晓立, 刘景涛, 朱亮, 等. 兰州市地下水中“三氮”污染特征及成因[J]. *干旱区资源与环境*, 2019, **33**(1): 95-100.
- Lv X L, Liu J T, Zhu L, *et al.* Distribution and source of nitrogen pollution in groundwater of Lanzhou city [J]. *Journal of Arid Land Resources and Environment*, 2019, **33**(1): 95-100.
- [4] 吕晓立, 刘景涛, 朱亮, 等. 兰州市地下水中铁锰分布特征及成因[J]. *干旱区资源与环境*, 2019, **33**(3): 130-136.
- Lv X L, Liu J T, Zhu L, *et al.* Distribution and source of Fe and Mn in groundwater of Lanzhou city [J]. *Journal of Arid Land Resources and Environment*, 2019, **33**(3): 130-136.
- [5] Feng S, Guo H M, Sun X M, *et al.* Relative importance of hydrogeochemical and hydrogeological processes on arsenic enrichment in groundwater of the Yinchuan Basin, China [J]. *Applied Geochemistry*, 2022, **137**, doi: 10.1016/j.apgeochem.2021.105180.
- [6] 李英, 李洁, 薛忠歧, 等. 银川平原浅层地下水 Fe、Mn 空间分布及影响因素研究[J]. *干旱区资源与环境*, 2018, **32**(5): 110-115.
- Li Y, Li J, Xue Z Q, *et al.* Spatial distribution of iron and manganese in shallow groundwater in Yinchuan Plain [J]. *Journal of Arid Land Resources and Environment*, 2018, **32**(5): 110-115.
- [7] Cao W G, Guo H M, Zhang Y L, *et al.* Controls of paleochannels on groundwater arsenic distribution in shallow aquifers of alluvial plain in the Hetao Basin, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **613-614**: 958-968.
- [8] 徐雄, 肖培平, 孙艳亭, 等. 鲁西南黄河冲积平原地下水氟碘特征及成因分析[J]. *生态与农村环境学报*, 2020, **36**(2): 186-192.
- Xu X, Xiao P P, Sun Y T, *et al.* Study on the characteristics and physical causes of groundwater fluoride and iodide over the Yellow River alluvial plain in the southwest of Shandong province [J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2020, **36**(2): 186-192.
- [9] 张妍, 李发东, 欧阳竹, 等. 黄河下游引黄灌区地下水重金属分布及健康风险评估[J]. *环境科学*, 2013, **34**(1): 121-128.
- Zhang Y, Li F D, Ouyang Z, *et al.* Distribution and health risk assessment of heavy metals of groundwaters in the irrigation district of the lower reaches of Yellow River [J]. *Environmental Science*, 2013, **34**(1): 121-128.
- [10] 刘春华, 张光辉, 杨丽芝, 等. 黄河下游鲁北平原地下水砷浓度空间变异特征与成因[J]. *地球学报*, 2013, **34**(4): 470-476.
- Liu C H, Zhang G H, Yang L Z, *et al.* Variation characteristics and causes of arsenic concentration in shallow groundwater of Northern Shandong plain in the lower reaches of the Yellow River [J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 2013, **34**(4): 470-476.
- [11] 柳风霞, 史紫薇, 钱会, 等. 银川地区地下水水化学特征演化规律及水质评价[J]. *环境化学*, 2019, **38**(9): 2055-2066.
- Liu F X, Shi Z W, Qian H, *et al.* Evolution of groundwater hydrochemical characteristics and water quality evaluation in Yinchuan area [J]. *Environmental Chemistry*, 2019, **38**(9): 2055-2066.
- [12] 贾永锋, 赵萌, 尚长健, 等. 黄河流域地下水环境现状、问题与建议[J]. *环境保护*, 2021, **49**(13): 20-23.
- Jia Y F, Zhao M, Shang C J, *et al.* Current situation and suggestions on groundwater environmental problems in the Yellow River Basin [J]. *Environmental Protection*, 2021, **49**(13): 20-23.
- [13] 陈京鹏, 闫燕, 冯颖, 等. 黄河流域下游德州地区地下水水化学成因及生态环境影响[J]. *环境化学*, 2023, **42**(1): 125-137.
