

北京市平原区地下水铁锰分布特征及成因分析

陈吉吉, 陶 蕾, 刘保献, 杨 庆, 席 , 徐士, 陈圆圆, 荆红卫

Distribution characteristics and origin analysis of iron and manganese in groundwater in Beijing Plain Area

CHEN Jiji, TAO Lei, LIU Baoxian, YANG Qing, XI Yue, XU Sushi, CHEN Yuanyuan, and JING Hongwei

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16030/j.cnki.issn.1000-3665.202311051>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

江汉平原东北部地区高铁锰地下水成因与分布规律

Distribution and genesis of high Fe and Mn groundwater in the northeast of the Jiangnan Plain

蔡玲, 胡成, 陈植华, 王清, 王宁涛, 常威, 黄琨 水文地质工程地质. 2019, 46(4): 18-25

全国地下水水质分布及变化特征

Distribution and evolution characteristics of national groundwater quality from 2013 to 2017

李圣品, 李文鹏, 殷秀兰, 金爱芳 水文地质工程地质. 2019, 46(6): 1-8

白音诺尔铅锌矿区河流沉积物重金属的形态分布特征

Morphological characteristics of heavy metals in the river sediments in the Baiyinnuoer lead-zinc mining area

余楚, 张翼龙, 李剑锋, 吕敦玉 水文地质工程地质. 2019, 46(3): 162-162

兴隆水利枢纽对汉江河岸带氮素分布特征的影响

Effects of Xinglong Hydro-Junction on nitrogen distribution in the Hanjiang River riparian zone

陈淑娴, 尚睿华, 冯予诚, 王志强, 马腾 水文地质工程地质. 2021, 48(3): 182-190

滦河三角洲地区深层地下水化学演化规律及成因分析

Characteristics and causes of hydrochemical evolution of deep groundwater in the Luanhe Delta

牛兆轩, 蒋小伟, 胡云壮 水文地质工程地质. 2019, 46(1): 27-27

白龙江流域中上游第四纪沉积物的发育特征及其灾害效应

Development characteristics and disaster effect of the Quaternary sediments in the middle and upper reaches of the Bailongjiang River Basin

陈宗良, 叶振南, 王志宏, 王高峰, 高幼龙, 田运涛 水文地质工程地质. 2019, 46(2): 29-29



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

DOI: 10.16030/j.cnki.issn.1000-3665.202311051

陈吉吉, 陶蕾, 刘保献, 等. 北京市平原区地下水铁锰分布特征及成因分析 [J]. 水文地质工程地质, 2024, 51(6): 198-207.
CHEN Jiji, TAO Lei, LIU Baoxian, et al. Distribution characteristics and origin analysis of iron and manganese in groundwater in Beijing Plain Area[J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2024, 51(6): 198-207.

北京市平原区地下水铁锰分布特征及成因分析

陈吉吉^{1,2}, 陶蕾^{1,2}, 刘保献^{1,2}, 杨庆³, 席玥^{1,2}, 徐苏士^{1,2}, 陈圆圆^{1,2}, 荆红卫^{1,2}

(1. 北京市生态环境监测中心, 北京 100048; 2. 国家环境保护河流全物质通量重点实验室, 北京 100871; 3. 北京市地质环境监测所, 北京 100195)

摘要: 地下水是北京市供水的重要来源, 地下水中铁、锰超标会限制水资源的开发利用。为了查明北京市平原区高铁、锰地下水的分布与成因, 以平原区第四系地下水和沉积物为研究对象, 基于 X 射线荧光光谱, 铁、锰分步提取技术, 利用地学数理统计、GIS 空间特征等分析方法, 探讨地下水中铁、锰的空间分布, 地球化学特征及来源。结果表明: (1) 研究区域地下水中铁的质量浓度范围为 0.02 ~ 26.70 mg/L, 均值为 0.76 mg/L; 锰的质量浓度范围为 0.01 ~ 5.24 mg/L, 均值为 0.21 mg/L。 (2) 地下水中铁、锰浓度分布规律基本吻合, 总体上呈现出沿着地下水流向 (自西北向东南) 浓度逐渐升高、随采样深度增加浓度逐渐降低的趋势。 (3) 典型区域沉积物中铁的质量比范围为 9.25 ~ 52.18 g/kg, 均值为 19.90 g/kg; 锰的质量比范围为 0.12 ~ 7.26 g/kg, 均值为 0.50 g/kg, 沉积物中铁、锰以残余态为主, 分别占总量的 92.3% 和 86.6%。 (4) 尽管沉积物中铁、锰质量比没有表现出与地下水中铁、锰浓度相似的分布规律, 但地下水铁、锰高值区内 2 个钻孔中活性组分铁占比与地下水中铁浓度呈正相关关系 ($R=0.66$, $P>0.05$)、活性组分锰与地下水中锰浓度呈显著的正相关关系 ($R=0.84$, $P<0.05$), 可认为区域地下水中铁、锰的富集与沉积物中活性组分铁、锰有关, 同时受缓慢的地下水径流速度、较高的黏土比重等水文地质条件, 以及还原环境、酸碱度等因素的影响, 人类活动不是造成地下水中铁、锰超标的主导因素。研究结果可为北京市地下水资源开发和管理提供科学依据。

关键词: 铁; 锰; 地下水; 沉积物; 赋存形态; 北京平原

中图分类号: P641; X523

文献标志码: A

文章编号: 1000-3665(2024)06-0198-10

Distribution characteristics and origin analysis of iron and manganese in groundwater in Beijing Plain Area

CHEN Jiji^{1,2}, TAO Lei^{1,2}, LIU Baoxian^{1,2}, YANG Qing³, XI Yue^{1,2}, XU Sushu^{1,2},
CHEN Yuanyuan^{1,2}, JING Hongwei^{1,2}

(1. Beijing Ecological Environment Monitoring Center, Beijing 100048, China;

2. State Environmental Protection Key Laboratory of All Materials Flux in Rivers, Beijing 100871, China;

3. Beijing Geological Environment Monitoring Institute, Beijing 100195, China)

Abstract: Groundwater is an important part of Beijing's water supply, excessive ferric and manganese in groundwater will limit the development and utilization of water resources. The spatial distribution, geochemical characteristics, and sources of ferric and manganese in groundwater were analyzed based on X-ray fluorescence

收稿日期: 2023-11-27; 修订日期: 2024-01-05

投稿网址: www.swdgcgz.com

基金项目: 北京市平原区地下水环境背景值调查研究项目; 国家重点研发计划项目 (2021YFC1809000)

