Eco-Environmental Knowledge Web

环境科学
ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

$PM_{2.5}$和O_3污染协同防控区的遥感精细划定与分析
李沈鑫，邹滨，张凤英，刘宁，薛琛昊，刘婧



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社

2022年10月
第43卷 第10期
Vol.43 No.10

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第43卷 第10期
2022年10月15日

目 次

$PM_{2.5}$和O_3污染协同防控区的遥感精细划定与分析 …… 李沈鑫, 邹滨, 张凤英, 刘宁, 薛琛昊, 刘婧(4293)
广州市冬季一次典型臭氧污染过程分析 …… 裴成磊, 谢雨彤, 陈希, 张涛, 邱晓暖, 王瑜, 王在华, 李梅(4305)
佛山臭氧浓度预报方程的建立与应用 …… 陈辰, 洪莹莹, 谭浩波, 司徒淑娉, 程银琳, 步巧利, 吴蒙, 潘巧英(4316)
乌海市高分辨率大气污染源排放清单构建及其在臭氧污染成因探究中的应用 …… 张瑞欣, 楚波, 尚春林, 曹喜萍, 李光耀, 朱玉凡, 刘晓, 夏佳琦, 陈强(4327)
结合在线监测和自动识别系统分析东海沿岸船舶排放特征 …… 邱浩, 刘丹彤, 吴杨周, 李思遠, 丁朔, 胡康, 张家乐, 陈梅汀(4338)
机动车制动磨损颗粒物及挥发性有机物的组分特征 …… 门正宇, 刘笃优, 郭全有, 张静, 彭剑飞, 吴琳, 毛洪钧(4348)
笼养肉鸡舍冬季挥发性有机物排放特征 …… 曹甜甜, 郑云昊, 张羽, 王悦, 丛群欣, 王源昊, 董红敏(4357)
上海市生活垃圾房气溶胶中可培养细菌污染状况及种群特征 …… 卢冰洁, 张翔, 王川, 邰俊, 李丹(4367)
浙江省2008~2018年人为源氨排放清单及分布特征 …… 方利江, 杨一群, 叶观琼(4380)
“双碳”目标下钢铁行业控煤降碳路线图 …… 薛英岚, 张静, 刘宇, 陈瑜, 孙健, 蒋洪强, 张伟, 曹东(4392)
空间关联网络结构特征的减排效应:基于城市群视角 …… 郑航, 叶阿忠(4401)
中国对外直接投资的减污降碳效应及其实现机制 …… 白梓函, 吕连宏, 赵明轩, 张楠, 罗宏(4408)
近年全国地表水水质变化特征 …… 嵇晓燕, 侯欢欢, 王姗姗, 杨凯(4419)
湟水河流域地表水体微塑料分布、风险及影响因素 …… 范梦苑, 黄懿梅, 张海鑫, 李好好, 黄倩(4430)
汾河流域地表水水化学同位素特征及其影响因素 …… 赵春红, 申豪勇, 王志恒, 梁永平, 赵一, 谢浩, 唐春雷(4440)
城镇化进程中珠江三角洲高锰地下水赋存特征及成因 …… 吕晓立, 刘景涛, 韩占涛, 朱亮, 李海军(4449)
喀什噶尔河下游平原区地下水咸化特征及成因分析 …… 鲁涵, 曾妍妍, 周金龙, 孙英(4459)
重庆市老龙洞地下河流域硝酸盐来源和生物地球化学过程的识别 …… 王雨旸, 杨平恒, 张洁茹(4470)
蓝藻水华过程中优势种群演替模式、效应及驱动因子分析 …… 欧阳添, 赵璐, 纪璐璐, 杨宋琪, 郑保海, 杜雨欣, 李佳欣, 李玉鑫, 施军琼, 吴忠兴(4480)
珠海市磨刀门水道输水水源水库群浮游植物群落特征及其环境驱动因子 …… 张茉莉, 王恩瑞, 昌盛, 王山军, 金德才, 樊月婷, 张坤锋, 谢琼, 付青(4489)
营养物质对铜绿微囊藻生长和藻际细菌的影响 …… 吕萍, 李慧莉, 徐勇, 郑效旭, 黄振华, 王聪, 徐圣君, 庄绪亮(4502)
老化作用对微塑料吸附四环素的影响及其机制 …… 王林, 王姝歆, 曾祥英, 何杨, 黄雯, 郑世界, 张建强(4511)
沉积物和土壤中胶体对氯霉素吸附行为的影响 …… 晏彩霞, 罗燕清, 聂明华, 周旋, 丁明军(4522)
历史抗生素胁迫改变磺胺甲噁唑和甲氧苄啶对活性污泥的影响:ARGs及其潜在宿主 …… 张忠兴, 樊晓燕, 李星, 高玉玺, 赵君如(4536)
阳朔典型铅锌矿区流域土壤重金属空间分布特征及来源解析 …… 陈盟, 潘泳兴, 黄奕翔, 王檑橦, 张睿东(4545)
白洋淀及周边土壤重金属的分布特征及生态风险评估 …… 郑飞, 郭欣, 汤名扬, 朱冬, 董四君, 康乐, 陈兵(4556)
基于地理探测器的镇域尺度土壤重金属含量空间分异及其影响因素分析 …… 龚仓, 王亮, 王顺祥, 张志翔, 董航, 刘玖芬, 王德伟, 严步青, 陈映(4566)
燃煤电厂重金属排放与周边土壤中重金属污染特征及健康风险 …… 车凯, 陈崇明, 郑庆宇, 范辉, 魏明磊, 罗蓬, 郁金星(4578)
海南岛半干旱区农用地土壤重金属富集因素、健康风险及来源识别 …… 杨剑洲, 龚晶晶, 王振亮, 高健翁, 杨建坤, 胡树起, 唐世新(4590)
九龙江口红树林表层沉积物重金属赋存形态及污染评价 …… 张华兰, 于瑞莲, 万瑞安, 胡恭任, 黄华斌, 吴雅清(4601)
我国茶叶主产区有机肥重金属含量现状 …… 伊晓云, 方丽, 杨向德, 马立锋, 刘美雅, 张群峰, 倪康, 石元值(4613)
甘肃省农业土壤邻苯二甲酸酯累积特征及来源分析 …… 陈玉玉, 张光全, 张杨, 李明凯, 郝佳欣, 熊有才, 李崇霄, 曹靖(4622)
三峡库区澎溪河不同高程消落带土壤磷形态及磷酸酶活性分布特征 …… 高艺伦, 方芳, 唐子超, 张蕊, 蒋艳雪, 郭劲松(4630)
塔里木盆地北缘绿洲不同连作年限棉田土壤有机碳组分特征及其与理化因子的相关性 …… 李昕竹, 贡璐, 唐军虎, 罗艳, 丁肇龙, 朱海强, 张涵, 李蕊希(4639)
黄土丘陵区柠条人工林不同深度土壤呼吸速率对土壤温湿度的响应 …… 孙亚荣, 王亚娟, 赵敏, 薛文艳, 梁思琦, 刘乐, 刘超, 陈云明(4648)
基于Meta-analysis的生物炭对土壤硝态氮淋失和磷酸盐固持影响 …… 姜志翔, 崔爽, 张鑫, 郗敏, 孙德茂(4658)
低分子有机酸强化植物修复重金属污染土壤的作用与机制 …… 方治国, 谢俊婷, 杨青, 卢烨桢, 黄海, 朱芸娴, 尹思敏, 吴鑫涛, 都韶婷(4669)
无机钝化剂对镉污染酸性水稻土的修复效果及其机制 …… 张剑, 孔繁艺, 卢升高(4679)
改良铅锌矿渣对栾树幼苗铅锌富集与耐性机制 …… 谢天志, 陈永华, 苏荣葵, 刘慧, 姚海松(4687)
CaO_2@FA复合材料富集磷效能及其回收物对土壤改良作用 …… 岳薇, 李大鹏, 吴玲予, 王璐, 汤尧禹, 朱企, 黄勇(4697)
早稻秸秆还田和减钾对晚稻产量和土壤肥力的影响 …… 黄巧义, 黄建凤, 黄旭, 吴永沛, 李苹, 付弘婷, 唐拴虎, 刘一锋, 徐培智(4706)
秸秆连续还田配施化肥对稻-油轮作土壤碳库及作物产量的影响 …… 蔡影, 付思伟, 张博睿, 胡宏祥, 刘文雯, 俞金涛, 贾临东, 刘运峰(4716)
化肥减量配施秸秆对双季稻田固氮微生物群落的影响 …… 陈凯鹏, 韦菊娴, 陈丹, 王聪, 沈健林, 李勇, 吴金水(4725)
化肥减量与有机物料添加对华北潮土微生物氮循环功能基因丰度和氮转化遗传潜力的影响 …… 李胜君, 胡菏, 李刚, 王蕊, 赵建宁, 张贵龙, 修伟明(4735)
长期覆膜条件下农田土壤微生物群落的响应特征 …… 胡志娥, 肖谋良, 丁济娜, 季剑虹, 陈剑平, 葛体达, 鲁顺保(4745)
长期秸秆还田对潮土真菌群落、酶活性和小麦产量的影响 …… 马垒, 李燕, 魏建林, 李子双, 周晓琳, 郑福丽, 吴小宾, 王利, 刘兆辉, 谭德水(4755)
土壤改良剂对再生水滴灌根际土壤菌群多样性及病原菌和抗生素抗性基因丰度的影响 …… 崔丙健, 崔二苹, 刘春成, 胡超, 樊向阳, 李中阳, 高峰(4765)
氮素对苜蓿植物修复垃圾堆场镉-多环芳烃复合污染土壤及土壤细菌群落结构的影响 …… 李怡佳, 马俊伟, 李玉倩, 肖琛, 沈心怡, 牛云, 陈家军(4779)
抗生素降解菌剂对猪粪堆肥腐熟和细菌群落演替的影响 …… 李玮琳, 张昕, 马军伟, 孙万春, 成琪璐, 林辉(4789)
《环境科学》征订启事(4337) 《环境科学》征稿简则(4407) 信息(4521, 4705, 4800)

Eco-Environmental Knowledge Web
环 境 科 学
Environmental Science
第43卷第10期 2022年10月
Vol.43,No.10 Oct.,2022

