

# 地下水污染多手段联合溯源

## ——以珠三角典型污染场地为例\*

邓思欣<sup>1</sup>, 张元昌<sup>2</sup>, 曹英杰<sup>3</sup>, 何宝南<sup>4</sup>, 夏昊<sup>1</sup>,  
许冠英<sup>1</sup>, 张秋华<sup>1</sup>, 陈胜<sup>2</sup>, 徐明宇<sup>2</sup>

- 广东省佛山生态环境监测站, 广东 佛山 528000
- 广东省地质局佛山地质调查中心, 广东 佛山 528000
- 中山大学环境科学与工程学院, 广东 广州 510275
- 中国地质大学(北京)水资源与环境学院, 北京 100083

**摘要:**为识别地下水污染的主控因子,厘清其来源。选取佛山市产业重镇狮山镇某工业区作为研究区,采集135组地下水样品,运用水化学分类法和正定矩阵因子分解模型(PMF),对地下水主控因子和潜在污染源进行初步识别;基于自组织神经网络(SOM)开展污染区分类与源解析,划分为3个水化学分区:I区为研究区中部及长虹岭工业园周边区域,II区为北部、西部农田与低强度工业区交错带,III区为东部原铅酸电池拆解工业区。结果表明:1)研究区地下水的Mn、Fe、Al和Ni质量浓度均值超过国家地下水质量标准IV类水标准限值。区域重金属浓度差异显著,受人类活动影响较大,PMF模型初步揭示了与工业活动相关的污染源占比为78.6%。2)I区水化学类型为Cl·HCO<sub>3</sub>-Ca·Na和Cl-Na型,II区水化学类型为HCO<sub>3</sub>-Ca和HCO<sub>3</sub>·Cl-Ca型,III区水化学类型为SO<sub>4</sub>型。3)基于SOM聚类分析方法和水化学分析法的地下水水化学分区研究结果一致。I区和III区的地下水水化学类型差异最明显,I区和II区的差异相对较小。I区和III区的Ni浓度均超标,但相互间无必然水化学联系;I区的地下水Ni浓度超标可能与历史填埋有关,属于点源污染类型。

**关键词:**地下水污染;水化学分类;PMF模型;自组织神经网络(SOM);源解析;珠三角

**中图分类号:**X52 **文献标志码:**A **文章编号:**2097-0137(XXXX)XX-0001-11

## Multi-method approach for groundwater pollution source apportionment: A case study in the Pearl River Delta

DENG Sixin<sup>1</sup>, ZHANG Yuanchang<sup>2</sup>, CAO Yingjie<sup>3</sup>, HE Baonan<sup>4</sup>, XIA Hao<sup>1</sup>, XU Guanying<sup>1</sup>,  
ZHANG Qiuhua<sup>1</sup>, CHEN Sheng<sup>2</sup>, XU Mingyu<sup>2</sup>

- Foshan Ecological Environment Monitoring Station of Guangdong Province, Foshan 528000, China
- Foshan Geological Survey Center, Guangdong Bureau of Geology, Foshan 528000, China
- School of Environmental Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China
- School of Water Resources and Environment, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China

\* 收稿日期:2025-10-10

录用日期:2026-01-29

网络首发日期:XXXX-XX-XX

基金项目:国家重点研发计划(2023YFC3709700);中央财政污染防治资金(2022440699S1-40002);中央高校基本科研项目(2652020016);  
佛山市科技创新项目(2420001003559)

作者简介:邓思欣(1988年生),女;研究方向:环境化学;E-mail:xiahao@sthj.foshan.gov.cn

通信作者:徐明宇(1989年生),男;研究方向:水文地质;E-mail:315142886@qq.com

增强出版



ZR20250217

全文阅读



ZR20250217

**Abstract:** To identify the dominant factors governing groundwater pollution and to apportion their sources, a representative industrial area in Shishan Town, one of the major manufacturing hubs in Foshan City, was selected as the study area. A total of 135 groundwater samples were collected. Hydrochemical classification combined with a Positive Matrix Factorization (PMF) model was employed to preliminarily identify the dominant controlling factors and potential pollution sources in groundwater. Pollution zone classification and source apportionment were then performed based on a Self-Organizing Map (SOM) neural network. The results showed that the study area can be divided into three hydrochemical zones: Zone I encompasses the area around the historical landfill and Changhongling Industrial Park in the central part of the study area; Zone II is the interlaced zone of farmland and low-intensity industrial areas in the northern and western parts; and Zone III is the former lead-acid battery dismantling industrial area in the eastern part. The results indicate that: 1) Average concentrations of Mn, Fe, Al, and Ni in groundwater of the study area exceed the Class IV limit values of the Chinese National Groundwater Quality Standard. Heavy metal distributions exhibit pronounced spatial heterogeneity strongly influenced by anthropogenic activities. The PMF model suggests that pollution sources contribute 78.6% of the observed pollution. 2) Hydrochemical patterns in Zone I are  $\text{Cl}\cdot\text{HCO}_3\text{-Ca}\cdot\text{Na}$  and  $\text{Cl-Na}$ ; those in Zone II are  $\text{HCO}_3\text{-Ca}$  and  $\text{HCO}_3\cdot\text{Cl-Ca}$ ; and the hydrochemical type in Zone III is  $\text{SO}_4$ -type. 3) Hydrochemical zoning results derived from SOM cluster analysis and hydrochemical analysis are consistent. The hydrochemical patterns of groundwater in Zone I and Zone III exhibit the most significant differences, while the differences between Zone I and Zone II are relatively minor. No direct hydrochemical correlation was found between the excessive Ni concentrations in Zone III and Zone I. The excessive Ni concentration in the groundwater of Zone I may be associated with historical landfilling, reflecting a point source pollution.

**Key words:** groundwater pollution; hydrochemical classification; positive matrix factorization model (PMF); self-organizing map(SOM); source apportionment; Pearl River Delta

地下水是生态环境的组成要素,地下水保护关乎饮水安全、粮食安全和生态安全,确保地下水质量和可持续利用是重大的生态工程和民生工程(国务院新闻办公室,2021)。我国的地下水污染主要由城镇生活污水、工业废水、农业面源污染的无序排放引发(王嘉瑜等,2020;Wang et al.,2023)。珠三角地区工业场地密集,发展初期粗放的环境安全管理模式、无序的工业废水排放或泄漏及金属渣的堆放,导致工业场地的地下水重金属污染日趋严重(陈梦舫,2014)。重金属很难被土壤和地下水中的微生物降解,通过不断积累导致其在环境中的浓度持续升高(Li et al.,2022),严重威胁作为备用水源的地下水资源生态安全。近年来,对于工业场地地下水重金属污染的研究主要集中在地下水资源开发程度较高的北方区域,而对工业场地密集的珠三角地区的研究相对较少(黄冠星等,2010;侯文隽等,2019;朱素芳等,2025)。珠三角地区特别是广州、佛山、东莞以地表水系为主要供水水源,呈现出水质型缺水问题(狄效斌等,2008)。红层台地在珠

