

doi: 10.19388/j.zgdzdc.2024.199

引用格式: 何军,黎义勇,吴盼,等. 华南沿海地区地下水硝酸盐分布特征及来源识别——以珠海市为例[J]. 中国地质调查, 2025,12(1): 98–108. (He J, Li Y Y, Wu P, et al. Distribution characteristics and source identification of nitrate in the underground water of coastal areas of South China: A case study of Zhuhai City[J]. Geological Survey of China, 2025,12(1): 98–108.)

华南沿海地区地下水硝酸盐分布特征及来源识别 ——以珠海市为例

何军^{1,2}, 黎义勇^{1,2}, 吴盼^{1,2}, 曾敏^{1,2}, 陈晨¹, 赵信文^{1,2}

(1. 中国地质调查局武汉地质调查中心, 湖北 武汉 430205; 2. 中国地质调查局长江河湖湿地生态水文地质过程重点实验室, 湖北 武汉 430205)

摘要: 沿海地区农业、工业、生活和海水养殖多重作用下的人类活动可能会导致地下水硝酸盐污染, 为查明我国华南沿海地区地下水硝酸盐的分布特征及其来源, 以典型的沿海城市珠海市为例, 综合运用数理统计、离子关系比值、主成分分析等方法研究不同类型地下水水化学及硝酸盐、亚硝酸盐和氨氮的分布特征, 识别地下水硝酸盐来源。结果表明。研究区地下水以弱酸性水为主, 深层承压水电导率明显高于浅层地下水, 主要的地下水化学类型为 $\text{Ca}^{2+} \cdot \text{Mg}^{2+} - \text{HCO}_3^-$ 型和 $\text{Na}^+ - \text{Cl}^- \cdot \text{SO}_4^{2-}$ 型。松散岩类孔隙承压水的溶解性无机氮 (dissolved inorganic nitrogen, DIN) 组成以 NH_4^+ 为主, 其他类型地下水以 NO_3^- 为主。个别水样的硝酸盐和亚硝酸盐超标, 丘陵台地区 and 山间沟谷地区水样的硝酸盐浓度相对较高。研究区 18.01% 的地下水样品氨氮超标, 高氨地下水主要分布于滨海平原区。硅酸盐、硫酸盐矿物的风化作用、蒸发作用和海水混合作用是控制研究区地下水化学特征的主要因素。地下水硝酸盐主要来源于大气降水和人类活动, 其中碎屑岩类孔隙裂隙水、花岗岩变质岩裂隙水和孔隙潜水中的硝酸盐主要来自大气降水和农业活动, 松散岩类孔隙承压水和碳酸盐岩裂隙岩溶水中的硝酸盐则来自于生活污水和养殖废水。研究成果可为华南沿海地区地下水开发利用与保护提供科学依据。

关键词: 滨海地区; 地下水; 硝酸盐; 水化学; 成因

中图分类号: P534.46; P618.76

文献标志码: A

文章编号: 2095-8706(2025)01-0098-11

0 引言

地下水已成为满足全球日益增长的人口在生活、农业和工业用水需求方面不可或缺的淡水来源^[1-2], 优质的地下淡水资源对沿海地区的区域可持续性 and 人类福祉至关重要。硝酸盐广泛存在于地下水中, 是地下水中主要的溶解性无机氮 (dissolved inorganic nitrogen, DIN), 也是当前地下水的主要污染物之一^[3]。地下水中过高的硝酸盐会诱发各种健康问题, 包括流产、蓝婴综合症, 增加高铁血红蛋白血症和胃癌的风险等, 严重影响人体健康安全^[4-5]。

珠海市位于我国华南沿海地区, 拥有丘陵、台地和滨海平原 3 种地貌, 发育花岗岩基底和河流冲积三角洲沉积, 水网密布, 大多数与海水联通, 潮汐作用强烈, 人类活动以农业种植、海产养殖和居民生活为主, 具有典型的华南沿海城市的自然条件和人类活动。在自然条件和人类活动的作用下, 珠海市出现了一系列的地下水环境问题^[6-8], 其中就包括了地下水硝酸盐污染^[9]。但由于沿海地区地表水和地下水相互作用频繁且作用机制较为复杂, 叠加农业、渔业、工业和生活的影响, 使得地下水的硝酸盐来源及其控制作用较为复杂, 而目前对此类硝酸盐来源的研究还较为缺乏。赵新峰等^[9]以珠海市人口集中的主城区为研究对象, 分析了地下水中

收稿日期: 2024-04-25; 修订日期: 2024-08-16。

基金项目: 中国地质调查局“粤港澳大湾区资源环境承载力监测评价(编号: DD20221729)”和珠海市财政项目“珠海市城市地质调查(含信息化)(编号: MZCD-2201-008)”联合资助。

第一作者简介: 何军(1984—), 男, 正高级工程师, 主要从事环境地质调查研究工作。Email: 05302105hj@163.com。

硝酸盐的空间分布特征和硝酸盐迁移转化的影响因素,认为珠海市主城区地下水中的硝酸盐主要来自于生活污水及化粪池泄漏,且受反硝化作用和稀释混合等作用的影响,但该研究的范围集中在人口密集的主城区,未涉及不同类型人类活动对硝酸盐来源的影响。前人研究表明,水产养殖、林业活动和农业种植也可能导致地下水硝酸盐污染^[10]。珠海市中西部地区分布有大量的海水养殖区和林业区,北部地区为集中农业种植区,这些地区可能出现地下水硝酸盐污染。为研究沿海地区地下水硝酸盐的空间分布特征、来源和成因机制,本文系统采集不同区域、不同类型的地下水样品,在分析硝酸盐、亚硝酸盐和氨氮的空间分布特征的基础上,采用多元统计、图解法和离子比例系数法等手段进行分析和研究,旨在为华南沿海地区地下水开发利用和水资源保护提供科学依据。

1 研究区概况

珠海市是我国华南沿海城市,属亚热带与热带过渡型海洋性气候,多年平均降雨量 2 472.1 mm。地势由西北向东南方向倾斜,河流众多,河流水道与河涌纵横交织,最后汇入南海。区内地下水的赋存及分布主要受地质构造、地层岩性、地形地貌、气象水文等因素综合控制^[11]。地下水分为松散岩类孔隙水、碎屑岩类孔隙裂隙水、花岗岩变质岩裂隙水和碳酸盐岩裂隙岩溶水四大类(图 1)。

根据本研究团队在研究区开展水文地质调查的成果和基于水文地质钻孔绘制的实测地质剖面(图 2),松散岩类孔隙水主要分布于河网发育的滨海平原区,含水层岩性以粗-中砂及卵砾石为主,多为微咸水-咸水。其中松散岩类孔隙潜水主要分布于山前冲洪积层及山间谷地,水位埋深 0.4~3.6 m,受大气降水和山区裂隙水的侧向补给,主要由滨海平原径流向河流和南海排泄;松散岩类孔隙

承压水主要分布于滨海平原区,含水层埋深相对较大,顶部多为黏性土层覆盖,形成相对隔水层,含水层顶板埋深一般为 1.6~50.6 m,厚度为 0.5~33.8 m,水位埋深为 0.7~14.6 m,受季节和潮汐的影响与海水互为补给和排泄。碎屑岩类孔隙裂隙水局部分布于平沙、南水和三灶等地,含水层岩性以砂砾岩、粉砂岩、石英砂岩为主。花岗岩变质岩裂隙水广泛分布于区内丘陵台地地区,含水层岩性主要为花岗岩^[7]。这两类地下水位于丘陵山区,