第一作者: 陈吉吉 (1989—), 女, 博士, 高级工程师, 主要从事地下水环境监测方面的工作。E-mail: cateapple@163.com

通讯作者: 荆红卫 (1966—), 女, 硕士, 正高级工程师, 主要从事水环境监测方面的工作。E-mail: jinghongwei@bjmemc.com.cn

spectrometry, iron and manganese step extraction method, geological statistical analysis, and GIS spatial feature analysis. Results show that the iron concentration in groundwater in the study area ranged from 0.02 to 26.7 mg/L, with an average of 0.76 mg/L, and the manganese concentration ranged from 0.01 to 5.24 mg/L, with an average of 0.21 mg/L. The distributions of iron and manganese in groundwater were basically consistent, showing a trend of gradually increasing along the groundwater flow direction (from northwest to southeast) and gradually decreasing with the increase of sampling depth. The mass ratio of iron in the deposits ranged from 9.25 to 52.18 g/kg, with an average of 19.90 g/kg, while the mass ratio of manganese ranged from 0.12 to 7.26 g/kg, with an average of 0.50 g/kg. The mass ratios of iron and manganese in the sediments in the whole city did not show a distribution pattern similar to that in groundwater. However, there were positive correlations between the proportion of active component iron and the iron in groundwater ($R=0.66$, $P>0.05$), and between the content of active component manganese and the manganese concentration in groundwater ($R=0.84$, $P<0.05$). It can be considered that the enrichments of iron and manganese in groundwater in the study area are related to the active components of iron and manganese in sediments. They are affected by hydrogeological conditions such as slow groundwater runoff rate, high clay specific gravity, reduction environment, and pH. Human activities are not the main factors that cause excessive iron and manganese in groundwater. This study provides valuable guidance for the local government in improving the management and utilization of groundwater resources.

Keywords: iron; manganese; groundwater; sediment; speciation; Beijing Plain

地质环境中铁、锰元素经常同时出现^[1-3], 因此在我国地下水中铁浓度偏高的地区, 往往伴随着锰浓度偏高的现象。李圣品等^[4]统计了我国 2013—2017 年地下水组分超标情况, 结果显示华北地区地下水铁、锰超标情况波动较大, 超标现象严重。北京市位于华北平原的西北部边缘, 地下水是北京市供水的重要组成部分, 掌握地下水中铁、锰分布特征及其来源是保障城市供水安全的基础。

高铁、锰地下水是地下水与围岩之间长期相互作用的结果, 其形成受含水层的岩性、水文地质条件、氧化还原电位(ORP)、酸碱度(pH)等多种因素的影响^[5-8]。Kshetrima 等^[5]基于印度东北部阿萨姆盆地的研究结果显示氧化还原作用是铁从沉积物进入地下水的主要水文地球化学过程; 蔡玲等^[6]分析了江汉平原东北部地区高铁、锰地下水成因及分布规律, 结果显示高铁、锰水主要分布在地下水下游方向, 岩土中铁、锰氧化物为地下水中铁、锰提供了物质来源, 弱酸性、强还原环境为沉积物中铁、锰的溶解释放提供了有利条件; 傅雪梅等^[7]揭示造成齐齐哈尔市地下水铁、锰偏高的主要原因是由于原生地质环境中铁、锰含量本底值较高及偏酸性、有机质含量较高的还原环境造成的; 刘春燕等^[8]以西宁市为例的高原河谷城市浅层地下水铁、锰成因研究结果则显示, 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性。另有研究表明, 矿山开采等人类活动同样与地下水中铁、锰浓度密切相关^[9]。尽管研究成果众多, 但地下水中铁、锰的富集往往是复杂的水文地球化学反应共同作用的结果, 不同区域地下水中铁、锰的形成机制各有不同, 北京地区地下水中铁、锰分布特征及成因分析方面比较系统的研究鲜有报道。

受地质、气候等自然背景条件的影响, 北京市平原区第四系地下水部分区域铁、锰浓度偏高^[10]。本研究以平原区第四系地下水和沉积物为研究对象, 分析了全市地下水中铁、锰浓度水平及其分布规律, 结合沉积物中铁、锰质量比水平及赋存状态, 探讨了平原区高铁、锰地下水的成因, 以期为高铁、锰地下水调查工作提供参考、为全市水资源的开发利用提供数据支撑。

1 研究区域概况

北京地区在地质构造单元上属于燕山纬向褶皱构造带、太行山北北东向隆起构造带、华北平原沉降带的复合部位。第四纪以来, 山区强烈上升, 基岩裸露, 地下水赋存于基岩的岩溶或裂隙之中^[11]; 平原区不断下沉, 除山前地区外, 整体地势平坦, 地面坡度为 2% 左右, 地下水主要赋存于第四系孔隙之中, 地下水整体流向为自西北向东南^[10]。自山前往东南方向第

四系沉积物逐渐加厚,地下水径流速率逐渐减弱,以永定河冲洪积扇为例,地下水 ^{14}C 年龄得出扇顶部分和平原区下游浅层地下水径流速率分别为62.63, 5.02 m/a^[12]。

北京市平原区由潮白河、永定河、温榆河、拒马河、大石河、蓟运河等河流冲洪积作用形成,河流出山后堆积粗大岩性的颗粒,下游物质逐渐变细,层次增多,含水层由山前单一的砂卵砾石层,向下游逐渐过渡为2~3层结构的砂卵砾石层、多层砂砾石夹砂层、多层结构的砂层^[13]。研究区域地下水主要补给途径为大气降水、山前侧向流和地表水补给,主要排泄

途径为人工开采、地下水蒸发、溢出等^[14]。

依据地层沉积规律、时代特征,地下含水层结构,并结合地下水开发利用现状、水质状况,在垂向上将平原区第四系地下水划分成四个主要含水层组^[10](图1)。其中,第一含水层组主要为潜水及埋深小于50 m左右的浅层具有微承压性质的含水层组,覆盖整个平原区,监测对象为50 m以浅地下水;第二含水层组底板埋深为80~100 m,监测对象为50~100 m地下水;第三含水层组底板埋深为150~180 m,监测对象为100~180 m地下水;第四含水层组底板埋深300 m左右,监测对象为180~300 m地下水^[10]。