- Chen J P, Yan Y, Feng Y, *et al.* Hydrochemical genesis and ecological environment influence of groundwater in Dezhou city at lower Yellow River Basin [J]. *Environmental Chemistry*, 2023, **42**(1): 125-137.
- [14] 孙龙, 王莉莉, 曹文庚. 黄河下游影响带(河南段)水化学演化规律研究[J]. *人民黄河*, 2021, **43**(12): 91-99.
- Sun L, Wang L L, Cao W G. Evolution of groundwater hydrochemical characteristics in the influence zone of the lower Yellow River in Henan [J]. *Yellow River*, 2021, **43**(12): 91-99.
- [15] 林若静, 孙从建, 陈伟, 等. 汾河下游河谷地区地下水水质特征分析[J]. *干旱区资源与环境*, 2021, **35**(11): 135-142.
- Lin R J, Sun C J, Chen W, *et al.* Groundwater quality characteristics in downstream valley of Fenhe river [J]. *Journal of Arid Land Resources and Environment*, 2021, **35**(11): 135-142.
- [16] 曹文庚, 付宇, 南天, 等. 机器学习在地下水环境背景值与污染风险评价的应用和展望[J]. *地质学报*, 2023, **97**(7): 2408-2424.
- Cao W G, Fu Y, Nan T, *et al.* Machine learning model in groundwater background value and pollution risk assessment: application and prospect [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2023, **97**(7): 2408-2424.
- [17] 付蓉洁, 辛存林, 于爽, 等. 石期河西南子流域地下水重金属来源解析及健康风险评估[J]. *环境科学*, 2023, **44**(2): 796-806.
- Fu R J, Xin C L, Yu S, *et al.* Analysis of heavy metal sources in groundwater and assessment of health risks: an example from the southwest sub-basin of the Shiqi River [J]. *Environmental Science*, 2023, **44**(2): 796-806.
- [18] 陈雅丽, 翁莉萍, 马杰, 等. 近十年中国土壤重金属污染源解析研究进展[J]. *农业环境科学学报*, 2019, **38**(10): 2219-2238.
- Chen Y L, Weng L P, Ma J, *et al.* Review on the last ten years of research on source identification of heavy metal pollution in soils [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, **38**(10): 2219-2238.
- [19] 吕晓立, 刘景涛, 周冰, 等. 塔城盆地地下水氟分布特征及富集机理[J]. *地学前缘*, 2021, **28**(2): 426-436.
- Lv X L, Liu J T, Zhou B, *et al.* Distribution characteristics and enrichment mechanism of fluoride in the shallow aquifer of the Tacheng Basin [J]. *Earth Science Frontiers*, 2021, **28**(2): 426-436.
- [20] 夏绮文, 李炳华, 何江涛, 等. 潮白河再生水生态补给河道区浅层地下水氮转化[J]. *环境科学研究*, 2021, **34**(3): 618-628.
- Xia Q W, Li B H, He J T, *et al.* Nitrogen transformation of shallow groundwater in river area of ecological recharge of reclaimed water in Chaobai River [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2021, **34**(3): 618-628.
- [21] 钱康, 张继, 陈鹏, 等. 云南乌蒙山盘河地区地下水水化学及同位素特征[J]. *地质通报*, 2022, **41**(7): 1291-1299.
- Qian K, Zhang J, Chen P, *et al.* Hydrochemical and isotopic characteristics of groundwater in Panhe area of Wumeng Mountain, Yunnan [J]. *Geological Bulletin of China*, 2022, **41**(7): 1291-1299.
- [22] 张涵, 杜昕宇, 高菲, 等. 联合PMF模型与稳定同位素的地下

- 水污染溯源[J]. 环境科学, 2022, **43**(8): 4054-4063.
- Zhang H, Du X Y, Gao F, *et al.* Groundwater pollution source identification by combination of PMF model and stable isotope technology [J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(8): 4054-4063.
- [23] Zhang Q Q, Wang H W, Xu Z F, *et al.* Quantitative identification of groundwater contamination sources by combining isotope tracer technique with PMF model in an arid area of Northwestern China [J]. *Journal of Environmental Management*, 2023, **325**, doi: 10.1016/j.jenvman.2022.116588.
- [24] Thurston G D, Spengler J D. A quantitative assessment of source contributions to inhalable particulate matter pollution in metropolitan Boston [J]. *Atmospheric Environment*, 1985, **19**(1): 9-25.