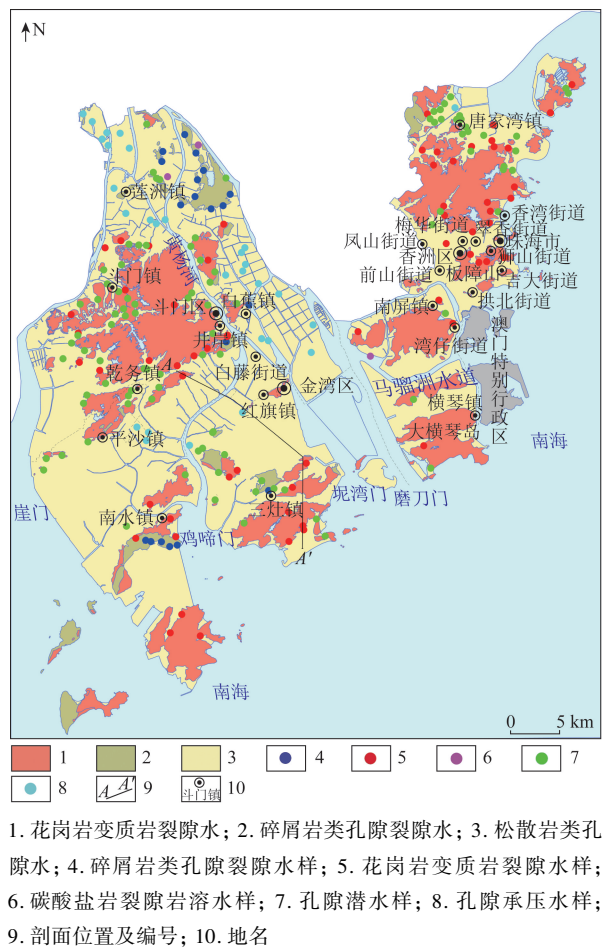


图 1 研究区水文地质简图及采样点分布
Fig.1 Hydrogeological sketch and location of samples of the study area

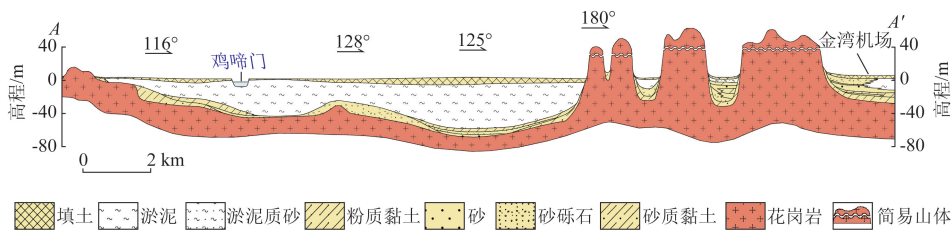


图 2 研究区 AA'地质剖面
Fig.2 Geological section AA' of the study area

一般地势较高,地下水获得大气降水补给后经过短暂的径流,便以泉或渗透的形式排入附近沟谷或补给松散岩类孔隙水。本研究通过钻孔零星发现了研究区还存在被第四系覆盖的碳酸盐岩裂隙岩溶水,但分布范围尚不明确,该含水层隐伏于第四系承压含水层之下,地下水补给主要来源于上部孔隙承压水。总体来说,研究区地下水的补给主要为大气降雨入渗补给和地表水侧向补给。丘陵山区基岩裂隙水以泉渗流的形式向邻近沟谷排泄,或以潜流的形式侧向补给第四系孔隙水。滨海平原区第四系孔隙水的地下水位埋深较浅,局部具有承压性。地下水排泄途径主要为蒸发、排泄至河流后汇入南海以及人工开采。

2 技术方法

本研究于 2023 年 4—5 月采集 211 件地下水样品,采样点位置如图 1 所示。其中包括碎屑岩类孔隙裂隙水 19 件、花岗岩变质岩裂隙水 63 件、碳酸盐岩裂隙岩溶水 3 件、松散岩类孔隙潜水 97 件、松散岩类孔隙承压水 29 件。样品取出后现场使用 Manta2 便携式水质分析仪测定 pH 值和电导率 (electrical

conductivity, EC)。采集的水样经 0.45 μm 滤膜过滤后,一份加入浓硝酸使 pH 值 <2 用于阳离子测试,另一份不加酸水样用于阴离子的测试。K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 等主要阳离子采用 ICP - AES 测定,Cl⁻、SO₄²⁻ 等主要阴离子采用离子色谱测定,HCO₃⁻ 采用滴定法测定。所有样品均置于聚乙烯取样瓶中,在 4 ℃ 的条件下保存,采样后一周内送至实验室进行测试,所有水样的测试均在自然资源部中南矿产资源检测中心完成。

3 结果与讨论

3.1 水化学特征

研究区地下水主要化学成分箱型图见图 3,图 3 (b) ~ (k) 为离子浓度的对数值。研究区地下水 pH 值为 3.24 ~ 8.23,大多数 6.06 ~ 6.52,主要为弱酸性水,少数地区为碱性水。EC 值为 30 ~ 40 450 μs/cm,总体上,浅层水均表现为低 EC 值,深层承压水表现为高 EC 值。松散岩类孔隙承压水的 EC 值为 455 ~ 40 450 μs/cm,平均值为 18 475 μs/cm。碳酸盐岩裂隙岩溶水仅有 3 件样品,EC 值为 2 632 ~ 22 550 μs/cm,平均值为 14 067 μs/cm,大部分为咸水,表明这两种类型的地下水直接或间接受到了海水的补给。

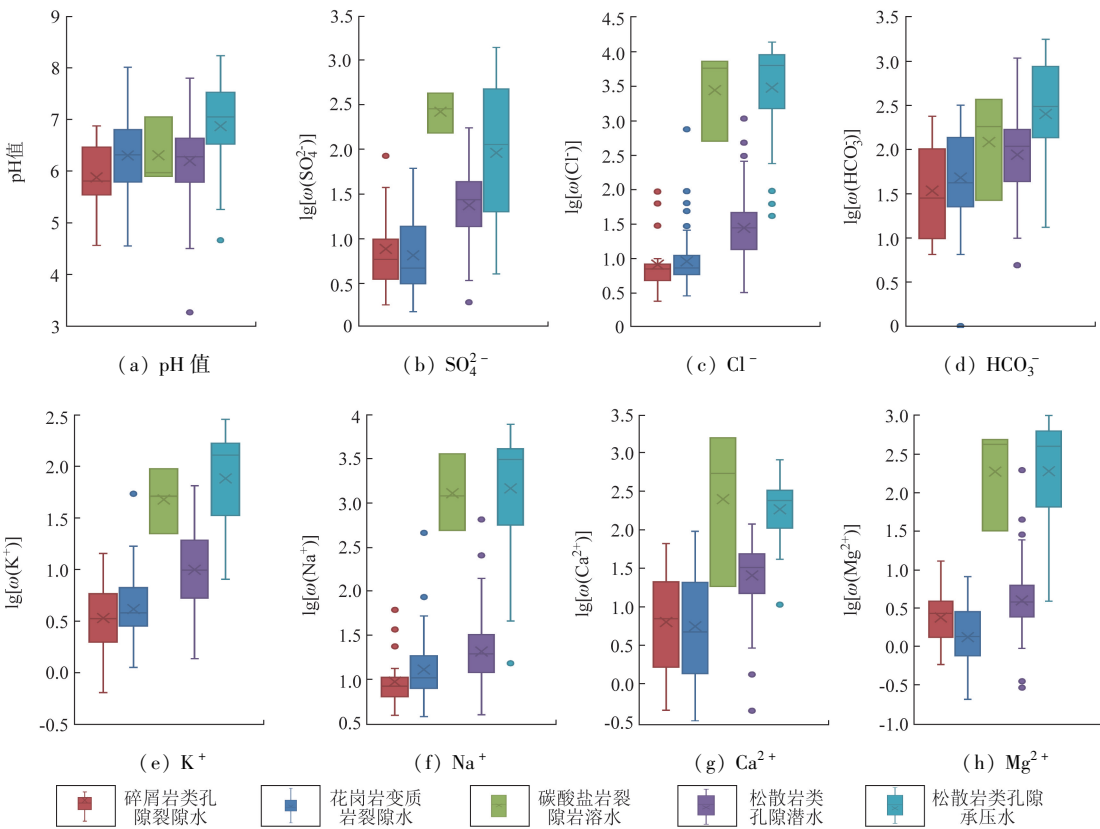


图 3-1 研究区地下水主要化学成分箱型图

Fig.3 -1 Box diagram of the main chemical composition of the underground water in the study area