江三角洲分布广泛,特别是历史工业聚集区中曾对原始地形地貌进行改造的区域,地下水流场的改变,可能导致污染更为复杂多变。因此,选取珠三角典型工业场地及其周边区域开展地下水重金属污染监测、风险评估与风险管控工作具有重要意义。

地下水污染来源复杂,单一分析方法难以满足精准溯源需求。目前,水文地球化学研究方法按其应用技术可分为地质学法(水化学类型法、多元统计方法、离子比例系数分析法)、同位素法以及热力学法。在研究具体问题时,可通过联合应用多种方法相互印证补充,使结论更具科学性(Atmadja et al.,2001;王景瑞等,2017;汪思颖等,2024)。因此,本研究以我国产业重镇佛山市狮山镇某典型以工业区为主的混合用地的地下水为研究对象,通过水化学分类及正交矩阵因子分解模型(PMF, positive matrix factorization model)初步识别污染主控因子和潜在污染源贡献,运用自组织神经网络(SOM, self-organizing map)开展污染区分类和源解析,为区域地下水精准防控提供科学依据。

## 1 研究对象

### 1.1 研究区概况

研究区位于佛山市某工业区,属珠江三角洲腹地,面积约 $0.23\text{ km}^2$ 。研究区周边多为工业区、山塘水库、农田、社区、学校,地貌上属红层台地。20世纪90年代,研究区及周边发生过较大的地形改造,其初始地貌均为山岗地,用地类型主要为农田,后经人工平整开发为工业用地。根据佛山市土地利用历史档案及场地调查资料,研究区中部曾存在工业废料堆放现象,主要堆放区域内特种漆包线公司生产过程中产生的废漆渣、金属碎屑等固体废物,

但未进行规范处理。2019—2022年,研究区东侧再次被改造,工业企业逐步清退,所有工业厂房建筑物被拆清。场地整体呈东西高、中间低的地势。研究区及地下水监测井分布见图1。

近年,研究区内国家重点地下水监测井(J1)发现Cu、Ni污染,Cu、Ni水质均为V类。通过历年污染源排查发现,研究区历史污染源为特种漆包线公司生产过程中产生的Cu特征污染物;现状污染源为Cu、Ni污染源。根据《佛山市地下水环境背景值统计表征技术报告》,研究区Cu、Ni背景值浓度均远小于《地下水质量标准》规定的I类标准(GB/T 14848—2017)。

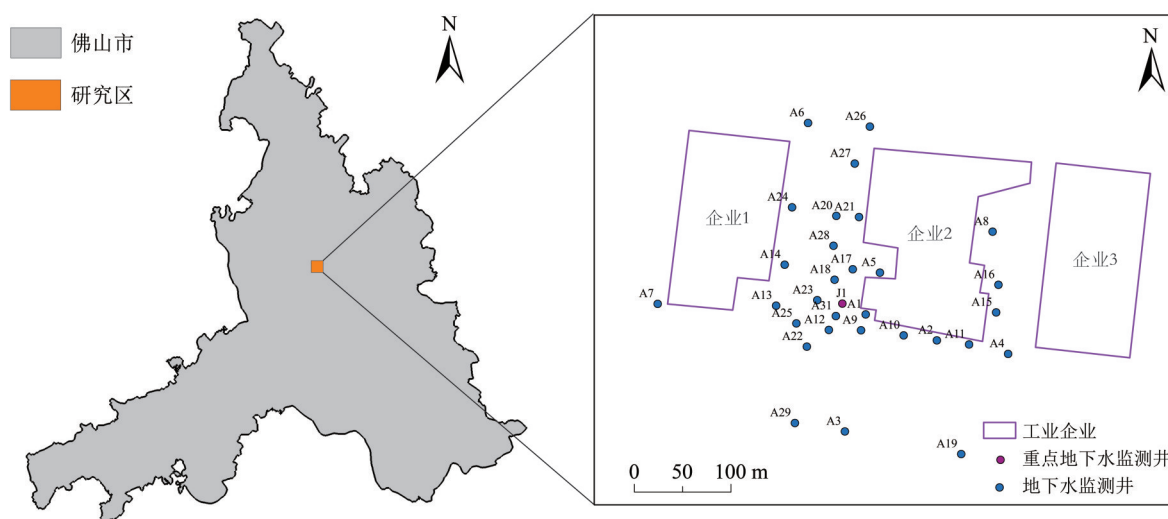


图1 监测点位置

Fig. 1 Location of the monitoring sites

根据区域地质资料、环境水文地质调查,研究区内主要出露的地层地质年代从老到新依次为中二叠世童子岩组、始新世宝月组、始新世华涌组、全新世大湾镇组、全新世桂洲组。研究区岩性以砂岩、泥岩为主,在 $25\text{ m}$ 以内岩层风化程度普遍强烈,岩体裂隙较发育,地下水主要赋存于全风化和强风化砂岩中,地下水类型以红层裂隙水为主,富水性偏低,属潜水性质。

地下水主要从研究区东部及西部向中部流动,再由中部向南、北两侧流出场地。边界属排泄流量边界,地下水埋深在 $3\sim 7\text{ m}$ ,水力坡度较小。大气降雨为研究区内地下水补给主要来源,因地下水埋深较深,大部分超过 $4\text{ m}$ ,同时地表大部分为水泥路面,确定潜水蒸发系数极小,表明区内潜水蒸发量极小可忽略。

研究区东部及西部地下水位较高( $24.0\sim 27.0\text{ m}$ ),为;南部水位最低( $12.0\sim 18.0\text{ m}$ );研究区北部地下

水位为 $19.0\sim 21.0\text{ m}$ 。地下水的流向与地面倾斜方向基本一致。研究区水文地质情况见增强出版:附图1。

### 1.2 样品采集与测试

根据佛山市气象局统计资料,研究区常年平均降水量为 $1\ 767.9\text{ mm}$ ,降雨年际变化大,有气象记录以来最大年降水量为 $2\ 374.8\text{ mm}$ ,最小年降水量为 $1\ 141.8\text{ mm}$ 。降水量有明显的季节变化,主要集中在丰水期(4—9月),各月雨量在 $170\text{ mm}$ 以上,其间的累积降水量占全年降雨量的80%左右。根据降雨影响,本研究选用2023年9月至2024年5月采集的32个采样点135组地下水样品(其中2024年3—5月丰水期采集52组,2023年9月—2024年2月枯水期采集83组),均为潜水样品。经充分洗井后,用贝勒管采集地下水样品,采集过程严格按照环境保护行业标准规范进行。135组样品均用于PMF和