城镇化进程中珠江三角洲高锰地下水赋存特征及成因

吕晓立[1], 刘景涛[2,3*], 韩占涛[4], 朱亮[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, 石家庄 050061; 3. 河北省地下水污染机理与修复重点实验室, 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查院, 石家庄 050021)

摘要: 地下水中高浓度的锰对人体健康存在危害,快速城镇化地区锰来源复杂. 基于不同历史时期的2500余组水化学数据,运用数理统计和主成分分析等技术方法,研究了珠江三角洲地区不同含水层和不同城镇化水平地区地下水中锰的空间分布特征、来源及其成因. 结果表明,孔隙含水层地下水中锰含量明显高于裂隙和岩溶含水层. 孔隙高锰地下水比例是裂隙和岩溶含水层的2倍. 高锰地下水在城镇化和城郊地区比例明显高于非城镇化地区. 在区域尺度上,还原条件下沉积地层中有机质的分解和铁锰(氧)氢氧化物的还原溶解可能是控制孔隙含水层锰浓度升高的主要因素. 裂隙含水层中高锰地下水可能受城镇化伴随的低氧生活污水渗漏和工业化伴随的工业废水入渗影响. 地下水pH值和氧化还原条件是控制研究区地下水中锰浓度的重要因素. 孔隙高锰地下水受控于还原条件,而裂隙和岩溶高锰地下水弱酸性环境是其重要影响因素. 近10年来,研究区地下水环境稳中向好,地下水氧化还原电位和pH不同程度地升高不利于高锰地下水的形成,这也是城镇化进程中不同类型含水层地下水中Mn^{2+}浓度总体降低的主要成因.

关键词:地下水中锰; 分布特征; 驱动因素; 城镇化; 主成分分析
中图分类号: X523 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2022)10-4449-10 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.202111136

Characteristics and Causes of High-manganese Groundwater in Pearl River Delta During Urbanization

LÜ Xiao-li[1], LIU Jing-tao[2,3*], HAN Zhan-tao[4], ZHU Liang[2], LI Hai-jun[5]
(1. China Institute of Geo-Environmental Monitoring, Beijing 100081, China; 2. Institute of Hydrogeology and Environmental Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Shijiazhuang 050061, China; 3. Hebei Key Laboratory of Groundwater Remediation, Shijiazhuang 050061, China; 4. Technical Centre for Soil, Agriculture and Rural Ecology and Environment, Ministry of Ecology and Environment, Beijing 100012, China; 5. Hebei Investigation Institute of Hydrogeology and Engineering Geology, Shijiazhuang 050021, China)

Abstract: The high concentration of iron and manganese in groundwater is harmful to human health, and the sources of manganese in rapidly urbanization areas are complex. Based on more than 2500 sets of hydrochemical data in different historical periods, the spatial distribution characteristics, sources, and genesis of groundwater manganese in different aquifers and areas with different urbanization levels in the Pearl River Delta were studied by using mathematical statistics and principal component analysis. The results showed that the concentration of manganese in groundwater in the pore aquifer was obviously higher than that in the fissure and karst aquifer. The proportion of high-manganese groundwater in the pore aquifer was twice that in the fissure and karst aquifer. The proportion of high-manganese groundwater in urbanized and suburban areas was significantly higher than that in non-urbanized areas. On a regional scale, the decomposition of organic matter and the reductive dissolution of Fe-Mn (oxygen) hydroxide in sedimentary strata under reductive conditions may have been the main factors controlling the increase in manganese concentration in pore aquifers. High-manganese groundwater in fissured aquifers may have been affected by low-oxygen domestic sewage leakage accompanying urbanization and industrial wastewater leakage and infiltration accompanying industrialization. The pore high-manganese groundwater was controlled by reduction conditions, and the weakly acidic environment of fissure and karst high-manganese groundwater was the important influencing factor. In the past 10 years, the groundwater environment in the study area has been improving, and the increase in groundwater redox potential and pH was not conducive to the formation of high-manganese groundwater, which was also the main cause of the overall decrease in Mn^{2+} concentration in groundwater of different types of aquifers in the process of urbanization.

Key words: manganese in groundwater; distribution characteristics; driving factors; urbanization; principal component analysis

锰(Mn)是地壳中储量丰富的可变价元素之一,地下水中普遍存在可溶性的二价锰离子(Mn^{2+})[1]. 含有高浓度锰的地下水不仅会引起水颜色和浊度的变化,更会对人体造成慢性中毒,对人体健康构成威胁. 有研究表明,长期饮用高浓度锰的地下水会引起消化系统和神经系统疾病[2,3]. 人体内锰的过量累积会导致器官损害、肝硬化、肝细胞癌、关节疼痛和含铁血黄素疾病等[4,5]. 饮用水中锰浓度升高与儿童不良的认知、记忆和注意力等行为有关[6]. 中国地下水质量标准中ρ(Mn)限值为0.1 mg·L^{-1}[7]. 世界上很多国家存在高锰地下水,新西兰、瑞典、孟加拉国、尼日利亚、中国和美国北卡罗来纳州等[8,9]. 中国有18个省存在地下水中锰浓度超标,主要分布在大型冲积平原和内陆盆地,河北南部、宁夏北部、陕西、山西、青海、内蒙古、珠江三角洲

收稿日期: 2021-11-14; **修订日期**: 2022-01-28
基金项目: 中国地质调查局地质调查项目(DD20221749, DD20190322, DD20190331, DD20160308)
作者简介: 吕晓立(1978~),女,硕士,高级工程师,主要研究方向为水文地球化学演化,E-mail:2767398591@qq.com
* 通信作者,E-mail:liujingtao@mail.cgs.gov.cn

和东北平原大部分地区均存在高浓度锰地下水[10,11]. 高锰地下水对生态环境及饮用水安全存在潜在危害,地下水中锰含量升高导致我国部分地区出现“水质型缺水”问题[10].

高锰地下水的赋存往往受到水文地球化学环境、含水层介质以及地下水补径排条件等自然因素控制,天然条件下沉积物中的含锰矿物在风化溶滤作用下进入含水层[12,13]. pH 值和氧化还原电位(Eh)是地下水中锰迁移富集的主要控制因素; 在较低的 Eh 和 pH 条件下,锰主要以易于溶解的 Mn^{2+} 形式存在[14,15]. 此外,城镇化背景下,含锰工业废水的不合理排放是造成地下水中锰浓度升高的重要影响因素[16~18]. 20 世纪 80 年代以来,珠江三角洲经济进入快速发展阶段,近 30 年来,受城镇化和工业化影响,该区地表水水质不断恶化,地下水资源已成为该地区饮用水和工业用水的替代水源[19]. 针对以上问题,本文以城镇化工业化快速发展的珠江三角洲为研究区,分析不同历史时期各含水层地下水中锰离子的来源、赋存特征及其影响因素,以期为当地地下水资源的保护和利用提供参考,也为我国沿海三角洲地区复杂含水层中锰来源解析与污染预防提供借鉴.

1 材料与方法

1.1 水文地质概况

珠江三角洲位于中国南部沿海地区,南邻南海,东、西、北三面低山环绕,中部为河网密布的三角洲平原区,面积约为41 698 km^2(图 1 和图 2). 包含广州、深圳、惠州、东莞、佛山、肇庆、中山、珠海和江门等 9 个城市. 研究区为典型的南亚热带季风湿润气候,多年平均气温约为 21.9℃,多年平均降雨量约为2 000 mm,雨量充沛. 珠江三角洲平原区上覆第四纪松散沉积物,由第四纪中更新世以来的砂砾、砂、砂质黏土和淤泥层组成[20]. 基底岩石包括页岩、砂岩、石灰岩、白云岩、花岗岩和片麻岩,年代从寒武纪到第三纪均有出露. 三角洲沉积层由海陆相交互堆积物构成,含水层整体上从三角洲后缘向前缘,以粗颗粒的单层结构逐步过度为细颗粒为主的双层到多层结构,其中,西、北三角洲中部地带含水层厚度达 40 m. 三角洲平原区分布松散岩类孔隙水,主要受大气降水、农业灌溉入渗和渠系渗漏补给. 丘陵区分布泥岩、砂岩和页岩等基岩裂隙水,水量较贫乏. 三角洲平原区周围分布少量的岩溶含水层,水量较丰富. 研究区地下水总体上自北向南径流汇入南海[21].

1.2 城市化进程

珠江三角洲是中国最重要的经济区之一. 在过去的 30 年中,经历了快速的城镇化和工业化. 根据土地利用类型,珠江三角洲可分为城市化地区、城郊地区和非城市化地区(图 3). 工业化的高速发展加快了城市化进程,研究区耕地面积持续减少,建设用地和工业用地持续增加,城乡一体化基本实现. 珠江三角洲地区建设用地向三角洲外围扩张,由 1995 年的5 200 km^2,扩大到 2018 年的13 000 km^2[22]. 而

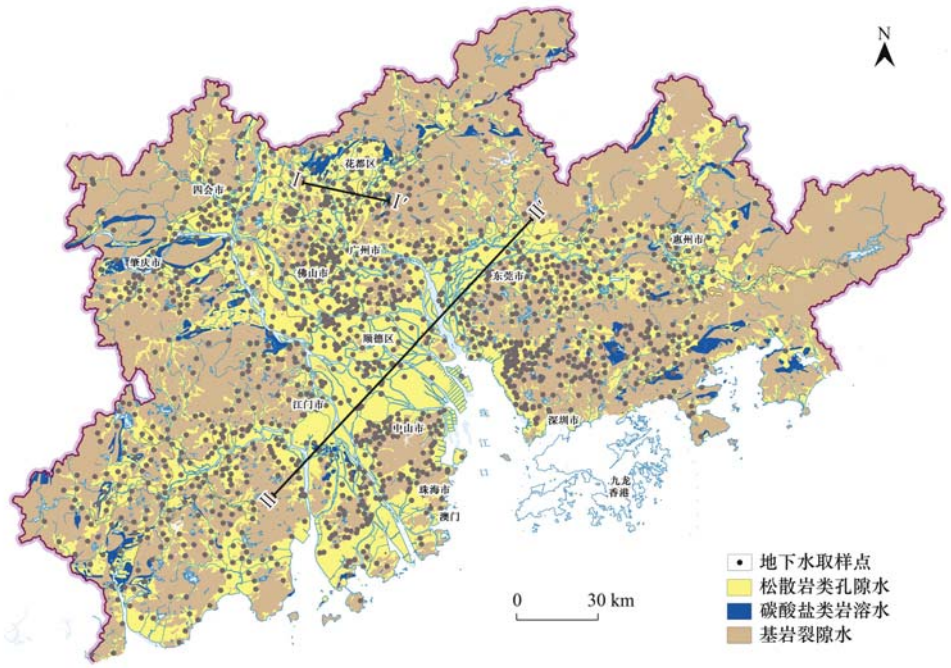


图 1 研究区水文地质概况及地下水采样点分布示意

Fig. 1 Hydrogeological survey and distribution of groundwater sampling points in the study area