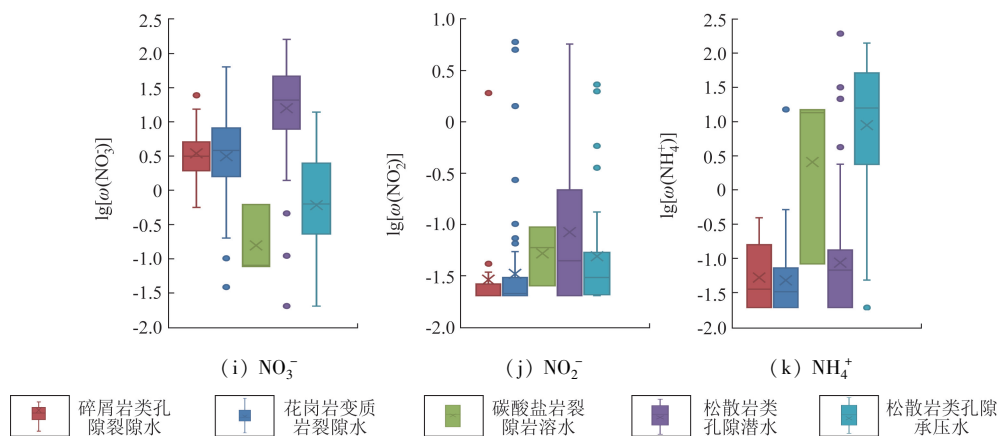


图 3-2 研究区地下水主要化学成分箱型图

Fig.3-2 Box diagram of the main chemical composition of the underground water in the study area

地下水中阳离子以 Na^+ 和 Ca^{2+} 为主,整体表现为 $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$, 浓度平均值分别为 457.74 mg/L,67.93 mg/L,61.30 mg/L 和 25.53 mg/L。阴离子以 Cl^- 和 HCO_3^- 为主,整体表现为 $\text{Cl}^- > \text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-}$, 浓度平均值分别为 909.85 mg/L、154.84 mg/L 和 65.23 mg/L。地下水主要阴阳离子的区域变化较大,变异系数为 1.57 ~ 2.94,指示了研究区地下水的来源和运移过程中的水岩相互作用较为复杂,导致地下水的化学组分变化较大。

地下水中主要阴离子和阳离子在不同类型地下水中的分布特征总体较为一致,松散岩类孔隙承压水和碳酸盐岩裂隙岩溶水中各种离子的浓度明显高于其他类型。其中 K^+ 的平均值分别为 117.06 mg/L 和 57.53 mg/L、 Na^+ 的平均值分别为 2 974.00 mg/L 和 1 795.00 mg/L、 Ca^{2+} 的平均值分别为 259.47 mg/L 和 714.17 mg/L、 Mg^{2+} 的平均值分别为 381.89 mg/L 和 318.40 mg/L、 Cl^- 的平均值分别为 5 918 mg/L 和 4 500.00 mg/L、 SO_4^{2-} 的平均值分别为 310.82 mg/L 和 283.67 mg/L、 HCO_3^- 的平均值分别为 486.55 mg/L 和 117.43 mg/L。这两类地下水直接或间接受海水的侧向补给,因此各种离子的含量均较高。

3.2 水化学类型

研究区地下水 Piper 三线图(图 4)显示主要的地下水化学类型为 $\text{Ca}^{2+} \cdot \text{Mg}^{2+} - \text{HCO}_3^-$ 型、 $\text{Na}^+ - \text{Cl}^- \cdot \text{SO}_4^{2-}$ 型、混合 $\text{Ca}^{2+} \cdot \text{Na}^+ - \text{HCO}_3^-$ 型和混合 $\text{Ca}^{2+} \cdot \text{Mg}^{2+} - \text{Cl}^-$ 型,分别占水样的 36.49%、27.01%、16.11% 和 14.69%,不同类型的地下水化学类型有较为明显的差别。碎屑岩类孔隙裂隙水样品大部分无优势阳离子,少量以 Ca^{2+} 为主,阴离子以 HCO_3^- 为主,主要为 $\text{Ca}^{2+} \cdot \text{Mg}^{2+} - \text{HCO}_3^-$ 型,少量为 $\text{Na}^+ -$

$\text{Cl}^- \cdot \text{SO}_4^{2-}$ 和混合 $\text{Ca}^{2+} \cdot \text{Mg}^{2+} - \text{Cl}^-$ 型。花岗岩变质岩裂隙水样品的化学成分特征较为一致,绝大部分水样阳离子以 Na^+ 为主,少量无优势阳离子或以 Ca^{2+} 为主,阴离子以 HCO_3^- 为主,地下水化学类型以混合 $\text{Ca}^{2+} \cdot \text{Na}^+ - \text{HCO}_3^-$ 型为主,少量为 $\text{Ca}^{2+} \cdot \text{Mg}^{2+} - \text{HCO}_3^-$ 型。3 个碳酸盐岩裂隙岩溶水样品中两个为 $\text{Na}^+ - \text{Cl}^- \cdot \text{SO}_4^{2-}$ 型,另外一个为 $\text{Ca}^{2+} \cdot \text{Mg}^{2+} - \text{Cl}^- \cdot \text{SO}_4^{2-}$ 型。松散岩类孔隙潜水样品大部分无优势阳离子,部分水样以 Ca^{2+} 或 Na^+ 为主,阴离子以 HCO_3^- 为主或无优势阴离子,水化学类型为 $\text{Ca}^{2+} \cdot \text{Mg}^{2+} - \text{HCO}_3^-$ 型或混合 $\text{Ca}^{2+} \cdot \text{Mg}^{2+} - \text{Cl}^-$ 型。松散岩类孔隙承压水样品的阳离子以 Na^+ 为主,少量无优势阳离子或以 Ca^{2+} 为主,阴离子以 Cl^- 为主,绝大部分为 $\text{Na}^+ - \text{Cl}^- \cdot \text{SO}_4^{2-}$ 型。

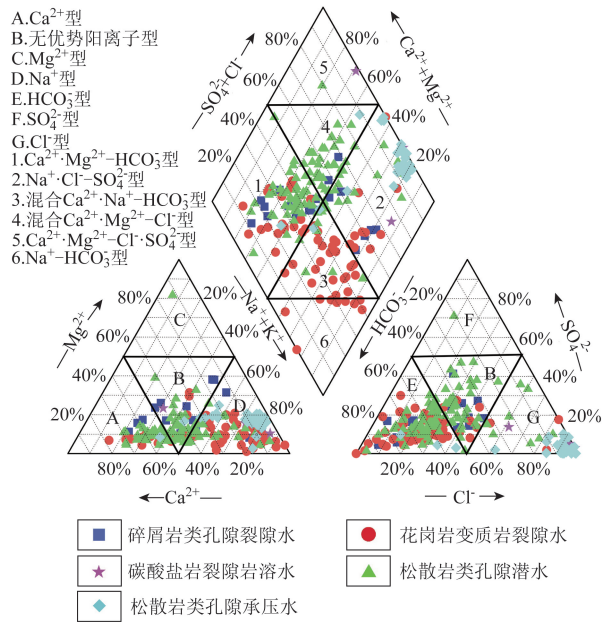


图 4 研究区地下水 Piper 三线图

Fig.4 Piper diagram of the underground water in the study area

3.3 三氮的空间分布特征

本研究采集的 211 组地下水样品中有 205 组, 检出了硝酸盐、145 组检出了亚硝酸盐, 160 组中检出了氨氮, 三氮的检出率分别为 97. 15%、68. 72% 和 75. 83%。图 5 为研究区地下水三氮占 DIN 百分比, 从 DIN 的组成结构来看, NO_3^- 是 DIN 的主要组成, 在不同类型的地下水之间有显著的差异, 除松散岩类孔隙承压水的 DIN 以 NH_4^+ 为主外, 其他类型地下水以 NO_3^- 为主, 但少量的碎屑岩类孔隙裂隙水、花岗岩变质岩裂隙水和松散岩类孔隙裂隙水中 NO_2^- 和 NH_4^+ 占 DIN 的百分比比较高。松散岩类孔隙承压水与其他类型地下水中 DIN 组成有显著差异的主要原因可能是该含水层主要位于滨海平原区, 上部发育多层软土, 富含有机质, 大多数松散岩类孔隙承压水中的 Eh 值为负值, 表明该含水层为强烈的还原环境, 硝化作用受到抑制, 因此地下水中的 NH_4^+ 含量较高。