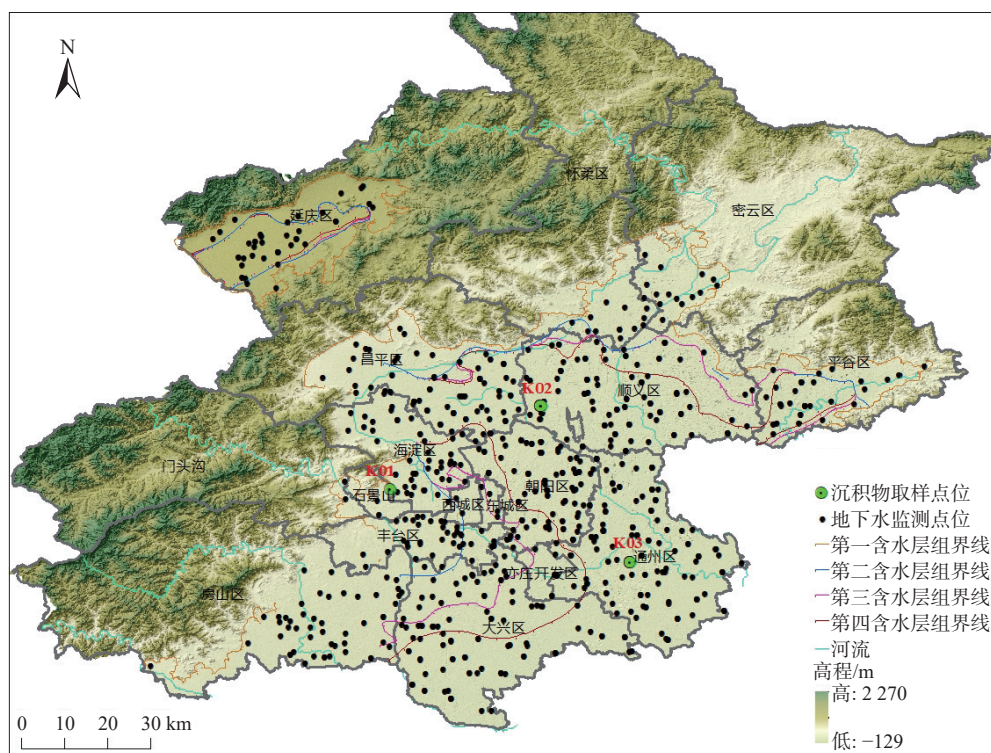


图1 地下水和沉积物取样点位分布图

Fig. 1 Groundwater and sediment sampling sites in the Beijing plain area

2 材料与方法

2.1 地下水样品的采集与处理

2022年5—6月共采集地下水样品794个,其中第一含水层组样品350个,第二含水层样品219个,第三含水层样品127个,第四含水层样品98个,监测范围基本覆盖了全市第四系所有含水层。

地下水样品采集和流转严格按照《地下水环境监测技术规范》(HJ 164—2020)^[15]进行。采样前先测定地下水水位和井水深度,随后进行洗井,洗井抽水量达到井内水体积的3~5倍时结束洗井,并用便携

式水质分析仪(HQ1110, 哈希)测定水温、pH值、ORP等现场指标,随后开始采样,样品采集完成后置于4℃恒温箱中保存,并于当天送至实验室进行测试分析。分析测试方法详见《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017)^[16]。

2.2 沉积物样品的采集与处理

为了分析地下水中铁、锰浓度与沉积物中铁、锰质量比的关系,依据全市地下水铁、锰浓度分布规律(图2),选取地下水铁、锰浓度低值区钻孔K01(钻孔深度80 m),铁、锰浓度高值区钻孔K02(钻孔深度

285 m)和 K03(钻孔深度 300 m)开展不同深度的沉积物取样工作(图 1), 共采集不同深度、不同岩性的沉积物样品 48 份, 其中 K01、K02、K03 钻孔分别为 10,

18, 20 份。现场采集的沉积物样品先后用保鲜膜、锡纸包裹, 然后将未受干扰样品在厌氧(高纯氮气环境)、低温(4℃)、避光条件下保存在无菌袋中送至实

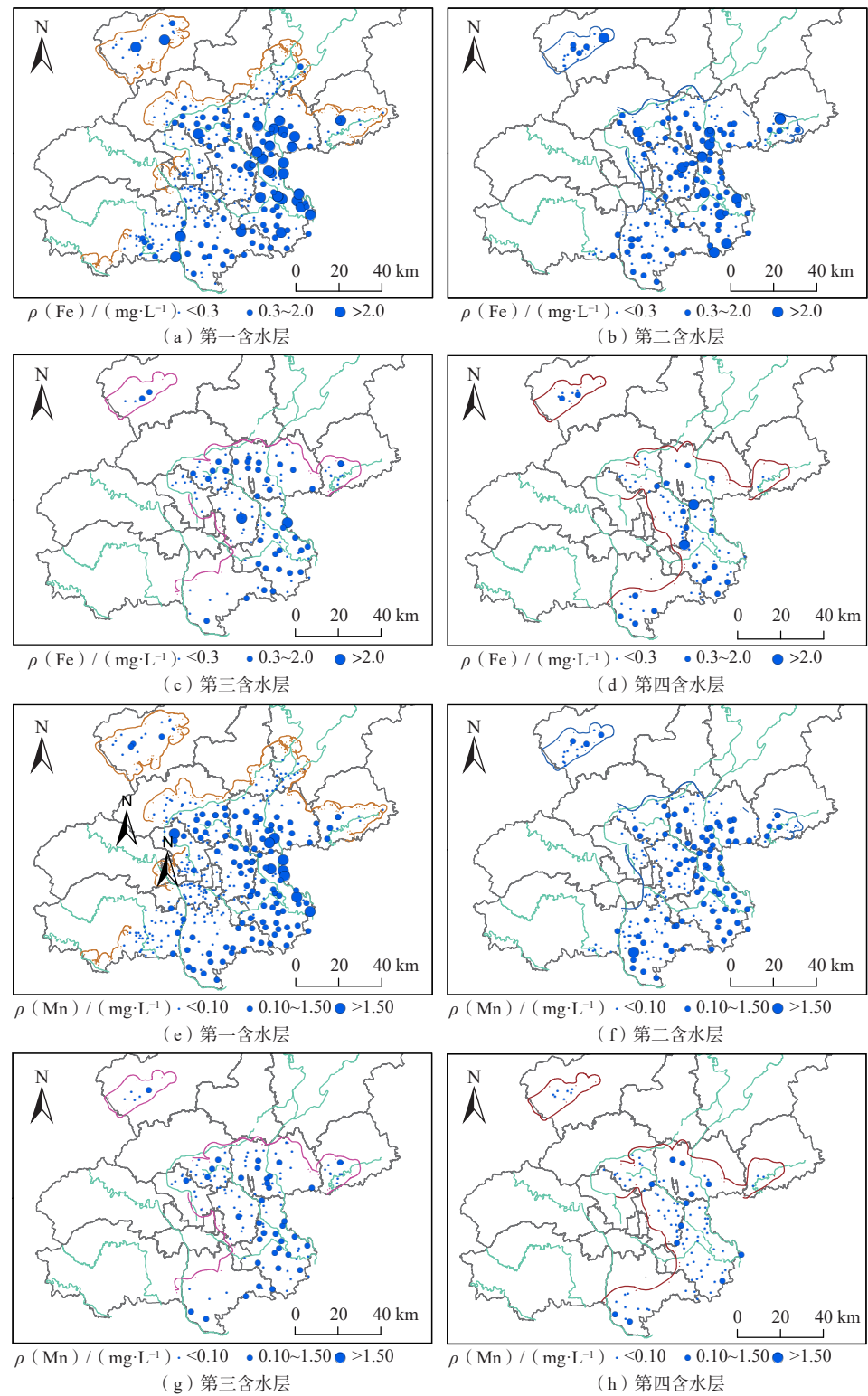


图 2 全市地下水中铁、锰浓度空间分布

Fig. 2 Spatial distributions of iron and manganese in groundwater

注: 图中 ρ 为质量浓度。

验室 -80°C 超低温冰箱保存,并在 2 周内进行分析测试。

沉积物中铁、锰采用手持便携式 X 射线荧光光谱仪(XL3t800, Thermo Niton)进行测定,样品经冷冻干燥、研磨(200 目)后,取适量于专用测量杯中,压实后放置在仪器光源处进行测定。测定过程中使用 2 个标准物质(GBW07303、GBW07305)用于确保数据的准确性。