- [25] 涂春霖, 杨润柏, 马一奇, 等. 黔西拖长江流域水化学演化特征及驱动因素[J]. 环境科学, 2023, **44**(2): 740-751.
- Tu C L, Yang R B, Ma Y Q, *et al.* Characteristics and driving factors of hydrochemical evolution in Tuochangjiang River Basin, western Guizhou province [J]. *Environmental Science*, 2023, **44**(2): 740-751.
- [26] 孟利, 左锐, 王金生, 等. 基于PCA-APCS-MLR的地下水污染源定量解析研究[J]. 中国环境科学, 2017, **37**(10): 3773-3786.
- Meng L, Zuo R, Wang J S, *et al.* Quantitative source apportionment of groundwater pollution based on PCA-APCS-MLR [J]. *China Environmental Science*, 2017, **37**(10): 3773-3786.
- [27] Haghazadeh H, Johannesson K H, González-Pinzón R, *et al.* Groundwater geochemistry, quality, and pollution of the largest lake basin in the Middle East: Comparison of PMF and PCA-MLR receptor models and application of the source-oriented HHRA approach [J]. *Chemosphere*, 2022, **288**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.132489.
- [28] 蔡奕, 徐佳, 朱勃, 等. 濮阳市浅层地下水位时空演变特征及驱动机制[J]. 灌溉排水学报, 2021, **40**(10): 109-116.
- Cai Y, Xu J, Zhu Q, *et al.* Spatiotemporal variation of shallow groundwater in Puyang of Henan province and its underlying determinants [J]. *Journal of Irrigation and Drainage*, 2021, **40**(10): 109-116.
- [29] 任宇, 曹文庚, 潘登, 等. 2010—2020年黄河下游河南典型灌区浅层地下水中砷和氟的演化特征及变化机制[J]. 岩矿测试, 2021, **40**(6): 846-859.
- Ren Y, Cao W G, Pan D, *et al.* Evolution characteristics and change mechanism of arsenic and fluorine in shallow groundwater from a typical irrigation area in the lower reaches of the Yellow River (Henan) in 2010—2020 [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2021, **40**(6): 846-859.
- [30] Cao W G, Gao Z P, Guo H M, *et al.* Increases in groundwater arsenic concentrations and risk under decadal groundwater withdrawal in the lower reaches of the Yellow River basin, Henan province, China [J]. *Environmental Pollution*, 2022, **296**, doi: 10.1016/j.envpol.2021.118741.
- [31] 何姜毅, 张东, 赵志琦. 豫北大田蔬菜种植区地下水重金属的分布特征及来源解析[J]. 环境化学, 2017, **36**(7): 1537-1546.
- He J Y, Zhang D, Zhao Z Q. Distributions and sources of heavy metals in groundwater of vegetable fields in north Henan province [J]. *Environmental Chemistry*, 2017, **36**(7): 1537-1546.
- [32] 张兆吉, 费宇红. 华北平原地下水可持续利用图集[M]. 北京: 中国地图出版社, 2009.
- [33] 张怀胜, 蔡五田, 边超, 等. 衡水市桃城区浅层高氟地下水水化学特征与成因分析[J]. 科学技术与工程, 2021, **21**(24): 10191-10198.
- Zhang H S, Cai W T, Bian C, *et al.* Hydrochemical characteristics and genetic analysis of shallow high-fluorine groundwater in Taocheng district, Hengshui city [J]. *Science Technology and Engineering*, 2021, **21**(24): 10191-10198.
- [34] 邢丽娜, 郭华明, 魏亮, 等. 华北平原浅层含氟地下水演化特点及成因[J]. 地球科学与环境学报, 2012, **34**(4): 57-67.
- Xing L N, Guo H M, Wei L, *et al.* Evolution feature and genesis of fluoride groundwater in shallow aquifer from North China Plain [J]. *Journal of Earth Sciences and Environment*, 2012, **34**(4): 57-67.
- [35] 赵云章, 邵景力, 闫震鹏, 等. 黄河水对两侧地下水补给范围的初步研究[J]. 人民黄河, 2003, **25**(1): 3-5.
- [36] 寇亚飞, 陈光宇, 王利. 黄淮海平原劣质地下水分布及其成因分析[J]. 人民黄河, 2013, **35**(2): 39-41, 44.