研究区地下水中硝酸盐的浓度范围为 0.02 ~ 162.00 mg/L, 平均值为 17.46 mg/L, 总体表现为松散岩类孔隙潜水 > 花岗岩变质岩裂隙水 > 碎屑岩类孔隙裂隙水 > 松散岩类孔隙承压水 > 碳酸盐岩裂隙岩溶水, 平均浓度分别为 30.06 mg/L、8.15 mg/L、

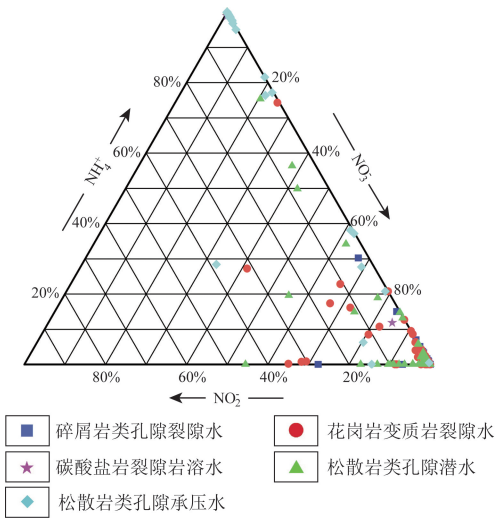
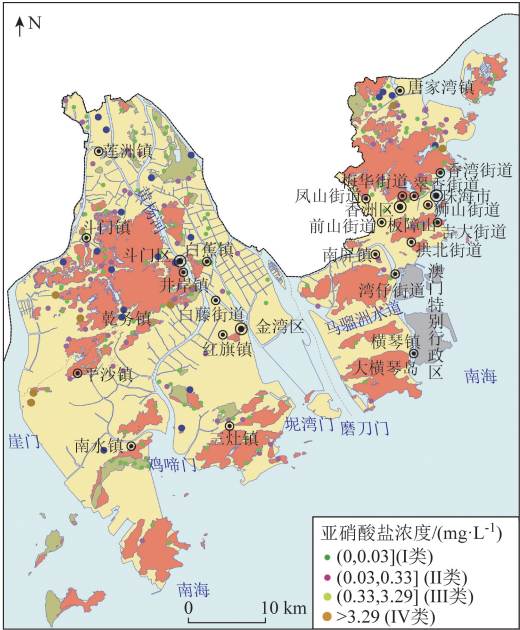
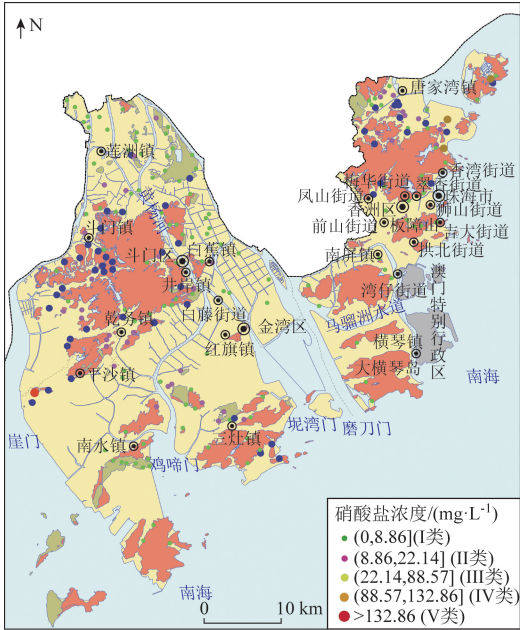


图 5 研究区地下水三氮占 DIN 百分比

Fig. 5 Percentage of nitrate, nitrite and ammonia nitrogen in DIN of the underground water in the study area

5.23 mg/L、3.33 mg/L 和 0.08 mg/L, 浅层地下水的浓度较深层地下水更高。根据《GB/T 14848—2017 地下水质量标准》^[12], 研究区地下水硝酸盐以 I ~ III 类水为主 (图 6(a)), 仅有 4 件地下水样中硝酸盐超标, 超标率仅为 1.89%, 样品分布于研究区的西部和东北部。



(a) 硝酸盐

(b) 亚硝酸盐



1. 花岗岩变质岩裂隙水; 2. 碎屑岩类孔隙裂隙水; 3. 松散岩类孔隙水; 4. 碎屑岩类孔隙裂隙水样; 5. 花岗岩变质岩裂隙水样; 6. 碳酸盐岩裂隙岩溶水样; 7. 孔隙潜水样; 8. 孔隙承压水样; 9. 地名

图 6 研究区地下水硝酸盐和亚硝酸盐分布

Fig. 6 Distribution of nitrate and nitrite in the underground water of the study area

亚硝酸盐浓度范围为 0.02 mg/L ~ 6.11 mg/L, 平均值为 0.46 mg/L, 浓度远低于硝酸盐, 分布规律与硝酸盐相似, 表现为松散岩类孔隙潜水 > 花岗岩变质岩裂隙水 > 碎屑岩类孔隙裂隙水 > 松散岩类孔隙承压水 > 碳酸盐岩裂隙岩溶水, 但平均浓度远低于硝酸盐, 分别为 0.57 mg/L、0.41 mg/L、0.20 mg/L、0.27 mg/L 和 0.06 mg/L。珠海市地下水中亚硝酸盐仅有 8 件水样超标, 超标率仅为 3.79%, 且没有出现 V 类水 (图 6(b)), 零星分布于研究区的西部、西北部以及东北部。

氨氮的浓度范围为 0.02 mg/L ~ 194.00 mg/L, 平均值为 7.58 mg/L, 浓度总体与硝酸盐相反, 深层地下水的浓度大于浅层地下水, 松散岩类孔隙承压水 > 碳酸盐岩裂隙岩溶水 > 松散岩类孔隙潜水 > 花岗岩变质岩裂隙水 > 碎屑岩类孔隙裂隙水, 平均浓度分别为 31.90 mg/L、9.63 mg/L、4.02 mg/L、0.40 mg/L 和 0.14 mg/L。研究区地下水中氨氮总体以 I ~ III 类水为主 (图 7), 超标的水样有 38 件, 超标率为 18.01%, 超标水样主要分布于中西部和北部的滨海平原区, 东北部有零星水样超标。

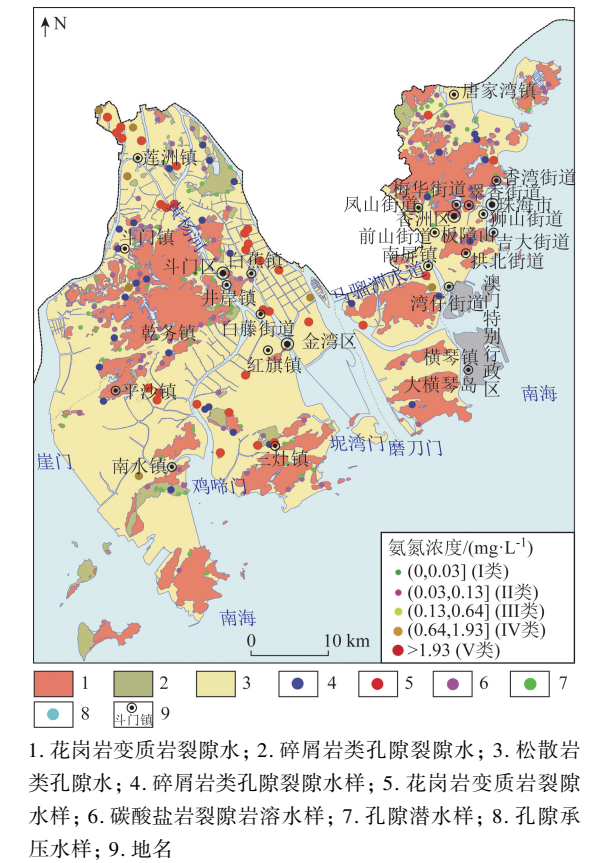


图 7 研究区地下水氨氮分布

Fig. 7 Distribution of ammonia nitrogen in the underground water of the study area