SOM分析,为消除季节变化对水化学特征的影响,在数据预处理阶段对所有指标数据进行归一化处理,剔除季节差异带来的干扰,确保分析结果可靠。

使用便携式仪器现场测定水温、pH、溶解氧、电导率、氧化还原电位。 $K^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 采用离子色谱法(HJ 812—2016)测定, $CO_3^{2-}$ 、 $HCO_3^-$ 采用盐酸滴定法(DZ/T 0064.49—2021)测定, $SO_4^{2-}$ 、 $Cl^-$ 、 $F^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $NO_2^-$ 采用离子色谱法(HJ 84—2016)测定,Fe、Mg、Cu、Zn、Na采用电感耦合等离子体发射光谱法(HJ 776—2015)测定,Al、Cd、Pb、Ni、Se采用电感耦合等离子体质谱法(HJ 700—2014)测定,Hg、As采用原子荧光法(HJ 694—2014)测定, $NH_3-N$ 采用纳氏试剂分光光度法(HJ 535—2009)测定,溶解性总固体(TDS, total dissolved solids)采用重量法(电子天平)(DZ/T 0064.9—2021)测定。苯、甲苯、二甲苯、二氯甲烷、四氯化碳、氯苯、 $I^-$ 、 $S^{2-}$ 、 $CN^-$ 、Cr(VI)、Ag的检出率不足50%,本研究不纳入统计分析。所有样品的阴、阳离子平衡误差均在 $\pm 5\%$ 以内。

## 2 研究方法

### 2.1 水化学类型法

Piper三线图法已广泛用于地下水水化学分类研究(Piper, 1944)。基底三角形对水化学分类的不足之处在上部的菱形中已进行弥补,两者结合可对所有离子的关系进行合理解释(孙亚乔等, 2007)。

### 2.2 PMF模型

使用美国环境保护署PMF 5.0进行源解析,PMF是受体模型,先将样本浓度矩阵分解为源贡献矩阵、源成分谱矩阵和残差矩阵,再利用数值分析方法对模型进行优化,增加数据不确定性信息,使模型不易受测量误差影响,并对非代表性数据的不确定性进行补偿(Paatero et al., 1994)。

### 2.3 自组织神经网络(SOM)络聚类

SOM是一种模拟生物大脑非监督学习的人工神经网络(Kohonen, 1982)。SOM提供了高维数据投影在二维等低维空间的可视化方法,同时保留了原始数据的拓扑结构与度量关系(陈晴等, 2017),非常适用于高维数据的降维和可视化。

SOM网络训练后神经元被划分为不同区域,各区域对输入模型具有不同的响应特征(陶刚等, 2015; 冉泽宇, 2023)。该网络由两层神经元通过权向量进行连接,输入层由参数组分神经元组成,用于表征各类参数指标;输出层采用二维结构,并以六边形网格作为最优拓扑排列方式构建拓扑映射(图2)。

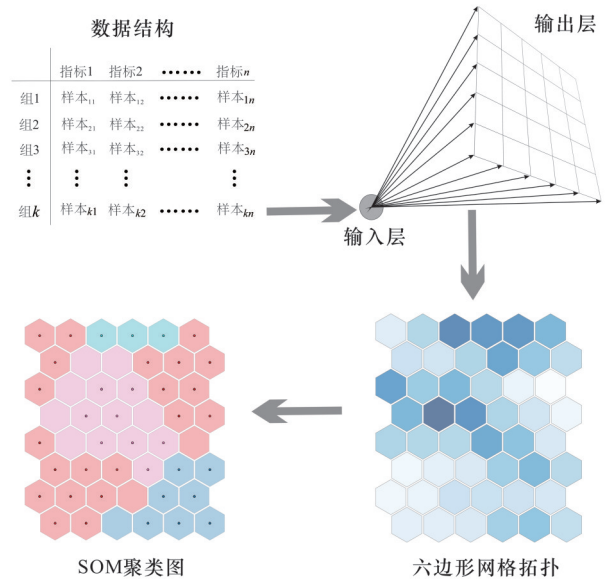


图2 六边形网格拓扑

Fig. 2 Hexagonal grid topology

本研究借助MATLAB R2024a软件中的SOM工具箱,建立算法程序,实现监测点地下水水化学特征分类,并进一步分析数据的聚类情况,结合空间分布和污染特征分析,实现污染溯源的目标。主要步骤见图3。

## 3 结果和讨论

### 3.1 地下水化学特征

研究区pH为3.6~7.6,平均值为5.7,中部和东部pH值较低,根据地质背景,研究区地下水主要为红层裂隙水,通过吸附解吸作用,岩层中的Al以离子或络合物形态微溶于地下水中,通过水解作用生成 $H^+$ ,故导致研究区地下水pH偏低。TDS质量浓度为90~3 740 mg/L,平均值为523 mg/L,除东部A4、A15和A16超过1 000 mg/L外,其余均低于1 000 mg/L。上述结果表明,研究区地下水整体为弱酸性淡水。主要离子质量浓度排序为:阳离子 $Ca^{2+} > Na^+ > Mg^{2+} > K^+$ ,阳离子质量浓度平均值依次为63.90、39.20、6.94、4.21 mg/L,阴离子 $SO_4^{2-} > HCO_3^- > Cl^- > NO_3^- (N)$ ,阴离子质量浓度平均值依次为184.10、93.00、55.00、2.82 mg/L(图4)。

研究区地下水主要重金属平均浓度排序为Al>Fe>Mn>Ni>Cu>Zn>Pb>Se>Cd(图5),其中Mn、Fe、Al和Ni质量浓度均值分别为标准限值IV类(GB/T 14848—2017)的1.05、3.12、33.96、4.04倍,而其他重金属元素的平均浓度低于标准限值,Cu、Pb、Se和Cd在部分样点超标。被国际癌症研究机构(IARC,

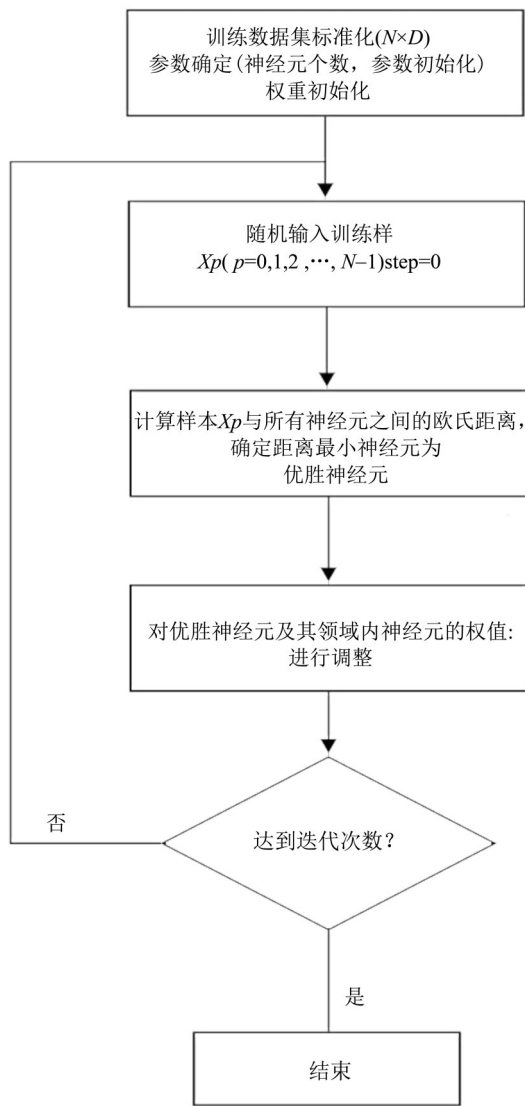


图3 SOM算法程序

Fig. 3 SOM algorithm program

变异系数(CV)可反映影响因素的复杂程度,变异系数越大,指标空间分布差异越大,受人类活动的影响程度较大(袁建飞等,2016)。研究区地下水重金属质量浓度的CV均大于1,属于强变异(CV≥1),重金属测定方法本身的变异系数在10%以内,说明区域重金属浓度存在较大差异。F<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Al、Fe、Mn、Ni、Cu、Zn、Se、Cd等指标的CV>2,该结果与陈雯等(2025)发现南昌东北部地下水Mn、As、Zn、Cd、Pb、Hg的CV处于高度变异或极高度变异,由人为原因造成的研究结果相似。根据地质背景,研究区岩性以砂岩、泥岩为主,地层风化程度不均一(全风化、强风化砂岩交错分布),水岩相互作用强度存在空间差异。强风化砂岩区域地下水与岩石接触面积大,Fe、Mn等元素溶出量较高,而泥岩区域溶出量较低,地质背景非均质性对研究区Fe、Mn等的高CV值产生一定贡献。