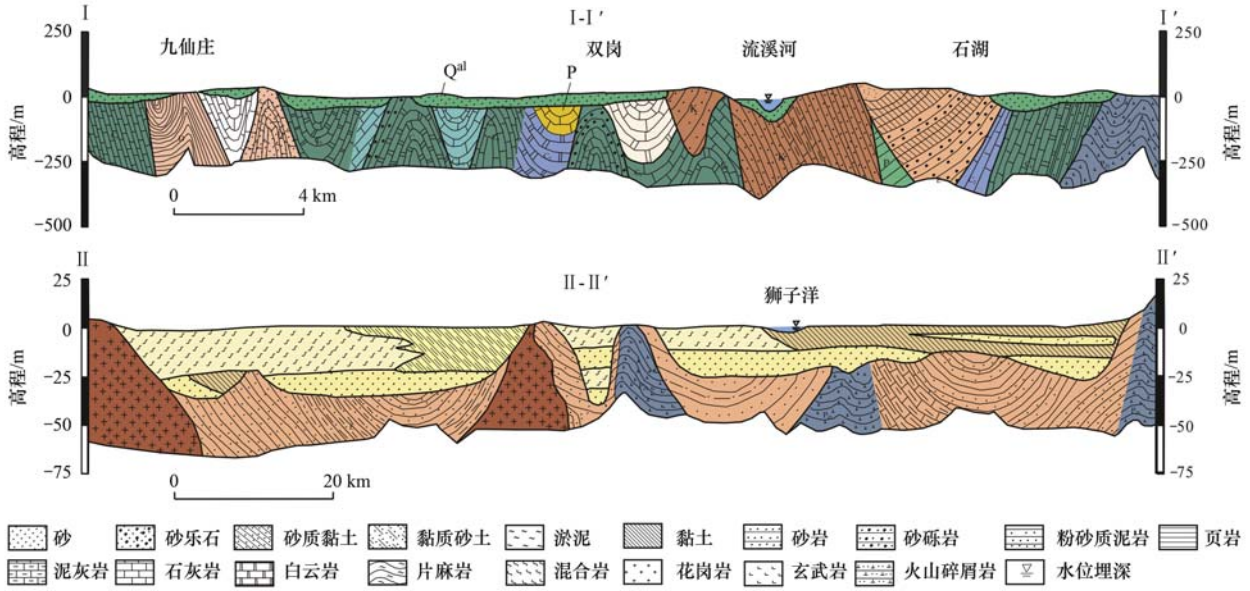


图 2　研究区水文地质剖面示意

Fig. 2　Hydrogeological profile of the study area

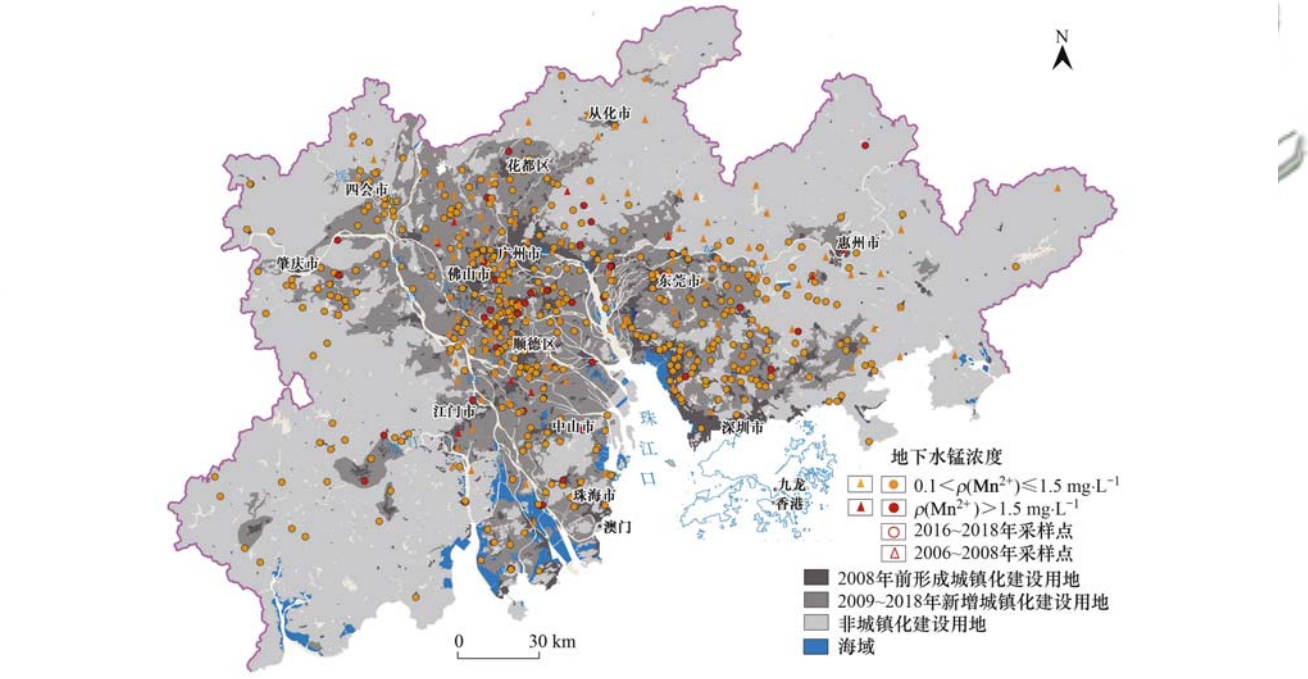


图 3　不同历史时期浅层高锰地下水空间分布

Fig. 3　Distribution of high-manganese groundwater in different historical periods

位于老三角洲地区的佛山、广州、东莞和深圳工业用地面积变幅较小，表现为工业用地区域呈聚集化分布. 城镇化地区人口密集、工厂众多、生活污水和工业废水大量产生，同时修建了密集的污水处理系统. 城郊地区同样具有较密集的人口和工厂，但市政污水处理设施严重滞后，对地下水环境存在潜在威胁. 非城镇化地区主要分布林地和耕地. 城郊和非城镇化地区建有多处大型垃圾填埋场[23].

1.3　样品采集与分析

2016 ~ 2018 年期间，共采集1 567组地下水样品. 所有样品均取自民井、监测井和泉，样品取自浅层地下水，水位埋深一般小于 10 m，采样井井深集中在 40 m 以下. 采样前抽水洗井，采用德国 WTW Multi 340i/SET 多参数仪器，配备电导率(EC)、电极电位(Eh)、溶解氧(DO)和 pH 探针，对地下水的理化参数进行原位测量. 待现场参数稳定后取样，采用不锈钢采样器在地下水位以下 50 cm 处采集样品，用 0.45 μm 滤膜过滤，然后装入两个 250 mL 高密度聚乙烯采样瓶，其中，用于阳离子分析的样品用盐酸酸化至 pH 值小于 2. 所有样品 4℃以下密封避

光保存，7d 内送达自然资源部广东省物料实验检测中心测定. 采用 ICP-MS 电感耦合等离子体质谱仪测定阳离子(K^+、Na^+、Ca^{2+},Mg^{2+}、TFe、Mn^{2+}、Cu、Zn、Se、As、Cd 等),用 EDTA 滴定法测定总硬度. 采用离子色谱(IC)(Shimadzu LC-10ADvp，日本)测定阴离子(NO_3^-、NO_2^-、SO_4^{2-}、Cl^-、Br^-和I^-). 执行标准参照文献[24].

1.4 数据分析

主成分分析(PCA)是数据降维的有效工具,同一主成分中具有正荷载的指标意味着同源或相似的地球化学行为[25]. 本次研究利用主成分分析法对水化学指标进行缩减降维,利用方差法进行主成分旋转,提取特征值大于 1 的主成分,研究高锰地下水的来源、分布及其主要影响因素. Gibbs[26]利用半对数坐标直观地反映了地表水体的水化学演化过程,通过离子比将水化学组分的控制因素划分为岩石风化溶滤型、降雨控制型和蒸发浓缩等. 本文利用 Gibbs 图、离子比和主成分分析等技术方法,探讨了研究区地下水中锰的分布特征及其主控因素.

2 结果与讨论

2.1 浅层地下水中锰的赋存环境特征

2.1.1 浅层地下水化学组分特征

研究区地下水总体为酸性或弱酸性还原环境. 地下水氧化还原电位(Eh)介于 -200 ~ 200 mV(平均值为 78 mV,图 4). 地下水 pH 值介于 3.89 ~ 7.76(图 4),受酸雨入渗补给影响酸化明显[27]. 沿地下水流向,地下水 pH 略有升高,而 Eh 逐渐降低,由丘陵山区的酸性偏氧化环境过渡到三角洲平原区弱碱性偏还原环境[27,28]. 研究区地下水溶解性总固体(TDS)总体偏低,Na^+和Ca^{2+}为主要的阳离子,HCO_3^-和Cl^-为主要的阴离子(图 5). 丘陵区地下水化学类型以 HCO_3-Ca·Na 型为主. 三角洲平原区地下水化学类型由重碳酸型水过渡为硫酸氯型水. 研究区$\rho(Mn^{2+})>0.1$ mg·L^{-1}的裂隙和岩溶高锰地下水多处于酸性弱酸性偏氧化环境,pH 中位值为 6.08,Eh 中位值为 159 mV. 位于补给径流区的河谷平原区孔隙高锰地下水多处于弱酸性至中性偏氧化环境,pH 中位值为 6.30,Eh 中位值为 153.5 mV. 位于排泄区的三角洲平原区多处于中性至弱碱性还原环境,pH 中位值为 7.06,Eh 中位值为 24.25 mV[图 6(a)和图 6(b)]. 高锰地下水中NH_4^+、Fe^{2+}、HCO_3^-浓度和耗氧量较高[图 6(c)、图 6(d)、图 6(e)和图 6(f)],NO_3^-、溶解氧浓度和氧化还原电位均较低[图 6(g)、图 6(h)和图 6(b)]. 氧化还原条件和酸碱环境是研究区地下水中Mn^{2+}浓度的主要影响因素,孔隙高锰地下水受控于还原环境[图 4 和图 6(b)],而裂隙和岩溶高锰地下水 pH 是其重要影响因素[图 4 和图 6(a)].