3.4 来源分析

地下水中的可溶离子主要来源于大气降水、地表水侧向补给、沉积物及土壤中矿物的风化水解作用^[13-14]、人类活动^[15-16], 通过离子比值法可以了解地下水主要的水岩相互作用, 从而分析地下水中污染物的来源^[17]。

3.4.1 Gibbs 图解及 NO₃⁻ 与 Cl⁻ 关系

Gibbs 图解利用 Na⁺/(Na⁺ + Ca²⁺) 和 Cl⁻/(Cl⁻ + HCO₃⁻) 当量浓度比值可以快速定性判断自然水体的起源机制, 以及降雨稀释、蒸发浓缩、岩石风化控制和海水混合作用的影响程度^[18-19]。研究区地下水的 Na⁺/(Na⁺ + Ca²⁺) 和 Cl⁻/(Cl⁻ + HCO₃⁻) 当量浓度比值主要集中在 <0.5 区域, 且靠近岩石风化区, 松散岩类孔隙承压水和碳酸盐岩裂隙岩溶水及大部分地表水的 Na⁺/(Na⁺ + Ca²⁺) (图 8(a)) 和 Cl⁻/(Cl⁻ + HCO₃⁻) (图 8(b)) 当量浓度比值主要集中在 >0.5 区域, 且靠近蒸发作用区, 说明研究区地下水主要受岩石风化作用的控制, 其次是蒸发作用和海水的补给。其中松散岩类孔隙潜水、碎屑岩类孔隙裂隙水和花岗岩变质岩裂隙水主要受岩石风化作用, 松散岩类孔隙承压水和碳酸盐岩裂隙岩溶水主要受蒸发作用和海水的混合作用的影响。存在差异的原因可能是由于前者分布于丘陵台地和山间沟谷地区, 整体处于地势较高的补给区, 径流速度较快, 不受海水的补给, 而后者主要分布于滨海平原区, 地下水径流速度慢, 蒸发作用较为强烈, 同时直接或间接受海水的补给。

地下水中硝酸盐的来源包括大气沉降氮、土壤有机氮和人类活动氮排放等, 其中人类活动氮排放是地下水硝酸盐污染的主要来源^[20]。Cl⁻ 在水体中性质稳定, 是指示水体污染来源的良好示踪剂^[21]。研究区地下水中的 NO₃⁻ 与 Cl⁻ 不具有线性关系, 说明二者存在不同来源, NO₃⁻ 不是来自于岩盐溶解或海水等原生地质环境, 可能在外源输入 (图 9(a))。NO₃⁻ 和 Cl⁻ 的值与 Cl⁻ 的浓度关系可以用来识别地下水中硝酸盐的来源^[17,22], 通常化学肥料中具有高浓度的 NO₃⁻ 和低浓度的 Cl⁻, 具有高的 NO₃⁻/Cl⁻ 值, 当 Cl⁻ 浓度较高而 NO₃⁻/Cl⁻ 值较小时, 污染主要来自人类粪便和生活污水^[23]。研究区地下水表现出明显的分区性, 碎屑岩类孔隙裂隙水、花岗岩变质岩裂隙水、松散岩类孔隙潜水主

要分布于低 Cl^- 和高 $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ 值区(图 9(b)), 指示了这些地下水中的硝酸盐主要来源于农业肥料, 这可能是由于这些含水层主要分布于丘陵台地以及山间沟谷地区, 土地利用类型主要为坡耕地、林地及少量分散的农田和居民住宅, 但农业种植规模较小, 所以绝大部分地下水中的硝酸盐浓度较低。

而松散岩类孔隙承压水主要分布于高 Cl^- 和低 $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ 值区, 指示这些地下水中的硝酸盐主要来源于粪便和生活污水, 这可能是由于该含水层分布区主要为研究区的海水养殖区, 养殖废水被抽排至河渠中, 通过河流侧向补给, 硝酸盐进入到地下水中。

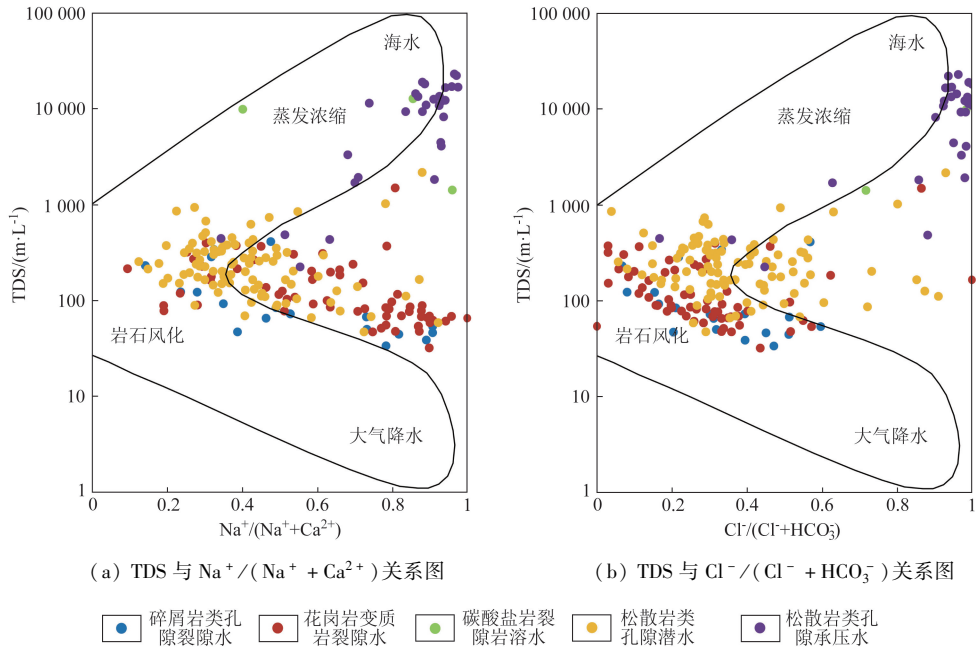


图 8 研究区地下水 Gibbs 图解

Fig. 8 Gibbs diagrams of the underground water in the study area

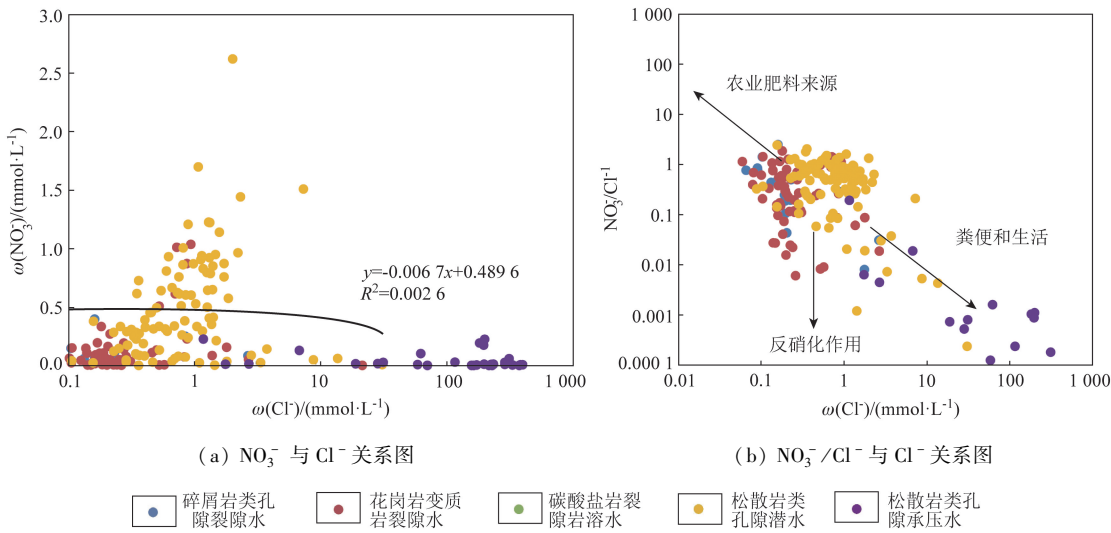


图 9 研究区地下水离子关系

Fig. 9 Ion relationship in the underground water of the study area

3.4.2 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ 、 Cl^-/Na^+ 与 $\text{NO}_3^-/\text{Na}^+$ 关系