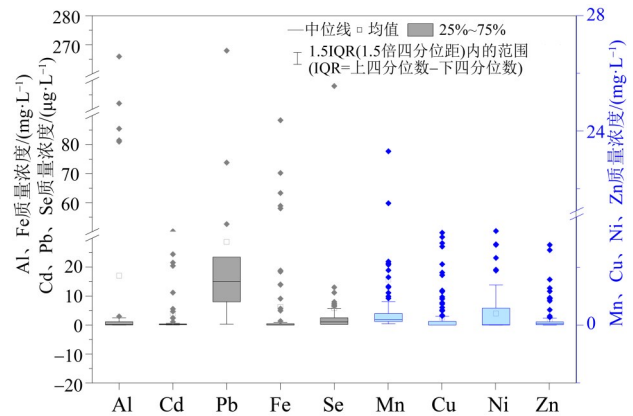


图5 地下水主要重金属浓度箱形图

Fig. 5 Major heavy metal concentrations in groundwater

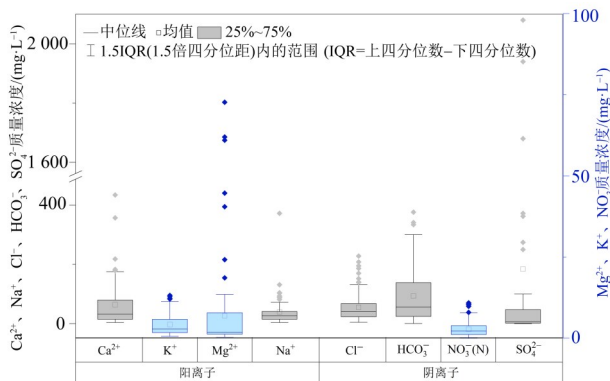


图4 地下水主要离子浓度

Fig. 4 Major ion concentrations in groundwater

### 3.2 地下水化学类型

水化学类型有Cl-Na·Ca、SO<sub>4</sub>-Ca·Na、HCO<sub>3</sub>-Ca、SO<sub>4</sub>·HCO<sub>3</sub>-Ca、Cl·HCO<sub>3</sub>-Na·Ca型等。针对水化学类型相似的监测点绘制Piper三线图(图6)。A1、A3、A12、A18、A20、A22、A23、A24、A26、A27、A28和A30号监测井在Piper三线图上的散点集中分布在J1监测井散点周围,说明I区A1、A3、A12、A18、A20、A22、A23、A24、A26、A27、A28、A30和A31号监测井与J1监测井的水化学类型较为相似,其水化学类型以Cl·HCO<sub>3</sub>-Ca·Na、Cl-Na型为主;II区A2、A5、A7、A9、A10、A11、A13、A14、A19、A23、A24、A25和A29号监测井在Piper散点图上也较为集中,地下水水化学类型相似,以HCO<sub>3</sub>-Ca、HCO<sub>3</sub>·Cl-Ca型为主;III区A4、A8、A15、A16和A21号监测井在piper三线图上的分布较为集中,其主要阴离子类型

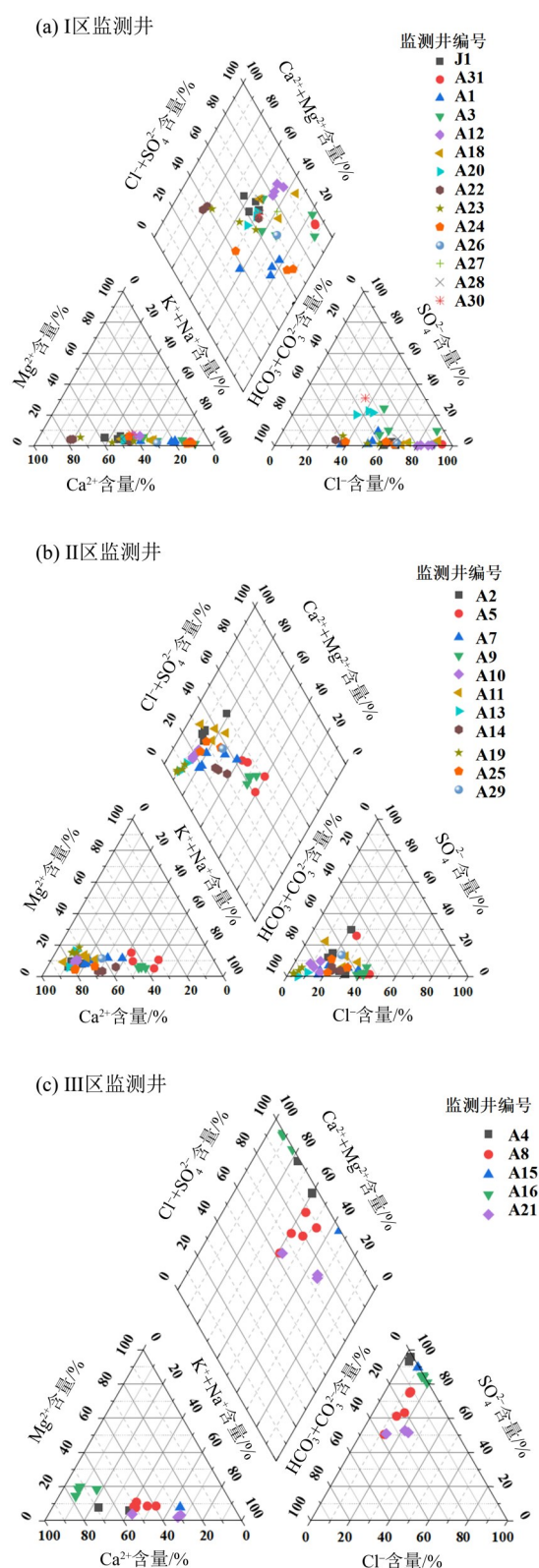
international agency for research on cancer)列入致癌物质的Cd、Ni、Pb(Yan et al., 2022)超标率分别为11.71%、6.31%和34.07%。

均为 $\text{SO}_4$ 型。可见,场地I区和II区原始水化学类型理论上均为 $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ 型,受排污影响逐步演化为 $\text{Cl}\cdot\text{HCO}_3\text{-Ca}\cdot\text{Na}$ 、 $\text{HCO}_3\cdot\text{Cl-Ca}$ 、 $\text{Cl-Na}$ 型。III区位于东侧因受铅酸电池拆解影响为 $\text{SO}_4$ 型。