- Kou Y F, Chen G Y, Wang L, *et al.* Analysis of the inferior groundwater distribution and formation causes in Huang-Huai-Hai Plain [J]. *Yellow River*, 2013, **35**(2): 39-41, 44.
- [37] 贾秀阁, 吴冰华, 王唯锦, 等. 河南省浅层原生劣质地下水分布特征研究[J]. 河南科学, 2022, **40**(1): 93-97.
- Jia X G, Wu B H, Wang W J, *et al.* Distribution characteristics of shallow original poor-quality groundwater in Henan province [J]. *Henan Science*, 2022, **40**(1): 93-97.
- [38] 蔡玲, 胡成, 陈植华, 等. 江汉平原东北部地区高铁锰地下水成因与分布规律[J]. 水文地质工程地质, 2019, **46**(4): 18-25.
- Cai L, Hu C, Chen Z H, *et al.* Distribution and genesis of high Fe and Mn groundwater in the northeast of the Jiangnan Plain [J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2019, **46**(4): 18-25.
- [39] 马玉凤, 李双权, 潘星慧. 黄河冲积扇发育研究述评[J]. 地理学报, 2015, **70**(1): 49-62.
- Ma Y F, Li S Q, Pan X H. A review on development of the Yellow River alluvial fan [J]. *Acta geographica sinica*, 2015, **70**(1): 49-62.
- [40] Qiao W, Cao W G, Gao Z P, *et al.* Contrasting behaviors of groundwater arsenic and fluoride in the lower reaches of the Yellow River basin, China: Geochemical and modeling evidences [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, **851**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2022.158134.
- [41] 李谨丞, 曹文庚, 潘登, 等. 黄河冲积扇平原浅层地下水中氮循环对砷迁移富集的影响[J]. 岩矿测试, 2022, **41**(1): 120-132.
- Li J C, Cao W G, Pan D, *et al.* Influences of nitrogen cycle on arsenic enrichment in shallow groundwater from the Yellow River alluvial fan plain [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2022, **41**(1): 120-132.
- [42] Gao Z P, Weng H C, Guo H M. Unraveling influences of nitrogen cycling on arsenic enrichment in groundwater from the Hetao Basin using geochemical and multi-isotopic approaches [J]. *Journal of Hydrology*, 2021, **595**, doi: 10.1016/j.jhydrol.2021.125981.
- [43] 王仕琴, 郑文波, 孔晓乐. 华北农区浅层地下水硝酸盐分布特征及其空间差异性[J]. 中国生态农业学报, 2018, **26**(10): 1476-1482.
- Wang S Q, Zheng W B, Kong X L. Spatial distribution characteristics of nitrate in shallow groundwater of the agricultural area of the North China Plain [J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2018, **26**(10): 1476-1482.
- [44] 张虹, 魏兴萍, 彭名涛. 重庆市浅层地下水污染源解析与环境影响因素识别[J]. 环境科学研究, 2021, **34**(12): 2896-2906.

- Zhang H, Wei X P, Peng M T. Analysis of pollution sources and identification of environmental influencing factors of shallow groundwater in Chongqing, China[J]. Research of Environmental Sciences, 2021, **34**(12): 2896-2906.
- [45] 秦子元, 高瑞忠, 张生, 等. 西北旱区盐湖盆地地下水化学组分源解析[J]. 环境科学研究, 2019, **32**(11): 1790-1799.
- Qin Z Y, Gao R Z, Zhang S, *et al.* Source identification of groundwater chemical components in the salt lake basin of northwest arid area, China [J]. Research of Environmental Sciences, 2019, **32**(11): 1790-1799.
- [46] 陈慧, 赵鑫宇, 常帅, 等. 华北平原典型城市(石家庄)地下水重金属污染源解析与健康风险评估[J]. 环境科学, 2023, **44**(9): 4884-4895.
- Chen H, Zhao X Y, Chang S, *et al.* Source analysis and health risk assessment of heavy metals in groundwater of Shijiazhuang, a typical city in North China Plain [J]. Environmental Science, 2023, **44**(9): 4884-4895.
- [47] Zhi C S, Cao W G, Wang Z, *et al.* Genesis of As in the groundwater with extremely high salinity in the Yellow River delta, China [J]. Applied Geochemistry, 2022, **139**, doi: 10.1016/j.apgeochem.2022.105229.