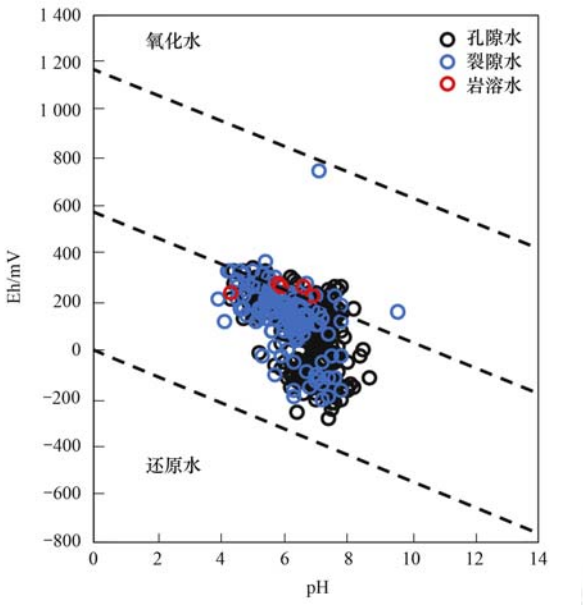


图 4 研究区高锰地下水 Eh-pH 图

Fig. 4 Eh-pH plots of high-manganese groundwater in the study area

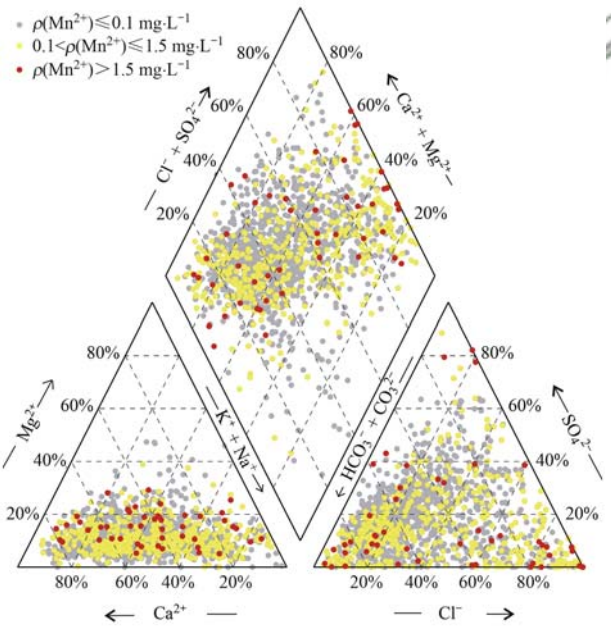


图 5 研究区地下水化学 Piper 三线图

Fig. 5 Piper plots of groundwater chemistry in the study area

2.1.2 地下水中锰浓度的空间分布特征

研究区各类含水层和不同土地利用类型地下水中锰浓度统计见表 1. 地下水中$\rho(Mn^{2+})$平均值为 0.28 mg·L^{-1},中位值为 0.029 mg·L^{-1},最大值为 67.48 mg·L^{-1},变异系数为 672%. 对比中国地下水质量标准[7],$\rho(Mn^{2+})>0.1$ mg·L^{-1}的高锰地下水率为 28.9%. 其中,孔隙、裂隙和岩溶含水层地下水中锰离子浓度超标率依次为 31.5%、24.1% 和 16.1%. 孔隙含水层地下水锰浓度明显高于裂隙和

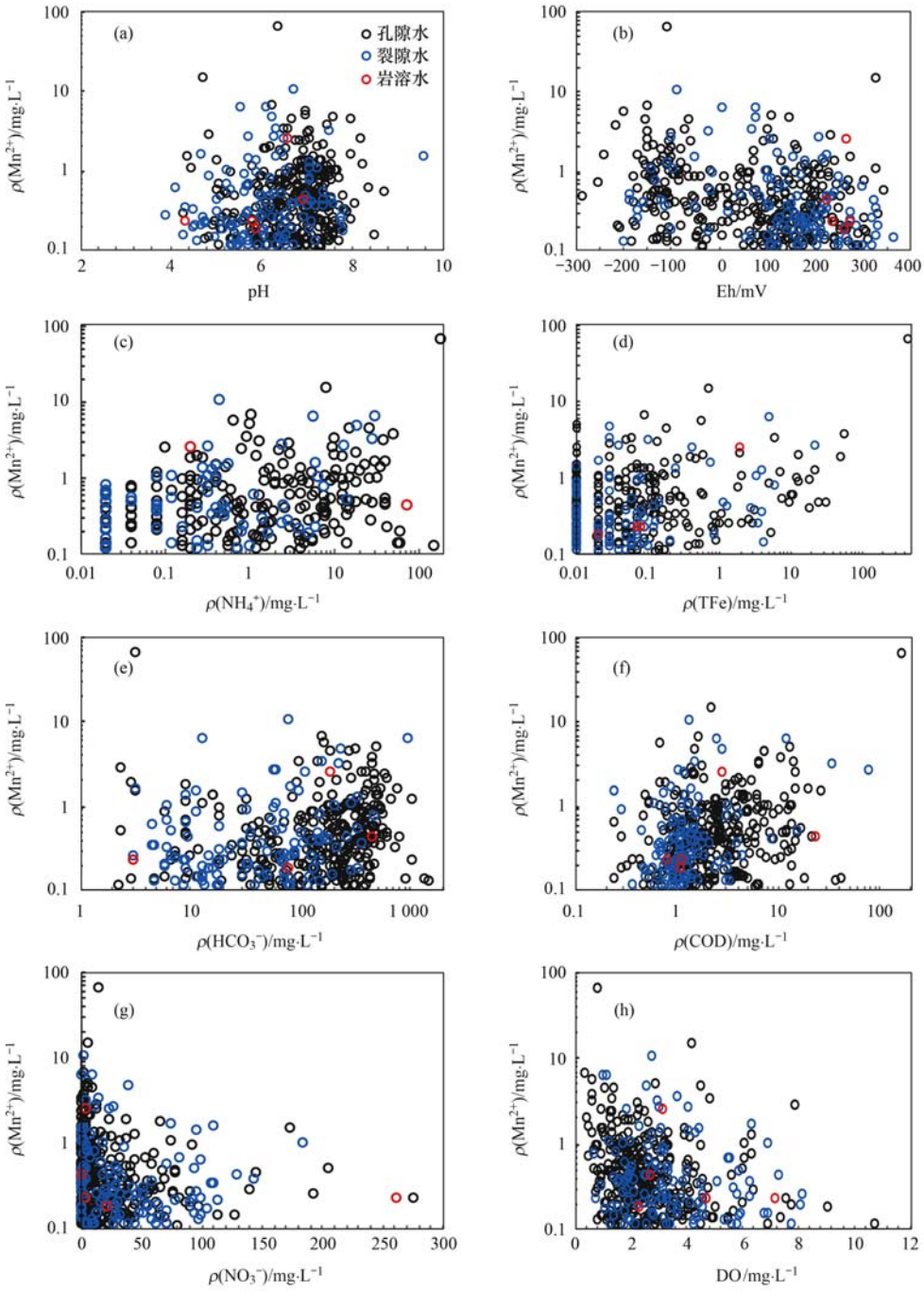


图 6　高锰地下水 Mn^{2+} 与 pH、Eh、NH_4^+、TFe、HCO_3^-、COD、NO_3^- 和 DO 的关系

Fig. 6　Relationship between Mn^{2+} vs. pH, Eh, NH_4^+, TFe, HCO_3^-, COD, NO_3^-, and DO in high-manganese groundwater

岩溶含水层. 孔隙含水层地下水中锰浓度的最大值、平均值、中位值和标准差均为最高,各统计值总体上分别为裂隙和岩溶含水层的 1.5 倍和 2 倍. 各含水层地下水中锰浓度空间分布差异均较大,高锰地下水主要出现在城镇化工业区,其地下水中的锰离子中位值和超标率均为非城镇化地区的 2 倍以上. 位于周缘丘陵台地的部分非城镇化地区,地下水处于酸性环境[27,28],地层中的锰元素活化进入含水层富集(图 3 和表 1). 此外,各类含水层高锰地下水水位埋深集中在 10 m 以下,浅层地下水中的锰离子浓度变化幅度较大(图 7). 数据显示,佛山市南部顺德区受含锰工业废水入渗导致地下水中锰浓度显著升高,地下水中锰出现了极值 67.48 $mg·L^{-1}$. 表明研究区浅层高锰地下水受原生沉积环境所控,同时受到城镇化进程中人为活动输入的影响.