为研究沉积物中不同赋存态铁/锰的质量比,对 K02 和 K03 钻孔中 38 个样品进行铁、锰分步提取,测定样品中弱吸附态铁/锰(F1)、强吸附态铁/锰(F2)、可挥发硫化物、碳酸盐、锰氧化物和完全无定形态的铁/锰氧化物或氢氧化物(F3)、非结晶态铁/锰氧化物或氢氧化物(F4)、结晶态铁/锰氧化物或氢氧化物(F5)和残余态铁/锰(F6)的质量比,分步提取方法详见 Eiche 等^[17]。上述提取态中 F1—F5 为沉积物中活性组分,容易受到水化学环境变化的影响;F6 通常不受水化学环境变化或还原状态改变的影响。

2.3 数据处理分析

试验数据采用 ArcMap 10.2、Sigmaplot 12.5 作图,利用 SPSS 20.0 软件进行相关性和显著性分析。

3 结果

3.1 地下水中铁、锰分布规律

北京市平原区地下水铁质量浓度范围为 $0.02 \sim 26.70 \text{ mg/L}$,均值为 0.76 mg/L ,变异系数为 2.95,超标率 34.5%(参照标准为《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017)^[16]铁、锰Ⅲ类标准限值,下同),除个别异常点位外,地下水中铁超标倍数整体较低。全市锰质量浓度范围为 $0.01 \sim 5.24 \text{ mg/L}$,均值为 0.21 mg/L ,变异系数为 2.22,超标率 39.7%,受到锰在水中溶解度的限制,地下水中锰浓度没有出现异常高的点位。

3.1.1 水平方向上地下水中铁、锰分布特征

由图 2 可知,全市地下水中铁浓度水平可分为三个梯度,第一梯度为通州区和顺义区,均值分别为 $1.13, 0.99 \text{ mg/L}$;第二梯度为延庆区、大兴区、房山区、平谷区、朝阳区和昌平区,均值分别为 $0.51, 0.40, 0.40, 0.40, 0.37, 0.28 \text{ mg/L}$;第三梯度行政区内铁浓度水平整体较低,均值 $<0.15 \text{ mg/L}$ 。地下水中锰浓度水平同样可分为三个梯度(图 2),第一梯度为通州区和顺义区,均值分别为 $0.29, 0.23 \text{ mg/L}$;第二梯度为大兴区和平谷区,均值为 0.13 mg/L ;第三梯度行政区内锰浓度水平整体较低,均值 $<0.08 \text{ mg/L}$ 。

全市地下水中铁、锰浓度显著正相关($R^2=0.52, P<0.01$),浓度分布规律基本吻合,总体上山前地势稍高地区,降雨入渗条件好,地下水铁、锰浓度较低;沿着地下水径流方向,到平原区随着含水层数量逐渐增多,地下水中铁、锰浓度及超标率升高,整体呈现出沿地下水流向(自西北向东南)铁、锰浓度逐渐升高的现象。

3.1.2 垂向上地下水中铁、锰分布特征

全市铁、锰浓度值均呈现随采样深度增加平均浓度下降的趋势。第一、二、三、四含水层中,铁质量浓度的均值分别为 $0.93, 0.88, 0.31, 0.23 \text{ mg/L}$,变异系数分别为 2.09, 1.38, 0.71, 0.60;锰质量浓度的均值分别为 $0.24, 0.23, 0.12, 0.09 \text{ mg/L}$,变异系数分别为 1.49, 1.33, 0.80, 0.60。四个含水层中,第一含水层变异系数最大,表明全市范围内第一含水层铁、锰浓度空间离散度高、波动性大,这与图 2(a)(e)中铁、锰浓度呈阶梯式分布的结果一致。

3.2 沉积物中铁、锰分布情况

典型区域内三个钻孔第四系沉积物中铁的质量比范围为 $9.25 \sim 52.18 \text{ g/kg}$,均值为 19.90 g/kg ,最低值和最高值分别位于 K02 钻孔 70 m 处和 K03 钻孔 165 m 处;第四系沉积物中锰的质量比范围为 $0.12 \sim 7.26 \text{ g/kg}$,均值为 0.50 g/kg ,最低值和最高值分别位于 K03 钻孔 50 m 处和 K03 钻孔 220 m 处。

3 个钻孔垂向上铁、锰质量比变化情况见图 3 和表 1。由图 3、表 1 可知,自浅向深沉积物中铁、锰质量比无明显的升高或者降低趋势,全市范围内不同区域(图 2)、不同取样深度(表 1)地下水中铁、锰浓度与对应区域、层位的沉积物中铁、锰质量比无明显的对应关系。受黏土层表面强吸附能力的影响,除个别含

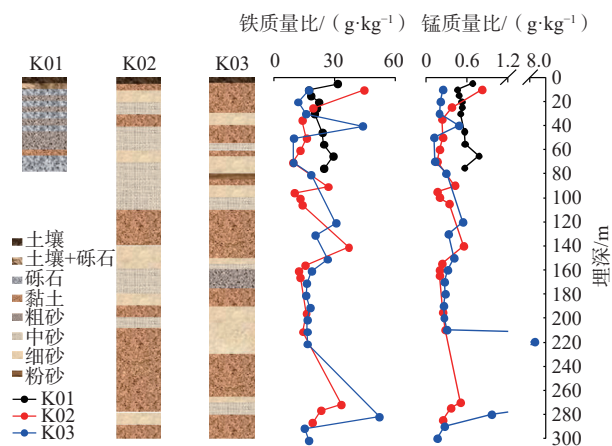


图 3 沉积物中铁、锰质量比沿垂直向的分布规律

Fig. 3 Vertical distributions of iron and manganese in sediments

水层外,同一钻孔中,黏土层铁、锰质量比整体高于非黏土层(表 1)。

表 1 不同钻孔铁、锰质量比水平汇总
Table 1 Iron and manganese contents in different boreholes / (g·kg⁻¹)