### 3.3 PMF 源解析

选取主要离子和主要重金属的质量浓度和不确定度输入PMF软件,计算不同水化学指标的贡献率,设置迭代运算40次,因子数3~6个,计算得到 $Q$ (模型目标函数)处于收敛最小值时,稳健拟合优度( $Q_{\text{Robust}}$ )与真实拟合优度( $Q_{\text{True}}$ )的比值为0.95,确定因子数为6,预测浓度和观测浓度相关性良好,模型拟合效果较好。

因子1中, $\text{NO}_3\text{-N}$ 贡献最高,为95.6%。通过 $\text{NO}_3\text{-Cl}$ 物质的量浓度比和 $\text{Cl}$ 物质的量浓度的关系可以判断粪便、污水和农业投入是地下水 $\text{NO}_3\text{-}$ 的主要来源。低 $\text{NO}_3\text{-Cl}$ 物质的量浓度比、高 $\text{Cl}$ 物质的量浓度,表示硝酸盐受混合来源影响(Torres-Martínez et al., 2021)。研究区内大部分地下水点位具有相对较低的 $\text{NO}_3\text{-Cl}$ 物质的量浓度比( $<0.5$ )和高 $\text{Cl}$ 物质的量浓度( $>1\text{ mmol/L}$ ), $\text{NO}_3\text{-}$ 可能受混合来源影响。A7采样点具有较高的 $\text{NO}_3\text{-Cl}$ 和低 $\text{Cl}$ 物质的量浓度, $\text{NO}_3\text{-}$ 可能受到农业源影响;实地调查发现该点位于距研究核心区较远的西部,目前为蕉林和厂区混合地,故因子1可识别为农业活动混合源。因子3中, $\text{Ni}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Cd}$ 贡献最高,该类物质为典型工业生产特征污染物(Zhang et al., 2023),无明显生活污水特征离子。因子3特征污染物高贡献样本所在区域与研究区中部及长虹岭工业园周边区域、东部原铅酸电池拆解工业区(已清拆)的空间分布高度吻合。考虑研究区近20年用地性质以工业用地为主, $\text{Ni}$ 、 $\text{Cu}$ 主要来源于特种漆包线生产中的电镀工艺, $\text{Cd}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Fe}$ 则与金属加工酸洗废水排放相关,故因子3识别为工业源。因子4中, $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}$ 贡献最高,符合岩盐溶解作用的影响特征(Mullaney et al., 2009),故因子4可识别为原生地质条件影响。因子5中, $\text{Al}$ 的贡献突出, $\text{Na}^+$ 、 $\text{NH}_4^+\text{(N)}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Fe}$ 均有一定贡献,研究区为全国知名铝型材等金属加工工业园生产生活区, $\text{Al}$ 的富集一方面与铝型材加工企业酸洗废水排放相关,另一方面研究区部分区域存在生活污水管网渗漏,生活污水中的洗涤剂、厨余废水降解产物会促进土壤中 $\text{Al}$ 的溶出(Jones, 1998; Cao et al., 2021),而 $\text{Na}^+$ 、 $\text{NH}_4^+\text{(N)}$ 主要来源于生活污水和畜禽粪便渗漏(Zanotti et



图中的离子含量以毫克当量百分比表示,即将离子的质量浓度转换为毫克当量每升,以便进行百分比归一化处理。

图6 各监测井piper三线图

Fig. 6 Piper trilinear diagrams of monitoring wells

al., 2019); 故因子 5 可识别为工业废水和生活污水混合源。因子 6 中  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$  贡献最高, 受地下水流引起的溶质运移影响, 符合水岩相互作用的结果(张涵等, 2022), 与研究区水化学类型特征一致, 故因子 6 可识别为水文化学演变影响。因子 2 输出地源贡献小于 0.05%, 故忽略不计。各因子水化学指标的具体贡献率见图 7。

研究区地下水的 5 个自然和人为潜在污染源贡献率排序为工业源(54.3%)>工业废水和生活污水混合源(24.3%)>原生地质条件影响(9.9%)>农业活动混合源(9.1%)>水文化学演变影响(2.6%)。与工业活动相关的污染源占比为 78.6%, Ni、Cu 污染主要受工业活动影响, 符合研究区 J1 监测井污染风险监控点位的功能特征。

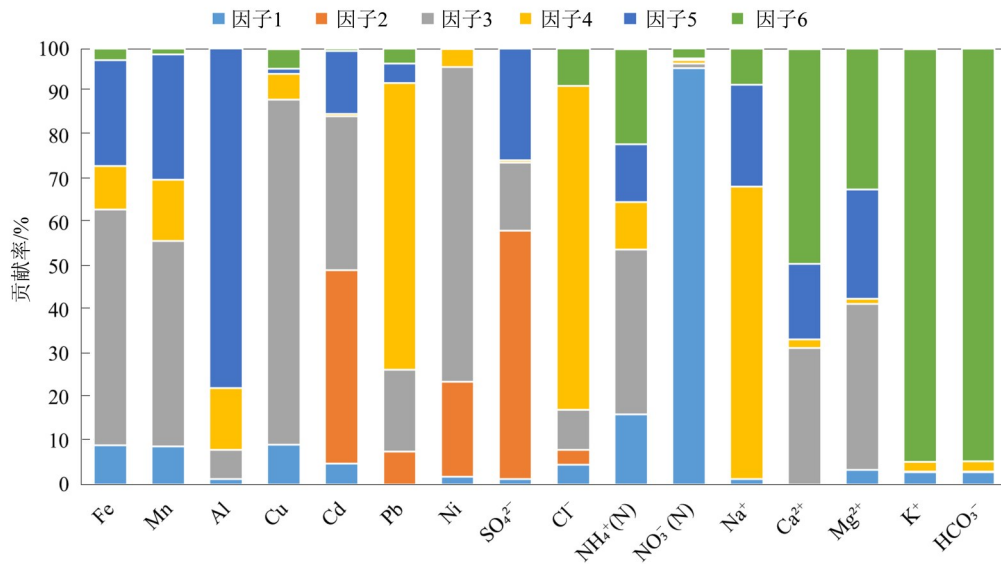


图 7 PMF 模型中各水化学指标的贡献率

Fig. 7 Contribution rate of each groundwater hydrochemical index in the PMF model

### 3.4 SOM 神经网络聚类溯源分析

利用上述 PMF 数据降维和分类分析筛选出  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{Cl}^-$  7 个地下水水化学指标作为地下水水化学类型的核心构成离子, 其能直接反映地下水的水化学演化过程和污染扰动特征, 是划分水化学分区的关键指标。利用筛选的 7 个离子开展 SOM 聚类分析, 识别监测点地下水水化学分区(黄燕鹏等, 2022), PMF 识别的关键重金属用于验证 SOM 分区结果和各区污染源。基于 SOM 聚类分析, 监测点同样被划分为类别 1、类别 2 和类别 3(图 8)。其中, 类别 1 包括 J1、A1、A3、A12、A18、A20、A22、A23、A24、A26、A27、A28、A30 和 A31 号监测井; 类别 2 包括 A2、A5、A7、A9、A10、A11、A13、A14、A19、A23、A25 和 A29 号监测井; 类别 3 包括 A4、A8、A15 和 A16 号监测井。