2.1.3　城镇化对浅层地下水中锰浓度的影响

对比不同历史时期水化学数据(本次研究1 567 组, 2005 ~2008 年历史数据 947 组),研究不同土地利用类型珠江三角洲浅层地下水中锰离子浓度随时间的变化. 结果显示,不同城镇化水平地区地下水

表 1 各含水层不同城镇化水平地区地下水锰统计[1)]

Table 1 Statistics of groundwater manganese in various aquifers and different urbanization levels areas

类别		样品数/组	最小值/mg·L^{-1}	最大值/mg·L^{-1}	平均值/mg·L^{-1}	中位值/mg·L^{-1}	变异系数/%	超标率/%
含水层类型	孔隙水	1 054	ND	67.48	0.31	0.034	703	31.5
	裂隙水	482	ND	10.8	0.20	0.025	378	24.1
	岩溶水	31	ND	2.59	0.14	0.016	337	16.1
城镇化水平	2008 年前建设用地	383	ND	4.57	0.21	0.043	217	33.4
	2009 ~ 2018 年新增建设用地	697	ND	67.48	0.41	0.037	671	34.6
	非城镇建设用地	487	ND	4.94	0.13	0.017	308	17.4
珠三角地区合计		1 567	ND	67.48	0.28	0.029	672	28.9

1) 超标率为 $\rho(Mn^{2+})>0.1$ mg·L^{-1} 所占比例; ND 表示未检出,计算时 ND 作 0 处理

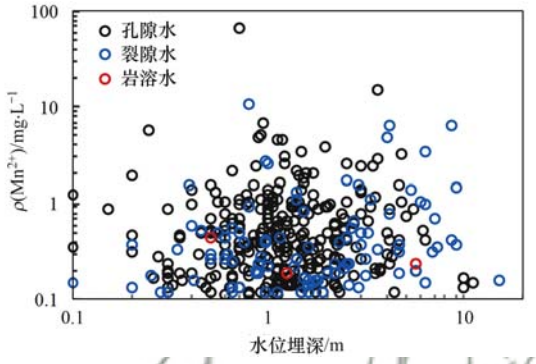


图 7 高锰地下水中锰浓度与水位埋深关系

Fig. 7 Relationship between Mn concentrations and groundwater level in high-manganese groundwater

Mn^{2+} 浓度均呈不同程度下降态势[图 8(a)]. 非城镇化地区地下水中 $\rho(Mn^{2+})$ 均值从 10 年前的 0.27 mg·L^{-1} 下降为 0.13 mg·L^{-1}. 2009 ~ 2018 年新增建设用地地下水中 $\rho(Mn^{2+})$ 均值从 10 年前的 0.62 mg·L^{-1} 下降为 0.41 mg·L^{-1}. 2008 年前建设用地地下水中 $\rho(Mn^{2+})$ 均值从 10 年前的 0.39 mg·L^{-1} 下降为 0.21 mg·L^{-1}. 城镇化建设用地地下水中 Mn^{2+} 浓度下降态势最为明显. 究其原因,近十年来,随着研究区环境治理力度的加大,酸性气体排放量减少,酸雨频率减弱,区域地下水 pH 总体上呈上升趋势[图 8(b)]. 已有研究表明,通常地下水中的 Mn^{2+} 浓度随着 pH 值的升高而降低[29],在 25℃ 和 1 标准大气压下,pH 值减少 1,锰离子在地下水中的溶解度将增大 100 倍[30]. 位于丘陵台地的非城镇化建设用地,地下水为弱酸性环境,随着 pH 值的升高,地下水中 Mn^{2+} 含量降低. 位于三角洲平原区城镇化地区地下水中锰含量受控于氧化还原环境,由于地下水环境的改善,地下水氧化还原电位(Eh)总体呈升高趋势[图 8(c)],地下水中 Mn^{2+} 浓度降低. 总之,珠江三角洲地区近 30 年城镇化扩张,致使地下水中 Mn^{2+} 浓度升高. 近 10 年,本研究地下水环境呈好转态势,地下水 Eh 和 pH 不同程度地升高不利于地下水中铁锰的富集,这也是各含水层类型和不同城镇化水平地区地下水中锰离子总体降低的主要原因.

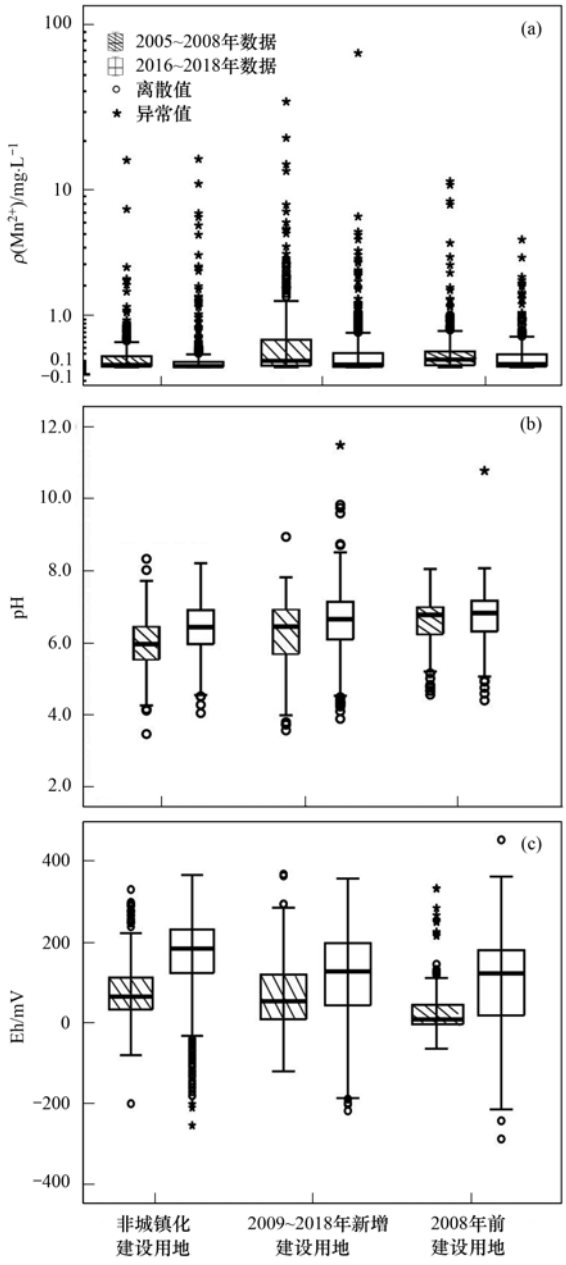


图 8 不同时期地下水 Mn^{2+}、pH 和 Eh 箱图

Fig. 8 Mn^{2+}, pH, and Eh box diagram of groundwater in different periods

2.2　高锰地下水的成因分析

2.2.1　上覆盖层的地球化学条件控制地下水中锰含量

研究区孔隙含水层中锰浓度普遍高于裂隙和岩溶含水层(表 1 和图 3),含水层介质及其上覆盖层性质可能是控制珠江三角洲地下水中锰离子分布的重要因素. 珠江三角洲松散沉积含水层中含有丰富的铁锰(氧)氢氧化物,且平原区含水层顶板覆盖层富含有机质,有机质矿化进一步促使还原环境的形成[31,32]. 与基岩裂隙和岩溶含水层相比,孔隙含水层位于地下水排泄区,孔隙水 Eh 和 DO 相对较低,孔隙含水层沉积还原环境致使含铁锰氧化物在缺氧条件下分解,使得孔隙含水层中可溶性的锰离子较裂隙和岩溶含水层更高[23]. 数据显示,孔隙水中的 Mn^{2+} 浓度与 Eh 和 DO 均呈显著的负相关关系[图 6(b)和 6(h)],Mn^{2+} 浓度与 HCO_3^- 呈显著的正相关关系[图 6(e)],进一步证实了上述观点. 锰的还原是由孔隙含水层中有机质的矿化引起的,有机质发生厌氧还原反应,产生大量的 H_2S 和 CO_2,最终促使覆盖层中的 Mn^{4+} 还原为可溶性的 Mn^{2+},致使地下水中的 HCO_3^- 和 Mn^{2+} 同时升高[33]. 此外,与全新世沉积物相比,基岩裂隙或岩溶含水层中重金属不稳定性组分相对较小,除强烈的风化溶滤作用外,基岩裂隙或岩溶含水层中的锰离子含量相对较小[34,35].

2.2.2　浅层高锰地下水水化学演化

Gibbs 图显示(图 9),研究区浅层孔隙高锰地下水 $\rho(Na^+)/[\rho(Na^+)+\rho(Ca^{2+})]$ 和 $\rho(Cl^-)/[\rho(Cl^-)+\rho(HCO_3^-)]$ 分别介于 0.04 ~ 0.97 和 0.02 ~ 0.99,溶解性总固体(TDS)介于 28.2 ~ 4 345.9 mg·L^{-1},变化幅度均较大,说明孔隙高锰地下水的形成受风化溶滤、阳离子交换吸附、海咸水入侵及蒸发浓缩共同作用. 珠江三角洲滨海地区含水层颗粒细,地下水位埋藏较浅,径流缓慢,蒸发浓缩作用相对较强烈,导致地下水中的锰离子在地势低洼处浓缩富集. 此外,研究区历史上经历了 3 次海咸水入侵,Cl^- 和 TDS 的升高引起“盐效应”,在阳离子交换吸附作用下,地下水中高浓度的 Na^+ 将吸附体上的 Mn^{2+} 置换进入含水层[36]. 裂隙和岩溶高锰地下水 $\rho(Na^+)/[\rho(Na^+)+\rho(Ca^{2+})]$ 集中于 0.04 ~ 0.86,$\rho(Cl^-)/[\rho(Cl^-)+\rho(HCO_3^-)]$ 集中于 0.01 ~ 0.97,TDS 介于 36.2 ~ 626.7 mg·L^{-1}. 研究区裂隙和岩溶高锰地下水主要位于岩石风化溶滤区域. 裂隙和岩溶高锰地下水主要位于三角洲平原区周缘河流谷地与基岩裂隙城乡结合带(图 3),随着城镇化进程,人类活动强烈,但市政排污措施落后,且包气带防污性能差. 酸性弱酸性环境下,城镇化伴随低氧还原污水下渗可能诱发有机质降解促使地层中铁锰释放.