钻孔	含水层	铁			锰		
		沉积物	黏土层	非黏土层	沉积物	黏土层	非黏土层
K01	一层	23.25	25.92	22.10	0.56	0.63	0.53
	一层	16.34	15.98	13.89	0.28	0.24	0.23
	二层	14.35	26.70	11.26	0.23	0.42	0.18
	三层	18.22	36.94	13.54	0.31	0.56	0.25
	四层	21.07	19.02	21.58	0.33	0.25	0.35
K02	均值	17.62	23.56	15.34	0.29	0.37	0.26
	一层	19.66	30.52	12.42	0.25	0.37	0.18
	二层	13.89		13.89	0.22		0.22
	三层	21.30	25.52	19.20	0.36	0.13	0.32
	四层	21.64	25.56	16.42	1.36	2.16	0.28
K03	均值	20.27	26.79	15.92	0.67	1.28	0.26

注:表中空白表示该层位未检测黏土层样品。

进一步分析地下水铁、锰浓度高值区的 K02 和 K03 钻孔沉积物赋存形态与地下水中铁、锰浓度的关系(表 2)可知,沉积物中铁、锰以残余态 F6 为主,分别占总量的 92.3%、86.6%。2 个钻孔中非残余态铁赋存形态以 F3、F4、F5 为主,地下水中铁浓度与相同层位沉积物中活性组分铁质量比(F1+F2+F3+F4+F5)占比呈正相关关系($R=0.66, P>0.05$);2 个钻孔中非残余态锰赋存形态以 F1、F2、F3 为主,地下水中锰浓度与相同层位沉积物中活性组分锰质量比(F1+F2+F3+F4+F5)占比呈显著正相关($R=0.84, P<0.05$)。

表 2 2 个钻孔不同赋存态铁、锰质量比占比
Table 2 Proportions of Fe and Mn in different occurrences in two boreholes /%

钻孔	指标	F1	F2	F3	F4	F5	F6
K02	铁	0.00	0.99	4.25	1.88	1.54	91.35
	锰	2.82	4.12	5.25	0.92	0.88	86.01
K03	铁	0.00	0.84	2.80	1.74	1.50	93.11
	锰	3.37	4.55	3.38	0.78	0.88	87.04

4 高铁锰地下水的成因分析

沉积物中活性组分的铁、锰为地下水中铁、锰提供了物质来源,其溶解是沉积物中铁、锰进入地下水的重要地球化学过程,该过程主要受水文地质条件、OPR、pH、有机质含量等因素的影响^[6]。

4.1 地下水中铁、锰的来源

研究区域未发现区域性岩石圈铁、锰异常现象。

与中国土壤铁质量比范围 1.20~125.00 g/kg、均值 29.40 g/kg,世界土壤铁质量比范围 2.00~550.00 g/kg、均值 40.00 g/kg,地壳丰度铁质量比 58.00 g/kg 相比^[18],3 个钻孔中铁质量比范围在全国、世界土壤铁质量比范围之内,均值低于全国、世界、地壳水平;与中国土壤锰质量比范围 0.001~5.89 g/kg、均值 0.48 g/kg 相比,研究区结果偏高且跨度更大,但在世界土壤锰质量比范围 0.02~10.00 g/kg 之内,且低于世界土壤和地壳中锰质量比均值,分别为 1.00、1.30 g/kg^[18]。与地下水相同,沉积物中铁、锰质量比呈显著正相关关系($R^2=0.32, P<0.01$),这与前人研究结果一致:普遍发现地质环境中铁、锰元素经常同时出现,为同一地质来源^[2-3]。

尽管沉积物中铁、锰质量比没有表现出与地下水中铁、锰浓度相似的分布规律,但地下水铁、锰高值区内 2 个钻孔中活性组份铁质量比占比与地下水中铁浓度、活性组分锰质量比占比与地下水中锰浓度呈明显的正相关关系,指示地下水中铁、锰的富集可能与沉积物中活性组分的铁、锰有关。

研究区域沉积物中铁质量分数均值<2%,可交换态和碳酸盐结合态铁(F1+F2+F3)占比<10%;

锰质量比均值为 0.50 g/kg,可交换态和碳酸盐结合态锰(F1+F2+F3)占比介于 10%~15%之间,根据沉积物中铁、锰污染指导标准和风险评估代码^[19],研究区域内沉积物中铁对地下水污染风险较小,锰可能会对地下水产生中等污染风险。

4.2 水文地质条件

铁、锰浓度偏高地下水的分布表现出与水文地质条件非常密切的关系。在水平方向上,地下水铁、锰浓度高值区主要分布在平原区中下游、弱透水层(黏土层)相互交错的地区(图 2)。一方面,平原区中下游黏性土比重远高于山前地区(图 3),黏土层中铁、锰质量比普遍高于非黏土层(表 1),黏土层中丰富的铁、锰为地下水提供了充足的物质来源。另一方面,该区域地势平坦,地下水径流缓慢、水力交换条件差^[10],长期滞留的地下水会通过溶蚀、离子交换作用等过程,不断将沉积物中的铁、锰迁移进入地下水。由表 3 可知,铁超标点位偏低的氯碱指数(CAI-I、CAI-II,计算方法参考文献[20])与未超标点位相比,超标点位发生了更为明显的阳离子交换作用^[3,20]。铁、锰超标点位偏高的溶解性总固体(total dissolved solids, TDS)也是引起地下水中铁、锰浓度增高的一个重要因素, TDS 越高,地下水中的阳离子越容易通过

表 3 水化学参数统计表

Table 3 Statistics of hydrochemical parameters and proportional coefficients of equivalent concentrations

含水层	$\rho(\text{Fe})$ /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	pH	ORP /(mV)	TDS /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{HCO}_3^-)$ /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$c(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})/$ $c(0.5\text{HCO}_3^-+\text{SO}_4^{2-})$	CAI- I	CAI- II
第一层	≤ 0.3	7.66	66.8	822	387	1.06	-0.79	-0.07
	> 0.3	7.59	-35.2	960	542	0.89	-1.50	-0.13
第二层	≤ 0.3	7.70	61.6	721	379	0.96	-1.80	-0.11
	> 0.3	7.75	-36.8	747	452	0.81	-3.80	-0.20
第三、四层	≤ 0.3	7.99	30.0	488	285	0.67	-4.54	-0.36
	> 0.3	7.94	-48.1	627	380	0.64	-4.83	-0.35