- [48] Ren Y, Cao W G, Li Z Y, *et al.* Identification of arsenic spatial distribution by hydrogeochemical processes represented by different ion ratios in the Hohhot Basin, China [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2023, **30**(2): 2607-2621.
- [49] 郭华明, 高志鹏, 修伟. 地下水氮循环与砷迁移转化耦合的研究现状和趋势[J]. 水文地质工程地质, 2022, **49**(3): 153-163.
- Guo H M, Gao Z P, Xiu W. Research status and trend of coupling between nitrogen cycle and arsenic migration and transformation in groundwater systems [J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2022, **49**(3): 153-163.



CONTENTS

Impacts of Anthropogenic Emission Reduction on Urban Atmospheric Oxidizing Capacity During the COVID-19 Lockdown	ZHU Jian-lan, QIN Mo-mei, ZHU Yan-hong, <i>et al.</i> (617)
Transport and Potential Sources Regions of Double High Pollution in Nanjing by Different Synoptic Situations	QIN Yang, HU Jian-lin, KONG Hai-jiang (626)
Differences of Three Methods in Determining Ozone Sensitivity in Nanjing	CHEN Gan-yu, LI Xun, LI Lin, <i>et al.</i> (635)
Characteristics of Ozone Concentration in Shanghai and Its Associated Atmospheric Circulation Background During Summer Half-years from 2006 to 2021	ZHENG Qing-feng, LIANG Ping, DUAN Yu-sen, <i>et al.</i> (645)
Distribution Characteristics of Near Surface Ozone Volume Fraction in Shanxi Province Based on Atmospheric Composition Observation Network	LI Ying, WANG Shu-min, PEI Kun-ning, <i>et al.</i> (655)
Photochemical Mechanism and Control Strategy Optimization for Summertime Ozone Pollution in Yining City	WANG Wen-ting, GU Chao, LI Li-ming, <i>et al.</i> (668)
Characteristics, Sources, and Ozone-sensitive Species of VOCs in Four Seasons in Yuncheng	YIN Shi-jie, LIU Xin-gang, LIU Ya-fei, <i>et al.</i> (678)
Pollution Characteristics, Source Analysis, and Activity Analysis of Atmospheric VOCs During Winter and Summer Pollution in Zhengzhou	LAI Meng-jie, ZHANG Dong, YU Shi-jie, <i>et al.</i> (689)
Pollution Characteristics, Sources, and Secondary Generation of Organic Acids in PM _{2.5} in Zhengzhou	LI Zi-han, DONG Zhe, SHANG Lu-qi, <i>et al.</i> (700)
Nonlinear Variations in PM _{2.5} Concentration in the Three Major Urban Agglomerations in China	WU Shu-qi, GU Yang-yang, ZHANG Tian-yue, <i>et al.</i> (709)
Medium and Long-term Carbon Emission Projections and Emission Reduction Potential Analysis of the Lingang Special Area Based on the LEAP Model	WU Qiong, MA Hao, REN Hong-bo, <i>et al.</i> (721)
Dynamic Analysis on Carbon Metabolism of the Northern Region of China Under the Background of Carbon Emission Trading Policy	ZHENG Hong-mei, SHEN Fang, XU Guang-yao, <i>et al.</i> (732)
Carbon Reduction Analysis of Life Cycle Prediction Assessment of Hydrogen Fuel Cell Vehicles; Considering Regional Features and Vehicle Type Differences	MA Jing, CAI Xu, ZHANG Chun-mei, <i>et al.</i> (744)
Nitrate Pollution Characteristics and Its Quantitative Source Identification of Major River Systems in China	WEI Ying-huai, HU Min-peng, CHEN Ding-jiang (755)
Effects of Land Use Structure and Spatial Pattern at Different Temporal and Spatial Scales on Water Quality in Suzhou Creek	TAN Juan, XIONG Li-jun, WANG Qing, <i>et al.</i> (768)
Spatial-temporal Variation in Water Quality of Rain-source Rivers in Shenzhen from 2015 to 2021 and Its Response to Rainfall	WEI Bi-ying, CHENG Jian-mei, SU Xiao-yu, <i>et al.</i> (780)