Liu 等^[24]的研究表明, $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ 、 Cl^-/Na^+ 与 $\text{NO}_3^-/\text{Na}^+$ 值之间的关系可以用来识别农业或工

业活动对地下水中硝酸盐的影响^[25]。高强度的人类活动导致 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 浓度升高, Cl^- 和 SO_4^{2-} 还可能来源于蒸发岩(石膏和石盐)的溶解、

硫化物的氧化和工业活动,而 NO_3^- 主要来源于农业活动和生活污水的输入^[26]。一般而言,受人类活动污染的水体具有较高的 Cl^-/Na^+ 值和 $\text{NO}_3^-/\text{Na}^+$ 值。图 10(a) 显示大部分碎屑岩类孔隙裂隙水、花岗岩变质岩裂隙水、松散岩类孔隙潜水样品

的 Cl^-/Na^+ 值和 $\text{NO}_3^-/\text{Na}^+$ 值位于 $y = x$ 线的右上角附近,表明农业活动贡献了大部分的 NO_3^- 。松散岩类孔隙承压水样品位主要分布于蒸发岩附近,指示了蒸发作用的影响。图 10(b) 显示少量水样受到了工业活动的影响,但影响的作用有限。

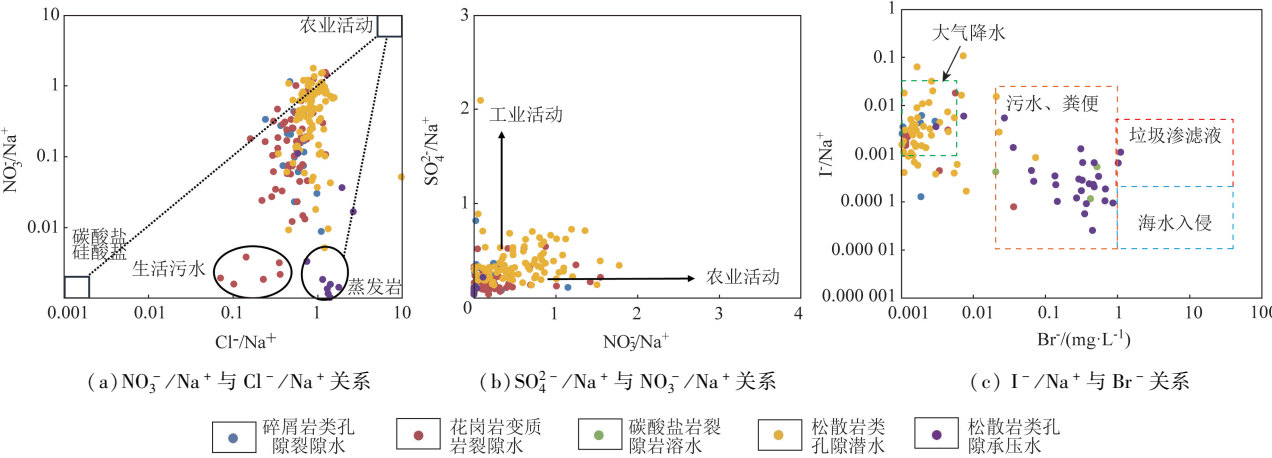


图 10 研究区地下水离子关系

Fig. 10 Ion relationship in the underground water of the study area

3.4.3 I^-/Na^+ 与 Br^- 关系

Br^- 和 I^- 是稳定的阴离子,当它们随地下水迁移时,与周围基质的相互作用极弱, Br^- 可能会因为蒸发作用的影响而在盐水中富集, I^- 倾向于在海洋植被中富集,并可能在一些卤水中富集^[27]。Panno 等^[27]认为 Cl^- 、 Br^- 和 I^- 成为水来源的指示剂,通过采集降水、土壤水、垃圾填埋场渗滤液和海水样品,对水样中的 Br^- 和 I^-/Na^+ 值进行统计分析,利用 Br^- 和 I^-/Na^+ 值之间的比值识别硝酸盐来源^[28]。研究区碎屑岩类孔隙裂隙水、花岗岩变质岩裂隙水、松散岩类孔隙潜水样品具有相对较大的 I^- 浓度和较小的 Br^- 浓度,水样投点大多落在大气降水和土壤水区域(图 10(c)),这与地下水补给来源十分吻合,进一步说明了丘陵台地和山间沟谷地区的水样中硝酸盐主要来大气降水和坡耕地、林地等农业活动带来的少量硝酸盐,少量受到了生活污水的影响。松散岩类孔隙承压水则与其他类型地下水的区别较为明显,落在了污水、粪便的区域,结合这些区域的土地利用类型,分析可知地下水样品中的硝酸盐来自于生活污水和养殖废水。

3.4.4 主成分分析

为了分析研究区地下水水化学的成因,选择影响地下水水质的 17 个主要离子进行主成分分析,进行了 Kaiser – Meyer – Olkin (KMO) 检验和 Barlett

球形检验,KMO 值为 0.725,Barlett 球形检验值为 3 203.77($p < 0.001$),采用凯撒正态化最大方差法旋转,基于特征值大于 1,识别出影响研究区地下水水质的 3 个主控因子,累积方差为 78.29%,可以较全面地反映主要离子的大部分信息(表 1,图 11)。

表 1 研究区地下水主要离子主成分分析荷载矩阵

Tab.1 Load matrix for principal component analysis of the major ions in the underground water of the study area

	PC1	PC2	PC3
pH 值	0.368	0.215	0.572
Eh	-0.761	-0.259	0.085
DO	-0.515	-0.022	0.357
EC	0.803	0.579	-0.064
总硬度	0.761	0.618	-0.027
TDS	0.809	0.569	-0.047
SO_4^{2-}	-0.063	0.868	-0.035
Cl^-	0.803	0.572	-0.069
COD_{Mn}	0.842	-0.028	-0.043
NH_4^+	0.905	0.248	-0.040
K^+	0.556	0.736	-0.042
Na^+	0.831	0.530	-0.060
Ca^{2+}	0.385	0.812	0.000
Mg^{2+}	0.841	0.461	-0.036
NO_3^-	-0.362	-0.209	0.716
NO_2^-	-0.009	-0.049	0.658
HCO_3^-	0.825	0.094	0.361
方差贡献率/%	60.51	9.28	8.50
累计方差贡献率/%	60.51	69.79	78.29