注:表中 c 为物质的量浓度。

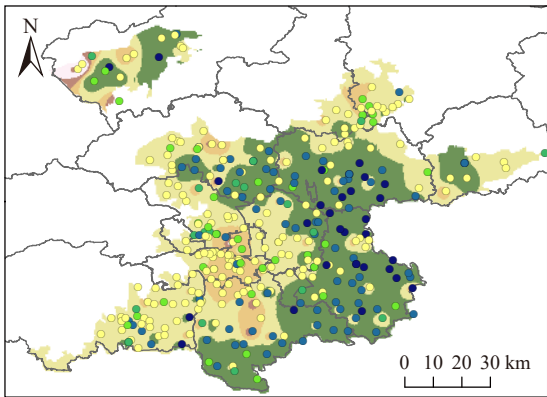
离子交换作用把铁、锰离子从含水层的吸附剂中释放出来^[21]。

铁、锰垂向上的浓度分布规律可能主要受有机物含量、酸碱度、地下水来源等因素的影响。地下水中高浓度的 HCO_3^- 与沉积物中有机物质的降解作用有关^[8],自浅向深逐渐降低的 HCO_3^- 浓度指示深层地下水有机物含量较低或是有机物降解能力较低(表 3),优势菌门丰度和特有菌数量随之降低^[22],导致深层沉积物中铁、锰氧化物被还原为溶解态铁、锰的能力降低。pH 也是影响地下水铁、锰演化的重要环境因素,自浅向深逐渐增加的 pH 会通过降低地下水中铁、锰溶解度,降低地下水中铁、锰浓度水平。同时,第三、四层地下水中 ORP 值显著降低($P<0.01$),地层深处封闭的还原环境为硫化亚铁、黄铁矿等的生成创造了有利条件,可能会导致深层地下水中溶解态铁进一步被固定。此外, $c(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})/c(0.5\text{HCO}_3^-+\text{SO}_4^{2-})$ 比例系数自浅向深逐渐降低,指示地下水化学过程由碳酸岩盐、硅酸岩盐溶解共同作用,逐渐转变为硅酸盐岩矿物溶解占主要优势^[20]。地下水补给来源方面,北京市平原区的浅层地下水由于水平径流条件差,以大气降水和灌溉水垂直入渗补给为主,深层地下水的补给,在天然状态下以侧向径流补给为主^[10,12],地下水中岩石风化溶解、补给来源的差异等可能也是导致不同含水层铁、锰浓度出现差异的重要原因。

4.3 氧化还原条件

还原环境(低 ORP)有利于沉积物中铁、锰氧化物的溶解释放,提高地下水中溶解态铁、锰的浓度水平(表 3)^[23]。全市地下水 ORP 值介于-241.0~878.0 mV 之间,均值为 19.4 mV,仅地下水铁、锰浓度第一梯度的通州区和顺义区 ORP 均值为负,分别为-22.6 和-17.0 mV。相关性分析结果亦显示,全市平原区地下水 ORP 和铁浓度($R=-0.25, P<0.01$)、锰浓度($R=-0.22, P<0.01$)呈显著负相关。

以第一含水层铁为例,绘制全市地下水 ORP 等值线和铁浓度分布图可知(图 4),地下水 ORP 值和铁浓度的空间变化具有较高的一致性。山前地区 ORP 高、铁浓度整体较低;平原区中下游地下水逐渐转化为低电位的还原环境,地下水中铁浓度增加。



$\rho(\text{Fe}) / (\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ ●<0.1 ●[0.1-0.2] ●[0.2-0.3] ●[0.3-2.0]
ORP/mV ■<0 ■[0, 100] ■[100, 200] ■[200, 300] ■≥300

图 4 平原区第一含水层地下水 ORP 与铁质量浓度分布
Fig. 4 Distributions of ORP and iron concentration in groundwater in the first aquifer in the plain area

4.4 酸碱度

一般认为,当环境逐渐朝酸性条件发展时, Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Mn^{4+} 都将变得更加容易进入地下水中^[6-7]。相关性分析结果显示,全市地下水 pH 和铁浓度($R=-0.12, P<0.05$)、锰浓度($R=-0.19, P<0.05$)均呈负相关关系。

垂向上,全市地下水 pH 自浅向深整体呈升高趋势(表 3),与铁、锰平均浓度随着采样深度增加浓度下降的现象相符。但在水平方向上,铁、锰浓度第一梯度的通州区和顺义区 pH 均值分别为 7.90 和 7.88,整体高于全市地下水 pH 均值(7.76)。以第一含水层铁为例,进一步绘制全市地下水 pH 等值线图(图 5)可知,仅大兴区西部、通州东北部小范围地区 pH 值与铁浓度具有一致性,表明研究区域内 pH 值对铁、锰的富

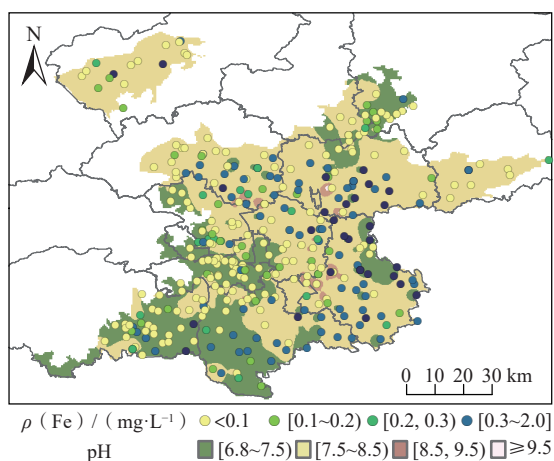


图5 平原区第一含水层地下水 pH 值与铁浓度分布图

Fig. 5 Distributions of pH and iron concentration in groundwater in the first aquifer in the plain area

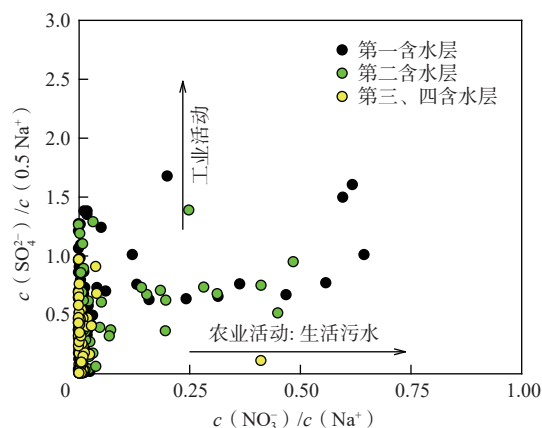
集有影响, 但影响程度有限。

4.5 人为污染排放情况

全市地下水中铁、锰浓度和氨氮、 HCO_3^- 浓度、耗氧量显著正相关($P < 0.01$)。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分解产生无机碳和含氮化合物。人类活动造成的 NH_4^+ 污染, 同样会通过改变地下水有机物含量、ORP、pH 等环境条件, 提高地下水中的铁、锰浓度水平^[24-26], 并伴随着地下水中 NH_4^+ 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 等离子浓度水平升高。