六边形为神经网络聚类单元, 红线为聚类边界。

图 8 SOM 聚类结果

Fig. 8 SOM clustering results

将监测点所在区域划分为 3 个地下水水化学分区, 其中 SOM 聚类结果的类别 1、类别 2 和类别 3 分别对应地下水水化学 I 区、II 区和 III 区, 基于 SOM 得到的地下水水化学分区结果与水化学分类结果一致。研究区划可分为 3 个水化学分区: I 区为研究区

中部及长虹岭工业园周边区域, II 区为北部、西部农田与低强度工业区交错带, III 区为东部原铅酸电池拆解工业区(图 9)。研究区岩性、地下水流场等水

地质条件为水化学分区提供自然边界约束,确保分区的地质合理性。I区与II区均赋存于全风化砂岩含水层,受东西向中部汇聚的地下水流场控制,II区地下水向I区补给,水力连通性强,受水文连通性对水化学特征的统一影响,两区原始水化学类型均为HCO<sub>3</sub>-Ca型。因污染强度差异导致演化程度不同,I区和II区分区差异符合同源演化、强度分异的规律,但I区污染较重,Cl<sup>-</sup>、Na<sup>+</sup>富集更显著。III区为砂岩含水层,但与I区、II区之间存在3~5 m的泥质夹层(增强出版:附图1),夹层渗透性极差,形成水力阻隔带,水力连通性弱,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>污染无法向其他区域扩散,形成SO<sub>4</sub>型水化学特征,水文地质边界与水化学分区边界高度吻合。

从地下水水化学类型来看,I区的地下水水化学类型主要为Cl·HCO<sub>3</sub>-Ca·Na、Cl-Na型,其主要的阴离子类型为Cl<sup>-</sup>,其次为HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>,其主要的阳离子为Ca<sup>2+</sup>和Na<sup>+</sup>;II区的地下水水化学类型主要为HCO<sub>3</sub>-Ca型,其主要阴离子为HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>,主要阳离子为Ca<sup>2+</sup>;III区的地下水水化学类型为SO<sub>4</sub>-Ca·Na型,其主要的阴离子为SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,主要阳离子为Ca<sup>2+</sup>。这说明3个分区下的地下水水化学类型存在明显差异,其中,I区和III区的地下水水化学类型差异最为明显,I区和II区的地下水水化学类型差异相对较小。

分析相关指标和样品的相似度,以评估各分区地下水水化学指标的相似程度。如图10所示,在SOM聚类中不同颜色为可视化区分聚类属性或量化特征。Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>及Cl<sup>-</sup>等指标显示出I区和II区的颜色差异很小,即I和II区的指标相似

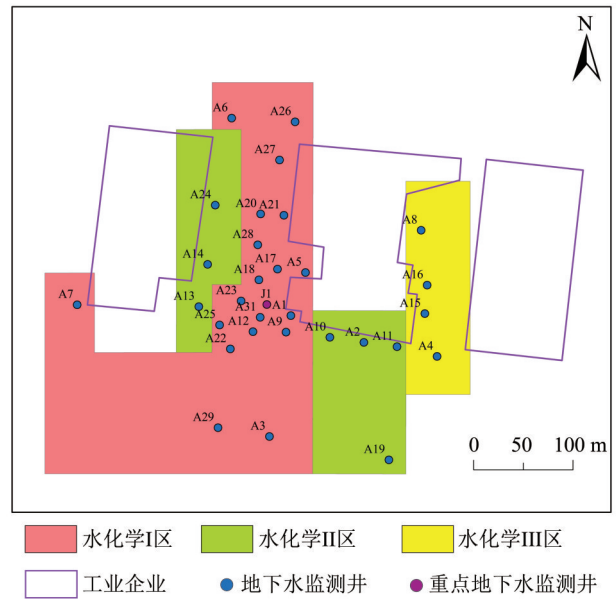
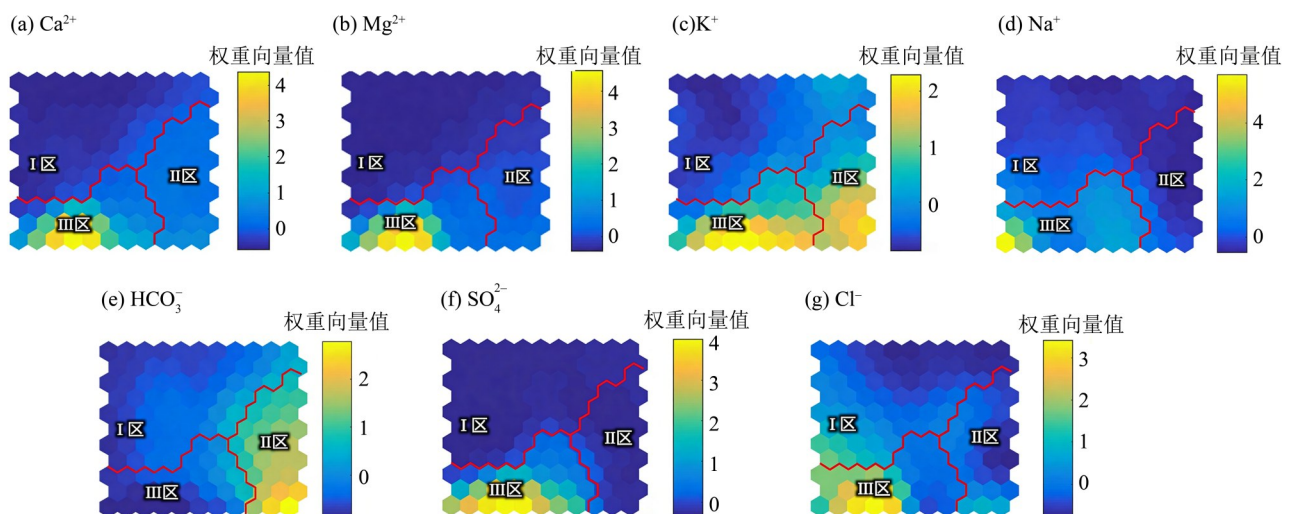


图9 基于SOM聚类水化学分区结果  
Fig. 9 Hydrochemical zoning results based on SOM clustering

度较高;相比之下,I区和III区指标对应的颜色差异明显,尤其是Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>和SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,说明I区和III区指标差异最大。

地下水水化学分区特征显示,I区和II区的原始水化学原始特征最接近,理论上均应为HCO<sub>3</sub>-Ca型,但目前I区呈现ClHCO<sub>3</sub>-CaNa、Cl-Na型,推测可能受富含Cl<sup>-</sup>和Na<sup>+</sup>成分的污染渗漏所致。根据各区地下水主要水化学指标的统计结果,I区和III区对应的监测点地下水Ni浓度普遍超标(图11)。I区内J1监