Chemical Characteristics of Shallow Groundwater in the Yellow River Diversion Area of Henan Province and Identification of Main Control Pollution Sources	WANG Shuai, REN Yu, GUO Hong, <i>et al.</i> (792)
Chemical Characteristics and Genetic Analysis of Karst Groundwater in the Beijing Xishan Area	GUO Gao-xuan, DAI Yin-dong, XU Liang, <i>et al.</i> (802)
Hydrochemical Characteristics and Its Origin of Surface Water and Groundwater in Dianbu River Basin	ZHENG Tao, QIN Xian-yan, WU Jian-xiong (813)
Hydrochemical Characteristics and Genesis Mechanism of Groundwater in the Dry Period in the Zhangjiakou Area	JIN Ai-fang, YIN Xiu-lan, LI Chang-qing, <i>et al.</i> (826)
Distribution of Typical Resistant Bacteria and Resistance Genes in Source Water of the Middle and Lower Reaches of the Yellow River	MIN Wei, GAO Ming-chang, SUN Shao-fang, <i>et al.</i> (837)
Contamination Characteristics, Detection Methods, and Control Methods of Antibiotic Resistance in Pharmaceutical Wastewater	PENG An-ping, GAO Hu, ZHANG Xin-bo (844)
Effect of Water Components on Aggregation and Sedimentation of Polystyrene Nano-plastics	TANG Duan-yang, ZHENG Wen-li, CHEN Guan-tong-yi, <i>et al.</i> (854)
Lead Removal from Water by Calcium-containing Biochar with Saturated Phosphate	LIU Tian, LÜ Si-lu, DU Xing-guo, <i>et al.</i> (862)
Preparation of Chitosan-modified Biochar and Its Adsorption Mechanism for Cd ²⁺ in Aqueous Solution	JIANG Ling, AN Jing-yue, YUE Xiao-qiong, <i>et al.</i> (873)
Efficacy and Mechanism of Tetracycline Adsorption by Boron-doped Mesoporous Carbon	ZOU Zhen, XU Lu, QIAO Wei, <i>et al.</i> (885)
Adsorption Properties of Magnetic Phosphorous Camellia Oleifera Shells Biochar to Sulfamethoxazole in Water	HAN Shuai-peng, TANG Li-wen, LIU Qin, <i>et al.</i> (898)
High Resolution Emission Inventory of Greenhouse Gas and Its Characteristics in Guangdong, China	LU Qing, TANG Ming-shuang, LIAO Tong, <i>et al.</i> (909)
Ecosystem CO ₂ Exchange and Its Environmental Regulation of a Restored Wetland in the Liaohe River Estuary	LIU Si-qi, CHEN Hong, XING Qing-hui, <i>et al.</i> (920)
Effects of Biochar Application Two Years Later on N ₂ O and CH ₄ Emissions from Rice-Vegetable Rotation in a Tropical Region of China	HU Yu-jie, TANG Rui-jie, HU Tian-yi, <i>et al.</i> (929)
Research and Application Progress of Biochar in Amelioration of Saline-Alkali Soil	WEI Ying, JIAO Le, ZHANG Peng, <i>et al.</i> (940)
Effect of No-tillage on Soil Aggregates in Farmland: A Meta Analysis	XU Yi-ping, RAO Yue-yue, MENG Yan, <i>et al.</i> (952)
Spatio-temporal Evolution and Multi-scenario Simulation of Carbon Storage in Karst Regions of Central Guizhou Province; Taking Puding County as An Example	LI Yue, LUO Hong-fen (961)
Effects of Different Modifiers on Aggregates and Organic Carbon in Acidic Purple Soil	LI Yue, XU Man, XIE Yong-hong, <i>et al.</i> (974)
Effect of Ca Modified Biochar on the Chemical Speciation of Soil Phosphorus and Its Stabilization Mechanism	ZHANG Chao, ZHAI Fu-jie, SHAN Bao-qing (983)
Plant Diversity Changes and Its Driving Factors of Abandoned Land at Different Restoration Stages in the Middle of the Qinling Mountains	YAN Cheng-long, XUE Yue, WANG Yi-fei, <i>et al.</i> (992)
Contamination Characteristics and Ecological Risk of Antibiotics in Contaminated Sites of Typical Pharmaceutical Factories in China	YANG Jiong-bin, HUANG Zheng, ZHAO Jian-liang, <i>et al.</i> (1004)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils of Guangzhou	ZOU Zi-hang, CHEN Lian, ZHANG Pei-zhen, <i>et al.</i> (1015)