根据以往研究, 随着人类活动影响程度的增加, 水体中 $c(\text{NO}_3^-)/c(\text{Na}^+)$ 、 $c(\text{SO}_4^{2-})/c(0.5\text{Na}^+)$ 比例系数升高^[27], NO_3^- -N 和 TDS 值、 NO_3^- -N 和地下水保守离子 Cl^- 浓度会呈现一定的正相关关系^[28]。本次研究结果显示, 267 个铁超标点位中, 大部分点位距离工业活动、农业活动/生活污水端源较远(图 6), NO_3^- -N 和 TDS 值($R=0.17$, $P>0.05$)、 Cl^- 浓度($R=0.22$, $P>0.05$)均没有显著的正相关关系。同时, 铁超标点位无机氮浓度整体较低, NH_4^+ -N 浓度介于 0.01 ~ 17.20 mg/L 之间, 中位数为 0.22 mg/L; NO_3^- -N 浓度介于 0.002 ~ 28.200 mg/L 之间, 中位数为 0.250 mg/L, NO_3^- -N 浓度中位数小于自然水体中天然来源的 NO_3^- -N 浓度限制 2.2 mg/L^[28]。此外, 铁超标点位水化学类型以 HCO_3^- -Ca·Mg 型为主, 占总样品量的 24.0%, 其次为 HCO_3^- -Ca·Na、 HCO_3^- -Na、 HCO_3^- -Na·Mg、 HCO_3^- -Ca·Mg·Na 等, 占比介于 1.87% ~ 10.9% 之间, 可能受到人为影响的 Cl^- 型和 SO_4^{2-} 型地下水占比总和小于 8.26%。污染源调查结果显示, 北京市目前无明显的含铁、锰污水排放企业, 且可能对地下水铁、锰浓度产生直接影响的矿区开采现已

基本关停^[29]。因此, 尽管人为源可能对地下水中部分点位铁、锰浓度有影响, 但整体影响较小, 人类活动不是造成研究区域地下水中铁、锰浓度超标的主导因素。

图6 铁浓度超标点地下水 $c(\text{NO}_3^-)/c(\text{Na}^+)$ 、 $c(\text{SO}_4^{2-})/c(0.5\text{Na}^+)$ 关系Fig. 6 Relationship between $c(\text{NO}_3^-)/c(\text{Na}^+)$ 、 $c(\text{SO}_4^{2-})/c(0.5\text{Na}^+)$ in groundwater at excess iron point

5 结论

(1) 北京市平原区第四系地下水中铁浓度范围为 0.02 ~ 26.70 mg/L, 均值为 0.76 mg/L; 锰浓度范围为 0.01 ~ 5.24 mg/L, 均值为 0.21 mg/L。地下水中铁、锰呈现出沿着地下水流向浓度逐渐升高、随着采样深度增加浓度逐渐降低的趋势。与上游地区相比, 偏高的黏土比重和高 TDS 下较强的离子交换作用可能是导致下游地区地下水中铁、锰浓度偏高的主要原因; 铁、锰垂向上浓度的变化可能主要受有机物含量、酸碱度、地下水来源等因素的影响。

(2) 典型区域内沉积物中铁的质量比范围为 9.25 ~ 52.18 mg/kg, 均值为 19.90 g/kg; 锰的质量比范围为 0.12 ~ 7.26 g/kg, 均值为 0.50 g/kg, 未发现区域性岩石圈铁、锰异常现象。根据沉积物中铁、锰污染指导标准, 研究区域内沉积物中铁对地下水污染风险较小, 锰可能会对地下水产生中等污染风险。

(3) 研究区域地下水中铁、锰的富集与沉积物中活性组分铁、锰质量比占比有关, 同时受缓慢的地下水径流速度、较高的黏土比重等水文地质条件, 以及还原环境、酸碱度等因素的影响, 人类活动不是造成研究区域地下水中铁、锰浓度超标的主导因素。

参考文献 (References) :

- [1] REHMAN I U, ISHAQ M, ALI L, et al. Enrichment,

- spatial distribution of potential ecological and human health risk assessment via toxic metals in soil and surface water ingestion in the vicinity of Sewakht mines, district Chitral, Northern Pakistan[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 154: 127 – 136.
- [2] HERNDON E M, HAVIG J R, SINGER D M, et al. Manganese and iron geochemistry in sediments underlying the redox-stratified Fayetteville Green Lake[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2018, 231: 50 – 63.
- [3] 王小松, 李宝学, 李阳, 等. 北京通州区第四系地下水化学特征及其成因分析 [J]. 灌溉排水学报, 2022, 41(3): 92 – 97. [WANG Xiaosong, LI Baoxue, LI Yang, et al. Hydrochemistry of groundwater in quaternary aquifers in Tongzhou of Beijing and the underlying determinants[J]. *Journal of Irrigation and Drainage*, 2022, 41(3): 92 – 97. (in Chinese with English abstract)]
- [4] 李圣品, 李文鹏, 殷秀兰, 等. 全国地下水水质分布及变化特征 [J]. 水文地质工程地质, 2019, 46(6): 1–8. [LI Shengpin, LI Wenpeng, YIN Xiulan, et al. Distribution and evolution characteristics of national groundwater quality from 2013 to 2017[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2019, 46(6): 1–8. (in Chinese with English abstract)]
- [5] KSHETRIMAYUM K S, HEGEU H. The state of toxicity and cause of elevated Iron and Manganese concentrations in surface water and groundwater around Naga Thrust of Assam-Arakan basin, Northeastern India[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2016, 75(7): 604.
- [6] 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 Ling, HU Cheng, CHEN Zhihua, et al. Distribution and genesis of high Fe and Mn groundwater in the northeast of the Jianghan Plain[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2019, 46(4): 18 – 25. (in Chinese with English abstract)]
- [7] 傅雪梅, 苏婧, 孙源媛, 等. 齐齐哈尔市高铁锰地下水分布特征及成因分析 [J]. 干旱区资源与环境, 2019, 33(8): 121 – 127. [FU Xuemei, SU Jing, SUN Yuanyuan, et al. Distribution characteristics and cause analysis of iron and manganese pollution in groundwater of Qiqihar city[J]. *Journal of Arid Land Resources and Environment*, 2019, 33(8): 121 – 127. (in Chinese with English abstract)]
- [8] 刘春燕, 刘景涛, 朱亮, 等. 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, 2024, 51(5): 1776 – 1790. [LIU Chunyan, LIU Jingtao, ZHU Liang, et al. Distribution characteristics, influencing factors of Fe and Mn of shallow groundwater in the plateau valley city, Xining, Qinghai Province and its impacts of ecological environment[J]. *Geology in China*, 2024, 51(5): 1776–1790.(in Chinese with English abstract)]
- [9] GALHARDI J A, BONOTTO D M. Hydrogeochemical features of surface water and groundwater contaminated with acid mine drainage (AMD) in coal mining areas: A case study in southern Brazil[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2016, 23(18): 18911 – 18927.
- [10] 徐庆勇, 赵微, 赵杰, 等. 北京市平原区地下水环境监测网运 2022 年年度报告 [R]. 北京: 北京市水文地质工程地质大队, 2022. [Xu Qingyong, Zhao Wei, Zhao Jie, et al. Annual report of Beijing plain area groundwater environment monitoring network 2022 [R]. Beijing: Beijing Hydrogeology Engineering Geology Group, 2022. (in Chinese)]
- [11] 谢振华, 刘凯, 李志萍, 等. 基于沉积物物质来源的地下水化学特征分析: 以北京市平原区为例 [J]. 地学前缘, 2010, 17(6): 81 – 87. [XIE Zhenhua, LIU Kai, LI Zhiping, et al. Analysis of groundwater chemical characteristics based on sediment provenance analysis: A case study of Beijing Plain[J]. *Earth Science Frontiers*, 2010, 17(6): 81 – 87. (in Chinese with English abstract)]
- [12] 王新娟, 周训. 北京市永定河流域地下水¹⁴C 年龄的初步分析 [J]. 地质论评, 2006, 52(2): 283 – 288. [WANG Xinjuan, ZHOU Xun. A preliminary analysis of the¹⁴C age of groundwater in the Yongdinghe River Plain in Beijing[J]. *Geological Review*, 2006, 52(2): 283 – 288. (in Chinese with English abstract)]
- [13] 徐庆勇, 林健. 北京平原区浅层地下水演化的生态环境效应评价指标初探 [J]. 城市地质, 2021, 16(1): 56 – 61. [XU Qingyong, LIN Jian. Preliminary study on evaluation index of eco-environmental effect of shallow groundwater in Beijing plain area[J]. *Urban Geology*, 2021, 16(1): 56 – 61. (in Chinese with English abstract)]
- [14] 陈吉吉, 吴悦, 陶蕾, 等. 生态态补水对永定河沿岸地下水水位、水质的影响 [J]. 地球与环境, 2023, 51(3): 266 – 273. [Chen Jiji, WU Yue, Tao Lei, et al. Effects of ecological state replenishment on groundwater level and water quality along Yongding River [J]. *Earth and Environment*, 2023, 51(3): 266 – 273. (in Chinese with English abstract)]
- [15] 中华人民共和国生态环境部. 地下水环境监测技术规范: HJ 164—2020[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2020. [Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. Technical specifications for environmental monitoring of groundwater: HJ