颜色映射对应各变量的权重向量值,红线为聚类分区。

图10 SOM单指标聚类结果  
Fig. 10 SOM single-indicator clustering result

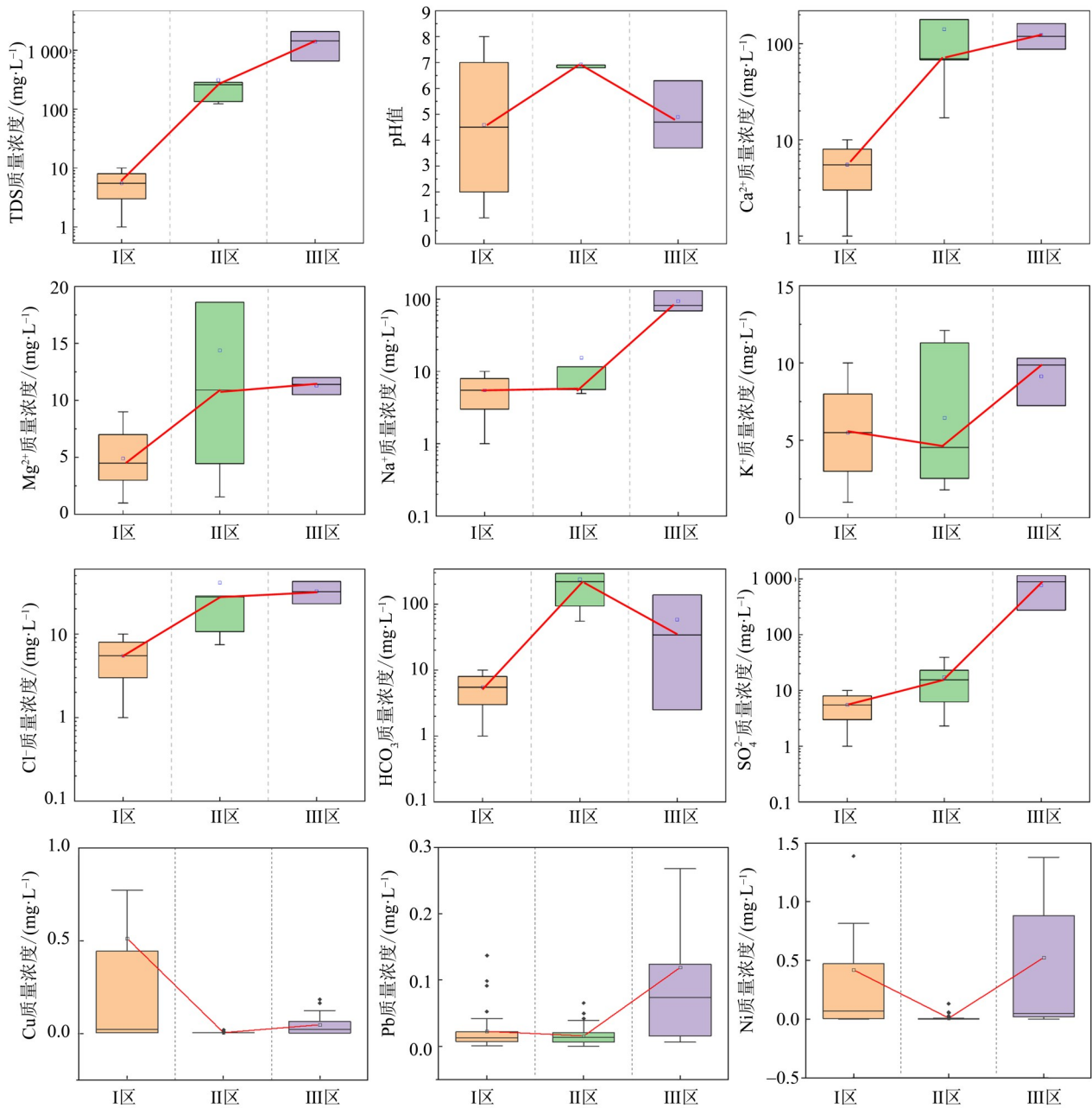


图 11 各区地下水主要水化学指标浓度

Fig. 11 Concentrations of major hydrochemical indicators of groundwater in each district

测井、A3、A18、A31 监测点的 Cu 和 Ni 浓度均超过 IV 类水标准, III 区内 A4、A8、A16 和 A15 监测点的 Ni 和 Cu 浓度均超过 IV 类水标准, II 区的 Ni 污染程度较轻, 仅个别监测点为 III 类。结合监测井分布及地下水流场特征, I 区位于研究区中部核心区域, 是地下水的汇聚区, 与 II 区(北部、西部)存在直接水力联系, II 区地下水向中部 I 区补给, 两区水化学特征较为接近。III 区位于研究区东部, 处于地下水径流的上游段, 其地下水主要向西流向中部 I 区, 但因 III 区与 I 区之间的泥质夹层削弱了水力连通性, 使两区

污染物迁移受阻, 地下水水化学分区特征存在显著差异, 同时 III 区和 II 区无直接水力联系, 中间被 I 区隔开。综上, I 区和 III 区水化学特征差异主要受污染源类型和地形控制, I 区监测点地下水 Ni 浓度超标与 III 区无必然水化学联系。结合 III 区监测点地下水 Ni 浓度超标远比 I 区严重的特征, 初步推测 I 区地下水 Ni 浓度超标可能与区内历史填埋有关。

结合 PMF 识别的污染源的空间分布特征, 统计各分区对 PMF 污染源因子的贡献比例。I 区为农业活动混合源(42.2%)和原生地质条件影响(58.3%)

贡献较大,II区为农业活动混合源(40.6%)和水文化学演变影响(67.3%)贡献较大;III区为工业源(95.3%)和工业废水、生活污水混合源(99.5%)贡献显著。根据研究区的历史环保档案及排污记录显示,I区自2003年起发展为工业园区,早期以有色金属加工企业为主(均已迁出),2021年后成为猪牛羊等牲畜标准化屠宰场,污水中含有牲畜粪便排泄物和生物残渣滤液,现无工业污染源输入,因此I区监测井表现为农业活动混合源有较大贡献,农业源信号在一定程度上覆盖了历史填埋造成的污染信号;而III区为已清拆铅酸电池拆解工业区,现为空地,III区监测井主要反映历史污染状况,工业源呈现突出贡献。综上,I区地下水中重金属污染的主要来源并非研究区东部原铅酸电池拆解工业区(已清拆)的面状污染,而是与区内污染渗漏和历史填埋有关的点源污染。

## 4 结 论

研究区地下水重金属质量浓度均值排序为Al>Fe>Mn>Ni>Cu>Zn>Pb>Se>Cd>As>Hg,其中Mn、Fe、Al和Ni质量浓度均值分别为国家地下水质量标准IV类水标准限值的1.05、3.12、33.96和4.04倍,Cu、Pb、Se和Cd有部分样点超标。致癌物质Cd、Ni、Pb超标率分别为11.71%、6.31%和34.07%。区域重金属浓度差异性显著,受人类活动与地质背景非均质