Quantifying the Contribution of Soil Heavy Metals to Ecological and Health Risk Sources	PAN Yong-xing, CHEN Meng, WANG Xiao-tong (1026)
Potential Ecological Risk Characteristics and Source Apportionment of Heavy Metals in Farmland Soils around Typical Factories in Hunan Province Based on Monte-Carlo Simulation	LUO Hao-jie, PAN Jun, CHEN Xiao-xia, <i>et al.</i> (1038)
Health Risk Assessment for an Arsenic-contaminated Site Based on Monte Carlo Simulation and Parameters Optimization	YUAN Bei, LIU Hu-peng, DU Ping, <i>et al.</i> (1049)
Pollution Source Apportionment of Heavy Metals in Cultivated Soil Around a Red Mud Yard Based on APCS-MLR and PMF Models	SHEN Zhi-jie, LI Jie-qin, LI Cai-xia, <i>et al.</i> (1058)
Characteristics and Mechanism of Cd Release and Transport in Soil Contaminated with PE-Cd	WANG Di, XU Shao-hui, SHAO Ming-yan, <i>et al.</i> (1069)
Characterization of Reductive Dechlorination of Chlorinated Ethylenes by Anaerobic Consortium	LI Wei, LIU Gui-ping, LIU Jun, <i>et al.</i> (1080)
Analysis of Heavy Metal Pollution Evaluation and Correlation of Farmland Soil and Vegetables in Zhaotong City	ZHANG Hao, DONG Chun-yu, YANG Hai-chan, <i>et al.</i> (1090)
Safe Utilization Effect of Passivator on Mild to Moderate Cadmium Contaminated Farmland	WANG Xiao-jing, ZHANG Dong-ming, CAO Yang, <i>et al.</i> (1098)
Simultaneous Immobilization of Cadmium and Arsenic in Paddy Soils with Novel Fe-Mn Combined Graphene Oxide	YUAN Jing, WU Ji-zi, LIAN Bin, <i>et al.</i> (1107)
Effects of the Application of Irrigation Water Containing Zn at the Key Growth Period on the Uptake and Transport of Cd in Rice	ZHOU Xia, HU Yu-dan, ZHOU Hang, <i>et al.</i> (1118)
Effects of Exogenous Zinc on Growth and Root Architecture Classification of Maize Seedlings Under Cadmium Stress	ZHANG Hui-hong, WEI Chang, LIU Hai-tao, <i>et al.</i> (1128)
Mitigative Effect of Rare Earth Element Cerium on the Growth of Zinc-stressed Wheat (<i>Triticum aestivum</i> L.) Seedlings	ZHANG Jing-jing, XU Zheng-yang, JIAO Qiu-juan, <i>et al.</i> (1141)
Two-stage Inhibition Effects of <i>Burkholderia</i> sp. Y4 Application on Cadmium Uptake and Transport in Wheat	GUO Jia-jia, WANG Chang-rong, LIU Zhong-qi, <i>et al.</i> (1150)
Effects of Combined Stress of High Density Polyethylene Microplastics and Chlorimuron-ethyl on Soybean Growth and Rhizosphere Bacterial Community	HU Xiao-yue, HUA Zi-wei, YAO Lun-guang, <i>et al.</i> (1161)
Human Accumulation and Toxic Effects of Microplastics: A Critical Review	BAO Ya-bo, WANG Cheng-chen, PENG Wu-guang, <i>et al.</i> (1173)
Overview of the Application of Machine Learning for Identification and Environmental Risk Assessment of Microplastics	BAI Run-hao, FAN Rui-qi, LIU Qi, <i>et al.</i> (1185)
Research Process on the Combined Pollution of Microplastics and Typical Pollutants in Agricultural Soils	HOU Yu-qing, LI Bing, WANG Jin-hua, <i>et al.</i> (1196)
Research Progress in Electrochemical Detection and Removal of Micro/Nano Plastics in Water	ZHENG Wei-kang, LIU Zhen-zhong, XIANG Xiao-fang (1210)
Factors Influencing Willingness of Farmers to Pay for Agricultural Non-point Source Pollution Control Based on Distributed Cognitive Theory	GUO Chen-hao, LI Lin-fei, XIA Xian-li (1222)