2.2.3　利用主成分分析技术探讨高锰地下水成因

由于研究区高锰地下水主要赋存于孔隙和裂隙含水层,本研究应用主成分分析法(PCA)分别对孔隙和裂隙含水层地下水主要离子组分之间的关系进行分析,探讨各含水层高锰地下水的赋存特征及影响因素. 选取 17 项水化学指标,分别对孔隙(1 053 组)和裂隙含水层(482 组)水化学数据进行主成分分析,基于特征值大于 1 分别提取了 4 个主控因子. 累计方差贡献率依次为 76.772% 和 75.484%. 对水

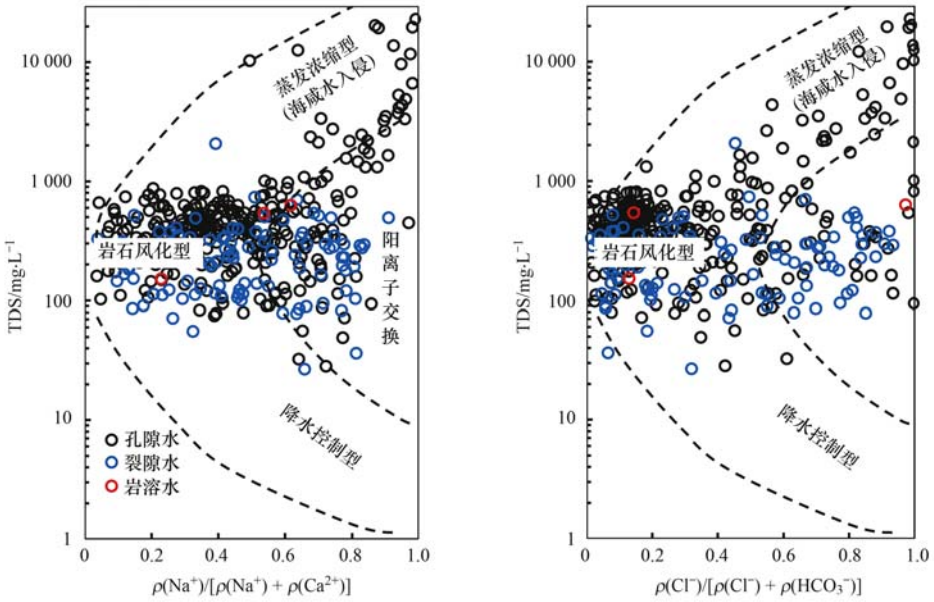


图 9　不同含水层高锰地下水化学组分 Gibbs 图

Fig. 9　Gibbs graphs of hydrochemical composition of high-manganese groundwater in various aquifers

化学数据进行 KMO 检验和 Barlett 球形检验,KMO 值依次为 0.607 和 0.592,Barlett 球形检验值依次为 41 198.882和11 328.332($P < 0.001$),表明原始数据适合主成分分析(表 2).

表 2 研究区各含水层地下水化学主要指标主成分分析[1)]

Table 2 Principal component analysis of main ions in various aquifers in the study area

孔隙水指标	主成分				裂隙水指标	主成分			
	PC1	PC2	PC3	PC4		PC1	PC2	PC3	PC4
TDS	**0.964**	0.158	0.138	0.023	Cl^-	**0.898**	0.159	−0.089	0.136
Cl^-	**0.961**	0.168	0.074	−0.023	Mg^{2+}	**0.859**	0.169	0.210	−0.060
Na^+	**0.959**	0.031	0.120	−0.006	EC	**0.833**	0.391	0.198	0.085
Mg^{2+}	**0.941**	0.209	0.138	−0.017	总硬度	**0.813**	0.292	0.422	−0.104
总硬度	**0.827**	**0.422**	0.165	0.009	TDS	**0.807**	0.546	0.194	0.036
EC	**0.681**	0.109	0.058	−0.054	Ca^{2+}	**0.740**	0.317	**0.478**	−0.112
SO_4^{2-}	**0.605**	−0.035	−0.025	0.209	Na^+	**0.722**	0.415	−0.067	0.176
Ca^{2+}	**0.551**	**0.537**	0.157	0.032	NH_4^+	**0.661**	−0.121	−0.001	**0.417**
TFe	0.074	**0.948**	−0.092	−0.018	HCO_3^-	**0.657**	0.190	**0.639**	−0.048
Mn^{2+}	0.130	**0.929**	−0.090	−0.036	Mn^{2+}	**0.566**	**−0.234**	−0.049	**0.278**
COD	0.153	**0.882**	0.199	−0.005	K^+	0.213	**0.843**	−0.006	0.007
NH_4^+	0.142	**0.730**	**0.360**	−0.021	SO_4^{2-}	0.171	**0.751**	0.218	0.022
HCO_3^-	0.163	0.095	**0.850**	0.049	NO_3^-	0.125	**0.706**	**−0.415**	−0.070
pH	0.035	−0.003	**0.780**	−0.003	pH	−0.025	0.019	**0.853**	0.000
Eh	−0.126	−0.125	**−0.670**	0.164	Eh	−0.168	0.085	**−0.508**	−0.193
NO_3^-	−0.054	−0.013	−0.200	**0.911**	COD	0.161	0.055	0.102	**0.897**
K^+	**0.579**	−0.049	0.258	**0.592**	TFe	0.003	−0.009	0.055	**0.878**
特征值	5.926	3.678	2.186	1.261	特征值	5.953	2.751	2.171	1.957
方差贡献率/%	34.860	21.635	12.860	7.418	方差贡献率/%	35.017	16.183	12.772	11.512
累计贡献率/%	34.860	56.494	69.354	76.772	累计贡献率/%	35.017	51.200	63.972	75.484

1)黑体字表示主要影响指标; TFe 表示总铁,EC 表示电导率,Eh 表示氧化还原电位

(1)浅层孔隙高锰地下水主要控制因素 浅层孔隙地下水主成分 1(PC1)的累计贡献率为 34.860%. TDS、Cl^-、Na^+、Mg^{2+}、总硬度、EC、SO_4^{2-} 和 Ca^{2+} 具有强-中等的正荷载. PC1 表示研究区水化学组分受风化溶滤、蒸发浓缩和海咸水入侵影响[37]. 主成分 2(PC2)的贡献率为 21.635%,Fe、Mn、COD 与 NH_4^+ 具有强的正荷载. 主成分 3(PC3)的贡献率为 12.860%,HCO_3^- 和 pH 具有强正荷载,Eh 具有强负荷载,NH_4^+ 和 COD 有较强的正荷载. PC2 和 PC3 可视为还原因子,受天然沉积环境所控,工业化伴随有机污染输入,三角洲平原区形成了有利于锰离子富集的还原条件. 三角洲平原区表层覆盖全新统富含氮有机质的淤泥层,在半封闭的还原条件下,丰富的有机氮矿化分解为 NH_4^+ 和 HCO_3^- 促使表层沉积物中铁锰氧化物还原溶解,导致地下水中的 Fe^{2+}、Mn^{2+} 和 NH_4^+ 同时升高[38]. 主成分 4(PC4)的贡献率为 7.418%,NO_3^- 和 K^+ 具有强的正荷载. NO_3^- 和 K^+ 多来源于农业氮肥的施用、生活污水及人畜粪便泄漏等,该因子中锰荷载低,说明农业活动和生活污水对研究区孔隙地下水中锰含量影响相对较小.

(2)浅层裂隙高锰地下水主要控制因素 浅层裂隙地下水主成分 1(PC1)的累计贡献率为 35.017%,Cl^-、Mg^{2+}、EC、总硬度、TDS、Ca^{2+}、Na^+、NH_4^+、HCO_3^- 和 Mn^{2+} 具有强-中等的正荷载. Mn^{2+} 已经成为裂隙含水层中重要的水化学组分之一. 研究区裂隙高锰地下水主要分布于富含氮有机质的碳酸盐岩沉积地层中[39],工业化伴随的富锰废水的下渗以及城镇化伴随的低氧生活污水的下渗促使固着铁锰(氧)氢氧化物还原释放,地下水中的锰离子升高. 相较于孔隙高锰地下水,裂隙高锰地下水受城市化和工业化的影响更强烈. 主成分 2(PC2)的贡献率为 16.183%. K^+、SO_4^{2-} 和 NO_3^- 具有强的正荷载,Mn^{2+} 呈弱负荷载. PC2 表示相对弱氧化条件下不利于锰离子富集. 主成分 3(PC3)的贡献率为 12.772%. pH、HCO_3^-、Ca^{2+} 和总硬度呈较强-中等正荷载,NO_3^- 和 Eh 具有较强负荷载. PC3 指示富含碳酸盐岩的裂隙含水层在水岩相互作用下,地下水中 HCO_3^- 和 Ca^{2+} 离子富集, PC3 表示的弱碱性还原环境. 主成分 4(PC4)的贡献率为 11.512%. COD 和 TFe 具有强正荷载,NH_4^+ 和 Mn^{2+} 呈弱正荷载, PC4 表示还原因子. PC3 和 PC4 表示裂隙含水层偏还原环境有利于高锰地下水的赋存.

3 结论

(1)珠江三角洲浅层孔隙、裂隙和岩溶含水层

地下水中锰超标率依次为 31.5%、24.1% 和 16.1%，浅层孔隙含水层地下水中 Mn^{2+} 浓度明显高于裂隙和岩溶含水层. 各含水层城镇化地区地下水中锰的超标比例为非城镇化地区的 2 倍. 三角洲周缘丘陵台地弱酸性环境非城镇化部分地区分布高锰地下水. 对比历史水化学数据，由于 pH 值和氧化还原电位升高，各含水层地下水中的锰浓度呈下降趋势.

(2)不同类型含水层地下水中的锰浓度受控于原生沉积环境. 三角洲平原区孔隙含水层中的锰主要来源于上覆第四系淤泥质沉积地层中的有机质的降解以及含铁锰(氧)氢氧化物的还原溶解释放. 此外，工业化伴随的含锰废水的渗漏是孔隙高锰地下水的另一重要来源. 裂隙和岩溶含水层是由于富锰工业废水下渗以及低氧生活污水下渗促使沉积地层中锰的活化所致. 三角洲平原区封闭半封闭的还原环境有利于地下水中锰离子的富集. 而酸性弱酸性环境是裂隙含水层锰离子升高的重要影响因素.

参考文献：

[1] Guo Y M, Huang T L, Wen G, *et al*. The simultaneous removal of ammonium and manganese from groundwater by iron-manganese co-oxide filter film: the role of chemical catalytic oxidation for ammonium removal [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, **308**: 322-329.

[2] Yunker L M, Parboosingh J S, Conradson H E, *et al*. The effect of iron status on vascular health[J]. Vascular Medicine, 2006, **11**(2): 85-91.