性共同影响。PMF模型初步揭示研究区地下水污染主要受农业污染、生活污染、工业污染的综合影响,与工业活动相关的污染源占比为78.6%。

SOM神经网络聚类法和水化学分类法均识别出研究区监测点呈现3个地下水水化学分区,2种方法识别结果一致,证明分区结果可靠。I区和II区原始水化学原始特征最接近,理论上均应为HCO<sub>3</sub>-Ca型,但I区水化学类型为Cl·HCO<sub>3</sub>-Ca·Na、Cl-Na型,II区水化学类型为HCO<sub>3</sub>-Ca、HCO<sub>3</sub>-Cl-Ca型,III区水化学类型为SO<sub>4</sub>型。推测I区可能由富含Cl<sup>-</sup>和Na<sup>+</sup>的污染渗漏所致。

I区和III区监测点地下水均普遍呈现Ni浓度超标的污染特征,但III区Ni浓度超标略严重。I区与III区的地下水水化学特征存在明显差异,二者Ni浓度超标无必然水化学联系。推测J1监测井所在的I区地下水Ni浓度超标可能与历史填埋有关,属于点源污染类型。

综合运用水化学分类、PMF模型、SOM神经网络等手段开展联合溯源的研究方法体系仍存在一定局限性。首先,PMF模型因子划分存在部分离子重叠,难以区分源项情况,今后研究应结合稳定同位素等开展验证。其次,历史垃圾堆放的污染贡献缺乏野外采样验证,未来应开展土壤-地下水协同分析实现精准溯源。

## 参考文献:

- 陈梦舫, 2014. 我国工业污染场地土壤与地下水重金属修复技术综述[J]. 中国科学院院刊, 29(3): 327-335.
- 陈晴, 陈沈良, 刘付程, 等, 2017. 对数比转换与系统聚类方法应用于北黎湾沉积环境分区[J]. 海洋通报, 36(2): 143-150.
- 陈雯, 余绍文, 廖金, 等, 2025. 南昌东北部地下水重金属污染源解析及健康风险评估[J]. 环境科学, 46(2): 854-863.
- 狄效斌, 孙继朝, 荆继红, 等, 2008. 珠江三角洲地区水环境污染特点及其相关因素探讨[J]. 南水北调与水利科技, (4): 60-62.
- 国务院新闻办公室. 六个方面对地下水管理作出重要制度安排[EB/OL]. [2021-11-22]. [https://www.gov.cn/xinwen/2021-11/22/content\\_5652743.htm/2021-11-22](https://www.gov.cn/xinwen/2021-11/22/content_5652743.htm/2021-11-22).
- 侯文隽, 龚星, 詹泽波, 等, 2019. 粤港澳大湾区丘陵地带某电镀场地重金属污染特征与迁移规律分析[J]. 环境科学, 40(12): 5604-5614.
- 黄冠星, 孙继朝, 荆继红, 等, 2010. 珠江三角洲典型区水土中砷的分布[J]. 中山大学学报(自然科学版), 49(1): 131-137.
- 黄燕鹏, 汪远昊, 王超, 等, 2022. 基于自组织神经网络和K-means的场地地下水污染特征分析与分区管控研究[J]. 环境工程, 40(6): 31-41+47.
- 冉泽宇, 2023. 基于水化学和多元统计学方法的地下水污染源解析[D]. 北京: 中国地质大学(北京).
- 孙亚乔, 钱会, 张黎, 等, 2007. 基于矩形图的天然水化学分类和水化学规律研究[J]. 地球科学与环境学报, 29(1): 75-79.
- 陶刚, 闫永刚, 刘俊, 等, 2015. 基于改进的SOM聚类连续属性离散化算法[J]. 计算机应用, (S1): 89-92.
- 王嘉瑜, 蒲生彦, 胡玥, 等, 2020. 地下水污染风险预警等级及阈值确定方法研究综述[J]. 水文地质工程地质, 47(2): 43-50.
- 王景瑞, 胡立堂, 2017. 地下水污染源识别的数学方法研究进展[J]. 水科学进展, 28(6): 943-952.
- 汪思颖, 韩绮, 张立秋, 等, 2024. 中国地下水污染防治技术研究

- 进展与展望[J]. 环境污染与防治, 46(12): 1834-1840.
- 袁建飞, 邓国仕, 徐芬, 等, 2016. 毕节市北部岩溶地下水水化学特征及影响因素的多元统计分析[J]. 中国地质, 43(4): 1446-1456.
- 张涵, 杜昕宇, 高菲, 等, 2022. 联合PMF模型与稳定同位素的地下水污染溯源[J]. 环境科学, 43(8): 4054-4063.
- 朱素芳, 张秋华, 许冠英, 等, 2025. 工业园区地下水重金属污染特征及来源解析[J]. 环境科学研究, 38(3): 610-621.
- ATMADJA J, BAGTZOGLOU A C, 2001. State of the art report on mathematical methods for groundwater pollution source identification[J]. Environ Forensics, 2(3): 205-214.
- CAO X, YANG S, WU P, et al, 2021. Coupling stable isotopes to evaluate sources and transformations of nitrate in groundwater and inflowing rivers around the Caohai karst wetland, Southwest China [J]. Environ Sci Pollut Res Int, 28(33): 45826-45839.
- JONES D L, 1998. Organic acids in the rhizosphere—a critical review[J]. Plant Soil, 205(1): 25-44.
- KOHONEN T, 1982. Self-organized formation of topologically correct feature maps[J]. Biol Cybern, 43(1): 59-69.
- LI N, LI H, SU G, et al, 2022. Heavy metal distribution profiles in soil and groundwater near pig farms in China [J]. Chemosphere, 294: 133721.
- MULLANEY J R, LORENZ D L, ARNTSON A D, 2009. Chloride in groundwater and surface water in areas underlain by the glacial aquifer system, northern United States [M]. US Geological Survey Reston, VA:24-26.
- PAATERO P, TAPPER U, 1994. Positive matrix factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values[J]. Environmetrics, 5(2): 111-126.
- PIPER A M, 1944. A graphical procedure in the geochemical interpretation of water-analysis. [J]. Eos, 25: 914-928.
- TORRES-MARTÍNEZ J A, MORA A, MAHLKNECHT J, et al, 2021. Estimation of nitrate pollution sources and transformations in groundwater of an intensive livestock-agricultural area (Comarca Lagunera), combining major ions, stable isotopes and MixSIAR model [J]. Environ Pollut, 269: 115445.
- WANG Y, YUAN S, SHI J, et al, 2023. Groundwater quality and health: Making the invisible visible[J]. Environ Sci Technol, 57(13): 5125-5136.
- YAN C, QU Z, WANG J, et al, 2022. Microalgal bioremediation of heavy metal pollution in water: Recent advances, challenges, and prospects [J]. Chemosphere, 286: 131870.
- ZANOTTI C, ROTIROTI M, FUMAGALLI L, et al, 2019. Groundwater and surface water quality characterization through positive matrix factorization combined with GIS approach[J]. Water Res, 159: 122-134.
- ZHANG Q, WANG H, XU Z, et al, 2023. Quantitative identification of groundwater contamination sources by combining isotope tracer technique with PMF model in an arid area of northwestern China [J]. J Environ Manage, 325(Pt B): 116588.

(责任编辑 江 睿)