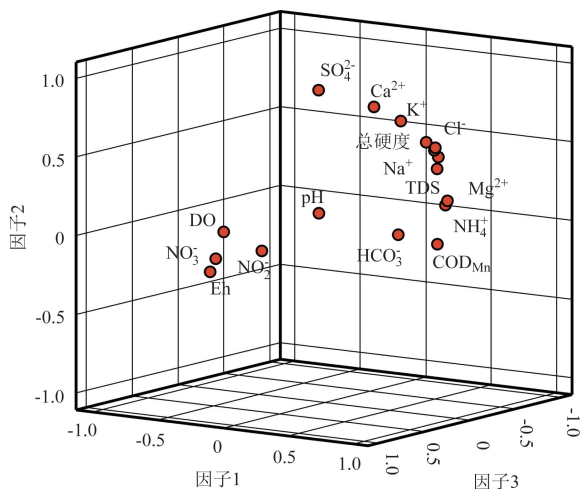


图 11 研究区地下水主要离子主成分分析荷载

Fig. 11 Load for principal component analysis of the major ions in the underground water of the study area

第一主成分的贡献率为 60.51%，是研究区地下水水化学的主要成因，其中 EC 值、总硬度、溶解性总固体 (total dissolve solids, TDS)、 Cl^- 、 COD_{Mn} 、 NH_4^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 和 HCO_3^- 等表现为强烈的正相关，Eh 值和溶解氧 (dissolved oxygen, DO) 表现为强烈的负相关，这指示了蒸发作用和海水的补给是影响研究区水化学成分的主要因素，同时在不同的氧化还原环境条件下， COD_{Mn} 、 NH_4^+ 等氧化还原敏感性指标表现出浓度的差异。在滨海平原区的蒸发作用和海水混合作用的影响下，同时滨海平原区上部覆盖层为相对隔水层，且高含量有机质在微生物的作用下氧化分解，形成了较强的还原环境的同时 HCO_3^- 的含量也会随之增加。第二主成分的贡献率为 9.28%，其中 EC 值、总硬度、TDS、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 等具有正相关，这些化学组分主要来自于硅酸盐、硫酸盐矿物的风化作用，是研究区丘陵台地和山间沟谷地带地下水化学特征的成因。第三主成分的贡献率为 8.50%，其中 NO_3^- 和 NO_2^- 具有显著正相关，pH 值具有中等正相关，地下水中硝酸盐主要来自于人类活动，因此第三主成分指示的是人类农业活动对地下水水质的影响。

4 结论

本文在系统查明了我国华南沿海典型地区地下水化学和 DIN 平面分布特征，基于水化学和地质统计学的理论识别出了研究区地下水硝酸盐的来

源和影响因素，研究结论可为地下水保护和开发利用提供科学依据。主要结论如下。

(1) 研究区地下水 pH 值为 3.24 ~ 8.23，以弱酸性水为主，其中花岗岩变质岩裂隙水的 pH 值最低。松散岩类孔隙潜水和花岗岩变质岩裂隙水的 EC 值较低，以淡水为主；松散岩类孔隙承压水和碳酸盐岩裂隙岩溶水 EC 值较高，大部分为咸水。

(2) 研究区地下水中阳离子以 Na^+ 和 Ca^{2+} 为主，阴离子以 Cl^- 和 HCO_3^- 为主，地下水主要阴阳离子的区域变化较大，松散岩类孔隙承压水和碳酸盐岩裂隙岩溶水主要阴阳离子的含量明显高于其他类型的地下水。主要的地下水化学类型为 $\text{Ca}^{2+} \cdot \text{Mg}^{2+} - \text{HCO}_3^-$ 型和 $\text{Na}^+ - \text{Cl}^- \cdot \text{SO}_4^{2-}$ 型，分别占水样总数的 36.49% 和 27.01%。研究区地下水化学特征主要受硅酸盐、硫酸盐矿物风化作用、蒸发作用和海水混合作用的控制，同时还受到了氧化还原环境以及人类活动的影响。

(3) 研究区地下水中硝酸盐、亚硝酸盐和氨氮的检出率分别为 97.15%、68.72% 和 75.83%，浓度范围分别为 0.02 ~ 162 mg/L、0.02 ~ 6.11 mg/L 和 0.02 ~ 194 mg/L。松散岩类孔隙承压水的溶解性无机氮组分以 NH_4^+ 为主，其他类型地下水以 NO_3^- 为主。硝酸盐浓度相对较高的水样主要分布于丘陵台地区和山间沟谷地区，而高浓度氨氮地下水则主要分布于滨海平原区。

(4) 丘陵台地区的碎屑岩类孔隙裂隙水、花岗岩变质岩裂隙水和松散岩类孔隙潜水中的硝酸盐主要来大气降水和坡耕地、林地等农业活动，少量受到了生活污水的影响。滨海平原区的松散岩类孔隙承压水和碳酸盐岩裂隙岩溶水中的硝酸盐则来自于生活污水和养殖废水，且多表现为强烈的还原环境，氨氮相对较高。

(5) 本研究的不足之处在于地下水硝酸盐来源的解析为定性的分析，利用氢氧、锶、氮氧等多同位素技术联合的方法可进一步对地下水硝酸盐的来源进行界定，甚至可以定量评价各种污染来源的比重，今后可进一步加强研究区同位素地球化学方面的研究。

参考文献 (References) :

- [1] Adimalla N, Dhakate R, Kasarla A, et al. Appraisal of groundwater quality for drinking and irrigation purposes in central Telangana, India[J]. Groundwater for Sustainable Development, 2020, 10:

- 100334.
- [2] Salehi S, Chizari M, Sadighi H, et al. Assessment of agricultural groundwater users in Iran: a cultural environmental bias [J]. *Hydrogeology Journal*, 2018, 26(1): 285–295.
- [3] 张列宇, 马阳阳, 李国文, 等. 稳定同位素技术在水体硝酸盐污染源解析中的研究进展[J]. *环境工程技术学报*, 2023, 13(4): 1373–1383.
- Zhang L Y, Ma Y Y, Li G W, et al. Research progress of stable isotopes in source analysis of nitrate pollution in water[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2023, 13(4): 1373–1383.
- [4] Paladino O, Seyed-salehi M, Massabò M. Probabilistic risk assessment of nitrate groundwater contamination from greenhouses in Albenga plain (Liguria, Italy) using lysimeters[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 634: 427–438.
- [5] Wu J, Zhao W D, Lu J, et al. Geographic information system based approach for the investigation of groundwater nitrogen pollution near a closed old landfill site in Beijing, China[J]. *Environmental Engineering and Management Journal*, 2018, 17(5): 1095–1101.
- [6] 程焰, 王亚, 周永章, 等. 珠海市地下水系统中重金属和类金属污染状况与污染来源分析[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2019, 38(3): 595–603.
- Cheng Y, Wang Y, Zhou Y Z, et al. Status and sources of heavy metal/metalloid pollution in the groundwater system of Zhuhai City[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2019, 38(3): 595–603.
- [7] 姚普. 珠海西部海岸带地下水锰的分布与成因[J]. *地下水*, 2015, 37(4): 1–3, 31.
- Yao P. Distribution and origin of manganese in groundwater in the west Zhuhai coastal zone[J]. *Ground Water*, 2015, 37(4): 1–3, 31.
- [8] 王双, 严学新, 揭江, 等. 珠江三角洲平原区地面沉降影响因素分析[J]. *中国地质灾害与防治学报*, 2019, 30(5): 98–104, 112.
- Wang S, Yan X X, Jie J, et al. Analysis on factors affecting ground settlement in plain area of Pearl River Delta[J]. *The Chinese Journal of Geological Hazard and Control*, 2019, 30(5): 98–104, 112.
- [9] 赵新锋, 陈法锦, 陈建耀, 等. 城市地下水硝酸盐污染及其成因分析——以珠海香洲区为例[J]. *水文地质工程地质*, 2008, 35(3): 87–92.
- Zhao X F, Chen F J, Chen J Y, et al. Using nitrogen isotope to identify the sources of nitrate contamination in urban groundwater: A case study of Zhuhai City[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2008, 35(3): 87–92.
- [10] Kang P P, Xu S G. The impact of mariculture on nutrient dynamics and identification of the nitrate sources in coastal waters[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(2): 1300–1311.
- [11] 魏凤英. 珠海市应急供水地下水水质评价[J]. *地下水*, 2014, 36(5): 126–128.
- Wei F Y. Groundwater quality evaluation of emergency water supply in Zhuhai City[J]. *Ground Water*, 2014, 36(5): 126–128.
- [12] 文冬光, 孙继朝, 何江涛, 等. GB/T 14848—2017 地下水质量标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- Wen D G, Sun J C, He J T, et al. GB/T 14848—2017 Standard for Groundwater Quality[S]. Beijing: Standards Press of China, 2017.
- [13] 於昊天, 马腾, 邓娅敏, 等. 江汉平原东部地区浅层地下水水化学特征[J]. *地球科学*, 2017, 42(5): 685–692.
- Yu H T, Ma T, Deng Y M, et al. Hydrochemical characteristics of shallow groundwater in eastern Jiangnan Plain[J]. *Earth Science*, 2017, 42(5): 685–692.
- [14] 沈贝贝, 吴敬禄, 吉力力·阿不都外力, 等. 巴尔喀什湖流域水化学和同位素空间分布及环境特征[J]. *环境科学*, 2020, 41(1): 173–182.
- Shen B B, Wu J L, Abuduwaili J, et al. Hydrochemical and isotopic characteristics of the Lake Balkhash catchment, Kazakhstan[J]. *Environmental Science*, 2020, 41(1): 173–182.
- [15] 徐进, 何江涛, 彭聪, 等. 柳江盆地浅层地下水硝酸型水特征和成因分析[J]. *环境科学*, 2018, 39(9): 4142–4149.
- Xu J, He J T, Peng C, et al. Characteristics and genesis of NO₃ type water in shallow groundwater in Liujiang Basin[J]. *Environmental Science*, 2018, 39(9): 4142–4149.
- [16] 张勇, 郭纯青, 朱彦光, 等. 云南荞麦地流域地下水水化学特征及物质来源分析[J]. *环境科学*, 2019, 40(6): 2686–2695.
- Zhang Y, Guo C Q, Zhu Y G, et al. Chemical characteristics of groundwater and material sources analysis in Buckwheat field, Yunnan Province[J]. *Environmental Science*, 2019, 40(6): 2686–2695.
- [17] 涂春霖, 陈庆松, 尹林虎, 等. 我国地下水硝酸盐污染及源解析研究进展[J]. *环境科学*, 2024, 45(6): 3129–3141.
- Tu C L, Chen Q S, Yin L H, et al. Research advances of groundwater nitrate pollution and source apportionment in China[J]. *Environmental Science*, 2024, 45(6): 3129–3141.
- [18] Gibbs R J. Mechanisms controlling world water chemistry[J]. *Science*, 1970, 170(3962): 1088–1090.
- [19] Halder S, Jha M K. Hydrogeologic and geochemical investigations in a coastal basin of West Bengal[J]. *Arabian Journal of Geosciences*, 2023, 16(7): 420.
- [20] 杜新强, 方敏, 冶雪艳. 地下水“三氮”污染来源及其识别方法研究进展[J]. *环境科学*, 2018, 39(11): 5266–5275.
- Du X Q, Fang M, Ye X Y. Research progress on the sources of inorganic nitrogen pollution in groundwater and identification methods[J]. *Environmental Science*, 2018, 39(11): 5266–5275.
- [21] 陈雯, 吴亚, 张宏鑫, 等. 合浦盆地西部地区地下水水化学特征及形成机制[J]. *环境科学*, 2024, 45(1): 194–206.
- Chen W, Wu Y, Zhang H X, et al. Hydrochemical characteristics and formation mechanism of groundwater in the western region of Hepu Basin, Beihai City[J]. *Environmental Science*, 2024, 45(1): 194–206.
- [22] Puig R, Soler A, Widory D, et al. Characterizing sources and natu-

ral attenuation of nitrate contamination in the Baix Ter aquifer system (NE Spain) using a multi – isotope approach[J]. Science of the Total Environment,2017,580:518 – 532.

[23] 张宏鑫,吴亚,罗炜宇,等. 雷州半岛岭北地区地下水水文地球化学特征[J]. 环境科学,2020,41(11):4924 – 4935.

Zhang H X, Wu Y, Luo W Y, et al. Hydrogeochemical investigations of groundwater in the Lingbei Area, Leizhou Peninsula[J]. Environmental Science,2020,41(11):4924 – 4935.

[24] Liu J T, Peng Y M, Li C S, et al. Characterization of the hydrochemistry of water resources of the Weibei Plain, Northern China, as well as an assessment of the risk of high groundwater nitrate levels to human health[J]. Environmental Pollution,2021,268:115947.

[25] 袁宏颖,杨树青,张万锋,等. 河套灌区浅层地下水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 时空变化及驱动因素[J]. 环境科学,2022,43(4):1898 – 1907.

Yuan H Y, Yang S Q, Zhang W F, et al. Temporal and spatial variation characteristics and driving factors of nitrogen of shallow groundwater in Hetao irrigation district[J]. Environmental Science,2022,43(4):1898 – 1907.

[26] Xiao J, Zhang F, Jin Z D. Spatial characteristics and controlling factors of chemical weathering of loess in the dry season in the middle Loess Plateau, China[J]. Hydrological Processes,2016,30(25):4855 – 4869.

[27] Panno S V, Hackley K C, Hwang H H, et al. Characterization and identification of Na – Cl sources in ground water[J]. Ground Water,2006,44(2):176 – 187.

[28] 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.

Distribution characteristics and source identification of nitrate in the underground water of coastal areas of South China: A case study of Zhuhai City

HE Jun^{1,2}, LI Yiyong^{1,2}, WU Pan^{1,2}, ZENG Min^{1,2}, CHEN Chen¹, ZHAO Xinwen^{1,2}

(1. Wuhan Center of China Geological Survey, Wuhan Hubei 430205, China; 2. Key Laboratory of Eco – hydrogeological Process of River and Lake Wetlands in Changjiang Reaches, China Geological Survey, Wuhan Hubei 430205, China)

Abstract: Nitrate pollution could present in the underground water due to the human activities like agriculture, industry, residents and mariculture in coastal areas. In order to find out the distribution characteristics and sources of nitrate in the underground water of the coastal areas of South China, the authors in this paper took a typical coastal city – Zhuhai as an example. The mathematical statistics, ion ratio and principal component analysis were adopted to study the distribution characteristics of water chemical, nitrate, nitrite and ammonia nitrogen, and the sources of nitrate in the underground water. The results show that the underground water is mainly weak acid, and conductivity of deep confined underground water is obviously higher than that of shallow underground water. The chemical type of underground water is mainly $\text{Ca}^{2+} \cdot \text{Mg}^{2+} - \text{HCO}_3^-$ and $\text{Na}^+ - \text{Cl}^- \cdot \text{SO}_4^{2-}$ type. The dissolved inorganic nitrogen (DIN) of pore confined groundwater in loose rocks is mainly composed of NH_4^+ , and the DIN of other types of underground water is mainly NO_3^- . Nitrate and nitrite exceed the standard in sporadic water samples, and the concentration of nitrate is relatively high in the water samples of hilly areas and intermountain valleys. The ammonia nitrogen of 18.01% underground water samples in loost rocks exceeds the standard, and the high concentration ammonia nitrogen water samples are mainly distributed in the coastal plain area. The chemical characteristics of underground water in the study area is mainly controlled by the weathering, evaporation and seawater mixing of silicate and sulfate minerals. Nitrate in the underground water is mainly from atmospheric precipitation and human activities. Nitrate in clastic pore fissure groundwater, granite metamorphic rook fissure groundwater and pore unconfined groundwater mainly comes from atmospheric precipitation, and agricultural activities. Nitrate in pore confined groundwater in loose rocks and carbonate fissure karst water comes from domestic sewage and mariculture wastewater. This research results could provide scientific basis for the development, utilization and protection of the underground water in the coastal areas of South China.

Keywords: coastal zone; underground water; nitrate; hydrochemistry; genesis

(责任编辑: 王晗)