[3] Bhutiani R, Kulkarni D B, Khanna D R, *et al*. Water quality, pollution source apportionment and health risk assessment of heavy metals in groundwater of an industrial area in north India [J]. Exposure and Health, 2016, **8**(1): 3-18.

[4] Avigliano E, Schenone N F. Human health risk assessment and environmental distribution of trace elements, glyphosate, fecal coliform and total coliform in Atlantic Rainforest mountain rivers (South America)[J]. Microchemical Journal, 2015, **122**: 149-158.

[5] Yadav K K, Kumar S, Pham Q B, *et al*. Fluoride contamination, health problems and remediation methods in Asian groundwater: a comprehensive review [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, **182**, doi: 10.1016/j.ecoenv.2019.06.045.

[6] DeSimone L A, Ransom K M. Manganese in the northern Atlantic Coastal Plain aquifer system, eastern USA—Modeling regional occurrence with pH, redox, and machine learning[J]. Journal of Hydrology: Regional Studies, 2021, **37**, doi: 10.1016/j.ejrh.2021.100925

[7] GB/T 14848-2017, 地下水质量标准[S].

[8] Sharma G K, Jena R K, Ray P, *et al*. Evaluating the geochemistry of groundwater contamination with iron and manganese and probabilistic human health risk assessment in endemic areas of the world's largest River Island, India [J]. Environmental Toxicology and Pharmacology, 2021, **87**, doi: 10.1016/j.etap.2021.103690.

[9] Johnson C D, Nandi A, Joyner T A, *et al*. Iron and manganese in groundwater: using kriging and GIS to locate high concentrations in Buncombe County North Carolina [J]. Groundwater, 2018, **56**(1): 87-95.

[10] 吕晓立, 刘景涛, 周冰, 等. 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, 2020, **47**(6): 1765-1775.
Lü X L, Liu J T, Zhou B, *et al*. Fe and Mn distribution of groundwater in the Tacheng Basin, Xinjiang and its impact of human activities[J]. Geology in China, 2020, **47**(6): 1765-1775.

[11] 梁和国. 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), 2014, **11**(5): 71-74.

[12] Homoncik S C, MacDonald A M, Heal K V, *et al*. Manganese concentrations in Scottish groundwater[J]. Science of the Total Environment, 2010, **408**(12): 2467-2473.

[13] McMahon P B, Belitz K, Reddy J E, *et al*. Elevated manganese concentrations in United States groundwater, role of land surface-soil-aquifer connections [J]. Environmental Science & Technology, 2019, **53**(1): 29-38.

[14] 白晶. 河床冲刷-淤积影响下河水入渗带内铁锰迁移转化过程研究[D]. 长春:吉林大学,2022.
Bai J. Migration and transformation process of iron and manganese during river water infiltration affected by riverbed erosion and deposition [D]. Changchun: Jilin University, 2022.

[15] Carretero S, Kruse E. Iron and manganese content in groundwater on the northeastern Coast of the Buenos Aires Province, Argentina[J]. Environmental Earth Sciences, 2015, **73**(5): 1983-1995.

[16] 张小文, 何江涛, 黄冠星. 石家庄地区浅层地下水铁锰分布特征及影响因素分析[J]. 地学前缘, 2021, **28**(4): 206-218.
Zhang X W, He J T, Huang G X. Iron and manganese in shallow groundwater in Shijiazhuang: distribution characteristics and a cause analysis[J]. Earth Science Frontiers, 2021, **28**(4): 206-218.

[17] 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.
Lü 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.

[18] Harvey J W, Fuller C C. Effect of enhanced manganese oxidation in the hyporheic zone on basin-scale geochemical mass balance [J]. Water Resources Research, 1998, **34**(4): 623-636.

[19] Huang G X, Sun J C, Zhang Y, *et al*. 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, 2013, **463-464**: 209-221, doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.05.078.

[20] 高芳蕾, 杨小强, 董艺辛, 等. 珠江三角洲 PD 孔沉积物的碳氮记录及其环境意义[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2006, **26**(2): 33-39.
Gao F L, Yang X Q, Dong Y X, *et al*. Carbon-nitrogen record in sediments of core PD in the Pearl River Delta and the environmental significance [J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2006, **26**(2): 33-39.

[21] 吕晓立, 刘景涛, 韩占涛, 等. 快速城镇化进程中珠江三角洲硝酸型地下水赋存特征及驱动因素[J]. 环境科学, 2021, **42**(10): 4761-4771.
Lü X L, Liu J T, Han Z T, *et al*. Geochemical characteristics and driving factors of NO_3-type groundwater in the rapidly urbanizing Pearl River Delta[J]. Environmental Science, 2021, **42**(10): 4761-4771.

[22] 广东省统计局, 国家统计局广东调查总队. 广东统计年鉴[M]. 北京: 中国统计出版社有限公司, 2019.

[23] 吕晓立, 刘景涛, 韩占涛, 等. 快速城镇化三角洲地区高碘地下水赋存特征及驱动因素: 以珠江三角洲为例[J]. 环境科学, 2022, **43**(1): 339-348.
Lü X L, Liu J T, Han Z T, *et al*. Geochemical characteristics and driving factors of high-iodine groundwater in rapidly urbanized delta areas: a case study of the Pearl River Delta[J]. Environmental Science, 2022, **43**(1): 339-348.

[24] GB/T 8538-1995, 饮用天然矿泉水检验方法[S].

[25] 吕晓立, 刘景涛, 韩占涛, 等. 城镇化进程中新疆塔城盆地浅层地下水化学演变特征及成因[J]. 环境科学, 2020, **41**(3): 1197-1206.
Lü X L, Liu J T, Han Z T, *et al*. Chemical evolution of groundwater in the Tacheng basin of Xinjiang in the process of urbanization[J]. Environmental Science, 2020, **41**(3): 1197-1206.

[26] Gibbs R J. Mechanisms controlling world water chemistry[J]. Science, 1970, **170**(3962): 1088-1090.

[27] 刘凡. 珠江三角洲区域地下水酸化机理研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2015.
Liu F. Mechanism of groundwater acidification in Pearl River Delta[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2015.

[28] 张玉玺, 孙继朝, 陈玺, 等. 珠江三角洲浅层地下水 pH 值的分布及成因浅析[J]. 水文地质工程地质, 2011, **38**(1): 16-21.
Zhang Y X, Sun J C, Chen X, *et al*. Characteristics and preliminary analyses of the formation of pH in shallow groundwater in the Pearl River delta[J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2011, **38**(1): 16-21.

[29] 曾昭华. 长江中下游地区地下水中 Mn 元素的背景特征及其形成[J]. 上海地质, 2004, (1): 9-12.
Zeng Z H. The background characteristics and formation of Mn element of groundwater in the area of the middle and lower veaches of the Yangfze River[J]. Shanghai Geology, 2004, (1): 9-12.

[30] 浙江大学普通化学教研组. 普通化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2020.

[31] Jiao J J, Wang Y, Cherry J A, *et al*. Abnormally high ammonium of natural origin in a coastal aquifer-aquitard system in the Pearl River Delta, China[J]. Environmental Science & Technology, 2010, **44**(19): 7470-7475.

[32] Wang Y, Jiao J J, Cherry J A, *et al*. Occurrence and geochemical behavior of arsenic in a coastal aquifer-aquitard system of the Pearl River Delta, China[J]. Science of the Total Environment, 2012, **427-428**: 286-297.

[33] 梁国玲, 孙继朝, 黄冠星, 等. 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, 2009, **36**(4): 899-906.
Liang G L, Sun J C, Huang G X, *et al*. Origin and distribution characteristics of manganese in groundwater of the Zhujiang River Delta[J]. Geology in China, 2009, **36**(4): 899-906.

[34] Egli M, Sartori G, Mirabella A, *et al*. The influence of weathering and organic matter on heavy metals lability in silicatic, Alpine soils[J]. Science of the Total Environment, 2010, **408**(4): 931-946.

[35] Lovley D R, Phillips E J P. Novel mode of microbial energy metabolism: organic carbon oxidation coupled to dissimilatory reduction of iron or manganese[J]. Applied and Environmental Microbiology, 1988, **54**(6): 1472-1480.

[36] 童晨, 冯予诚, 尚睿华, 等. 江汉平原地下水中铁的分布特征及其成因研究[J]. 环境科学与技术, 2019, **42**(7): 197-205.
Tong C, Feng Y C, Shang R H, *et al*. Distribution and causes of iron in groundwater in Jianghan Plain[J]. Environmental Science & Technology, 2019, **42**(7): 197-205.

[37] 张昌延, 何江涛, 张小文, 等. 珠江三角洲高砷地下水赋存环境特征及成因分析[J]. 环境科学, 2018, **39**(8): 3631-3639.
Zhang C Y, He J T, Zhang X W, *et al*. Geochemical characteristics and genesis analyses of high-arsenic groundwater in the Pearl River Delta[J]. Environmental Science, 2018, **39**(8): 3631-3639.

[38] 吕晓立, 刘景涛, 韩占涛, 等. 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, 2021, **48**(6): 1770-1780.
Lü X L, Liu J T, Han Z T, *et al*. Geochemical characteristics and driving factors of high-ammonium groundwater in the rapid urbanization of the Pearl River Delta[J]. Geology in China, 2021, **48**(6): 1770-1780.

[39] Fuge R, Johnson C C, Phillips W J. An automated method for the determination of iodine in geochemical samples[J]. Chemical Geology, 1978, **23**(1-4): 255-265.