- 164—2020[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2020. (in Chinese)]
- [16] 国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 地下水质量标准: GB/T 14848—2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017. [General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Standard for groundwater quality: GB/T 14848—2017[S]. Beijing: Standards Press of China, 2017. (in Chinese)]
- [17] EICHE E, NEUMANN T, BERG M, et al. Geochemical processes underlying a sharp contrast in groundwater arsenic concentrations in a village on the Red River delta, Vietnam[J]. *Applied Geochemistry*, 2008, 23(11): 3143 – 3154.
- [18] 曾昭华. 四川省土壤元素含量和生态农业地质研究[J]. *四川地质学报*, 2005, 25(1): 44 – 50. [ZENG Zhaohua. A study of elemental contents in soil and ecologic and agricultural geology in Sichuan[J]. *Acta Geologica Sichuan*, 2005, 25(1): 44 – 50. (in Chinese with English abstract)]
- [19] 张超莹. 青岛王圈水库铁锰存在形态和释放规律的研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2013. [ZHANG Chaoying. Speciation and release behavior of iron and manganese in the sediments of Wangquan Reservoir, Qingdao [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2013. (in Chinese with English abstract)]
- [20] 胡昱欣, 周瑞静, 宋炜, 等. 北京市丰台区永定河以东浅层地下水水化学演变规律及成因分析[J]. *环境科学*, 2024, 45(5): 2651 – 2664. [HU Yuxin, ZHOU Ruijing, SONG Wei, et al. Analysis on hydrochemical evolution of shallow groundwater east of Yongding River in Fengtai district, Beijing[J]. *Environmental Science*, 2024, 45(5): 2651 – 2664. (in Chinese with English abstract)]
- [21] 张春潮, 侯新伟, 李向全, 等. 三姑泉域岩溶地下水水化学特征及形成演化机制[J]. *水文地质工程地质*, 2021, 48(3): 62 – 71. [ZHANG Chunchao, HOU Xinwei, LI Xiangquan, et al. Hydrogeochemical characteristics and evolution mechanism of Karst groundwater in the catchment area of the Sangu Spring[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2021, 48(3): 62 – 71. (in Chinese with English abstract)]
- [22] 吴吉春, 张景飞. 水环境化学[M]. 北京: 中国水利水电出版社, 2009: 2 – 5. [WU Jichun, ZHANG Jingfei. *Water Environmental Chemistry*[M]. Beijing: China Water & Power Press, 2009: 2 – 5. (in Chinese)]
- [23] 李军, 张翠云, 蓝芙宁, 等. 区域地下水不同深度微生物群落结构特征[J]. *中国环境科学*, 2019, 39(6): 2614 – 2623. [LI Jun, ZHANG Cuiyun, LAN Funing, et al. Structure characteristics of microbial community at different depths of groundwater[J]. *China Environmental Science*, 2019, 39(6): 2614 – 2623. (in Chinese with English abstract)]
- [24] 余东, 周金龙, 陈劲松, 等. 新疆喀什地区高铁锰地下水空间分布特征及成因分析[J]. *环境化学*, 2020, 39(11): 3235 – 3245. [YU Dong, ZHOU Jinlong, CHEN Jinsong, et al. Spatial distribution characteristics and genesis of groundwater with high iron and manganese content in Kashi Prefecture, Xinjiang[J]. *Environmental Chemistry*, 2020, 39(11): 3235 – 3245. (in Chinese with English abstract)]
- [25] 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 Hong, WEI Xingping, PENG Mingtao. 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. (in Chinese with English abstract)]
- [26] ZHAI Yuanzheng, MA Tianyi, ZHOU Jingjing, et al. 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*, 2019, 26(6): 5713 – 5723.
- [27] 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. [LYU Xiaoli, LIU Jingtao, ZHOU Bing, 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. (in Chinese with English abstract)]
- [28] 肖勇, 莫培, 尹世洋, 等. 北京南郊平原地下水化学特征及成因分析[J]. *环境工程*, 2021, 39(8): 99 – 107. [XIAO Yong, MO Pei, YIN Shiyang, et al. Hydrochemical characteristics and genesis of groundwater in southern suburb of Beijing plain[J]. *Environmental Engineering*, 2021, 39(8): 99 – 107. (in Chinese with English abstract)]
- [29] 崔彤, 程刚, 华岚英, 等. 北京市污染源监测年报[R]. 北京: 北京市生态环境监测中心, 2021. [Cui Tong, Cheng Gang, Hua Lanying, et al. Beijing pollution sources monitoring report[R]. Beijing: Beijing Ecological Environment Monitoring Center, 2021. (in Chinese)]

编辑: 宗 爽