HUANJING KEXUE

Environmental Science (monthly)

Vol. 43 No. 10

Oct. 15, 2022

CONTENTS

Regionalization and Analysis of $PM_{2.5}$ and O_3 Synergetic Prevention and Control Areas Based on Remote Sensing Data ····· LI Shen-xin, ZOU Bin, ZHANG Feng-ying, *et al.* (4293)

Analysis of a Typical Ozone Pollution Process in Guangzhou in Winter ····· PEI Cheng-lei, XIE Yu-tong, CHEN Xi, *et al.* (4305)

Establishment and Application of Foshan Ozone Concentration Forecast Equation ····· CHEN Chen, HONG Ying-ying, TAN Hao-bo, *et al.* (4316)

Establishment of High-Resolution Emissions Inventory in Wuhai and Its Application in Exploring the Causes of Ozone Pollution ····· ZHANG Rui-xin, CHU Bo, SHANG Chun-lin, *et al.* (4327)

Investigating the Pollutants of Marine Shipping Emissions Along the East China Sea by Combining in-situ Measurements and Automatic Identification System ····· QIU Hao, LIU Dan-tong, WU Yang-zhou, *et al.* (4338)

Chemical Component of Particulate Matters and VOCs Characteristics During Vehicle Brake Processes ····· MEN Zheng-yu, LIU Du-you, GUO Quan-you, *et al.* (4348)

Characterization of VOCs Emissions from Caged Broiler House in Winter ····· CAO Tian-tian, ZHENG Yun-hao, ZHANG Yu, *et al.* (4357)

Concentrations and Community Structures of Culturable Bacteria in Aerosols of Household Garbage Stations in Shanghai ····· LU Bing-jie, ZHANG Xiang, WANG Chuan, *et al.* (4367)

Inventory and Distribution Characteristics of Anthropogenic Ammonia Emissions in Zhejiang Province from 2008 to 2018 ····· FANG Li-jiang, YANG Yi-qun, YE Guan-qiong (4380)

Roadmap of Coal Control and Carbon Reduction in the Steel Industry Under the Carbon Peak and Neutralization Target ····· XUE Ying-lan, ZHANG Jing, LIU Yu, *et al.* (4392)

Carbon Emission Reduction Effect of Spatial Correlation Network Structure Characteristics: From the Perspective of Urban Agglomeration ····· ZHENG Hang, YE A-zhong (4401)

Pollution and Carbon Reduction Effect of OFDI in China and Its Mechanism ····· BAI Zi-han, LÜ Lian-hong, ZHAO Ming-xuan, *et al.* (4408)

Variation Characteristics of Surface Water Quality in China in Recent Years ····· JI Xiao-yan, HOU Huan-huan, WANG Shan-shan, *et al.* (4419)

Distribution, Risk, and Influencing Factors of Microplastics in Surface Water of Huangshui River Basin ····· FAN Meng-yuan, HUANG Yi-mei, ZHANG Hai-xin, *et al.* (4430)

Hydrochemical and Isotopic Characteristics in the Surface Water of the Fenhe River Basin and Influence Factors ····· ZHAO Chun-hong, SHEN Hao-yong, WANG Zhi-heng, *et al.* (4440)

Characteristics and Causes of High-manganese Groundwater in Pearl River Delta During Urbanization ····· LÜ Xiao-li, LIU Jing-tao, HAN Zhan-tao, *et al.* (4449)

Characteristics and Causes of Groundwater Salinization in the Plain Area of the Lower Kashgar River ····· LU Han, ZENG Yan-yan, ZHOU Jin-long, *et al.* (4459)

Sources and Biogeochemical Processes of Nitrate in the Laolongdong Karst Underground River Basin, Chongqing ····· WANG Yu-yang, YANG Ping-heng, ZHANG Jie-ru (4470)

Succession Pattern and Consequences of the Dominant Species During Cyanobacterial Bloom and Its Influencing Factors ····· OUYANG Tian, ZHAO Lu, JI Lu-lu, *et al.* (4480)

Structural Characteristics of Phytoplankton Communities and Its Relationship with Environmental Factors in a Group of Drinking Water Reservoirs by Water Transmission from Modaomen Waterway in Zhuhai ····· ZHANG Mo-li, WANG En-rui, CHANG Sheng, *et al.* (4489)

Effects of Nutrients on the Growth of *Microcystis aeruginosa* and Bacteria in the Phycosphere ····· LÜ Ping, LI Hui-li, XU Yong, *et al.* (4502)

Effect of Aging on Adsorption of Tetracycline by Microplastics and the Mechanisms ····· WANG Lin, WANG Shu-xin, ZENG Xiang-ying, *et al.* (4511)

Effect of Colloids in Sediment and Soil on Their Sorption Behavior of Chloramphenicol ····· YAN Cai-xia, LUO Yan-qing, NIE Ming-hua, *et al.* (4522)

Historical Antibiotic Stress Changed the Effects of Sulfamethoxazole and Trimethoprim on Activated Sludge: ARGs and Potential Hosts ····· ZHANG Zhong-xing, FAN Xiao-yan, LI Xing, *et al.* (4536)

Spatial Distribution and Sources of Heavy Metals in Soil of a Typical Lead-Zinc Mining Area, Yangshuo ····· CHEN Meng, PAN Yong-xing, HUANG Yi-xiang, *et al.* (4545)

Distribution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Soil Heavy Metals in Baiyangdian Lake ····· ZHENG Fei, GUO Xin, TANG Ming-yang, *et al.* (4556)

Spatial Differentiation and Influencing Factor Analysis of Soil Heavy Metal Content at Town Level Based on Geographic Detector ····· GONG Cang, WANG Liang, WANG Shun-xiang, *et al.* (4566)

Heavy Metal Emissions from Coal-fired Power Plants and Heavy Metal Pollution Characteristics and Health Risks in Surrounding Soils ····· CHE Kai, CHEN Chong-ming, ZHENG Qing-yu, *et al.* (4578)

Enrichment Factors, Health Risk, and Source Identification of Heavy Metals in Agricultural Soils in Semi-arid Region of Hainan Island ····· YANG Jian-zhou, GONG Jing-jing, WANG Zhen-liang, *et al.* (4590)

Speciation and Pollution Assessment of Heavy Metals in Mangrove Surface Sediments in Jiulong River Estuary ····· ZHANG Hua-lan, YU Rui-lian, WAN Rui-an, *et al.* (4601)

Status of Heavy Metal in Organic Fertilizers in Main Tea Growing Regions of China ····· YI Xiao-yun, FANG Li, YANG Xiang-de, *et al.* (4613)

Accumulation Characteristics and Sources of PAEs in Agricultural Soils in Gansu Province ····· CHEN Yu-yu, ZHANG Guang-quan, ZHANG Yang, *et al.* (4622)

Distribution Characteristics of Soil Phosphorus Forms and Phosphatase Activity at Different Altitudes in the Soil of Water-Level-Fluctuation Zone in Pengxi River, Three Gorges Reservoir ····· GAO Yi-lun, FANG Fang, TANG Zi-chao, *et al.* (4630)

Characteristics of Soil Organic Carbon Components and Their Correlation with Other Soil Physical and Chemical Factors in Cotton Fields with Different Continuous Cropping Years in the Oasis on the Northern Edge of Tarim Basin ····· LI Xin-zhu, GONG Lu, TANG Jun-hu, *et al.* (4639)

Response of Soil Respiration Rates to Soil Temperature and Moisture at Different Soil Depths of *Caragana korshinskii* Plantation in the Loess-Hilly Region ····· SUN Ya-rong, WANG Ya-juan, ZHAO Min, *et al.* (4648)

Influence of Biochar Application on Soil Nitrate Leaching and Phosphate Retention: A Synthetic Meta-analysis ····· JIANG Zhi-xiang, CUI Shuang, ZHANG Xin, *et al.* (4658)

Role and Mechanism of Low Molecular-Weight-Organic Acids in Enhanced Phytoremediation of Heavy Metal Contaminated Soil ····· FANG Zhi-guo, XIE Jun-ting, YANG Qing, *et al.* (4669)

Remediation Effect and Mechanism of Inorganic Passivators on Cadmium Contaminated Acidic Paddy Soil ····· ZHANG Jian, KONG Fan-yi, LU Sheng-gao (4679)

Mechanism of Lead-zinc Enrichment and Resistance of Spent Mushroom Compost to Lead-Zinc Slag in *Koelreuteria paniculata* ····· XIE Tian-zhi, CHEN Yong-hua, SU Rong-kui, *et al.* (4687)

Phosphorus Enrichment Efficiency of CaO_2@FA Composites and the Effect of Its Recovered Material on Soil Improvement ····· YUE Wei, LI Da-peng, WU Ling-yu, *et al.* (4697)

Effects of Early Rice Straw Returning with Reducing Potassium Fertilizer on Late Rice Yield and Soil Fertility ····· HUANG Qiao-yi, HUANG Jian-feng, HUANG Xu, *et al.* (4706)

Effects of Continuous Straw Returning with Chemical Fertilizer on the Carbon Pool and Crop Yield of Rice-Rape Rotation Soils ····· CAI Ying, FU Si-wei, ZHANG Bo-rui, *et al.* (4716)

Effects of Chemical Fertilizer Reduction Combined with Straw Application on Diazotrophic Communities in a Double Rice Cropping System ····· CHEN Kai-peng, WEI Ju-xian, CHEN Dan, *et al.* (4725)

Impacts of Co-application of Chemical Fertilizer Reduction and Organic Material Amendment on Fluvo-aquic Soil Microbial N-cycling Functional Gene Abundances and N-converting Genetic Potentials in Northern China ····· LI Sheng-jun, HU He, LI Gang, *et al.* (4735)

Response Characteristics of Soil Microbial Community Under Long-term Film Mulching ····· HU Zhi-e, XIAO Mou-liang, DING Ji-na, *et al.* (4745)

Effects of Long-term Straw Returning on Fungal Community, Enzyme Activity and Wheat Yield in Fluvo-aquic Soil ····· MA Lei, LI Yan, WEI Jian-lin, *et al.* (4755)

Effects of Soil Amendments on the Bacterial Diversity and Abundances of Pathogens and Antibiotic Resistance Genes in Rhizosphere Soil Under Drip Irrigation with Reclaimed Water ····· CUI Bing-jian, CUI Er-ping, LIU Chun-cheng, *et al.* (4765)

Effect of Nitrogen on the Phytoremediation of Cd-PAHs Co-contaminated Dumpsite Soil by Alfalfa (*Medicago sativa* L.) and on the Soil Bacterial Community Structure ····· LI Yi-jia, MA Jun-wei, LI Yu-qian, *et al.* (4779)

Effect of Antibiotic-Degrading Bacteria on Maturity and Bacterial Community Succession During Pig Manure Composting ····· LI Wei-lin, ZHANG Xin, MA Jun-wei, *et al.* (4789)