

太湖流域地下水溶解态无机磷的时空差异及来源解析*

章文亭^{1,2}, 张霞², 闫兴成², 冯韬², 乔如霞², 王丽¹, 陈求稳^{2,3**}, 张欣⁴, 曹锐⁴

(1: 重庆交通大学河海学院, 重庆 400074)

(2: 南京水利科学研究院生态环境研究所, 南京 210024)

(3: 长江保护与绿色发展研究院, 南京 210029)

(4: 新疆水利发展投资(集团)有限公司, 乌鲁木齐 830000)

摘要: 溶解无机磷(DIP)是淡水生态系统中的关键限制性营养元素,其过量输入严重威胁湖泊水质安全与生态稳定。现有研究多集中于地表水中河流湖泊DIP的来源解析,对地下水中DIP时空分布特征及其来源贡献仍缺乏系统认识。本研究以太湖流域为例,于2024年平、丰和枯水期系统采集地下水样品,分析其DIP浓度、水化学特征,并采用磷酸盐氧同位素进行污染源解析。结果表明,太湖流域地下水水位总体呈西高东低、中部洼地的空间格局。丰水期地下水水位较高,以补给太湖为主;枯水期地下水水位下降,使得其以排泄过程为主。空间上,地下水DIP浓度表现为流域中部和南部偏高,西部和东部相对较低的格局;时间上,呈现丰水期>平水期>枯水期的规律。通过水化学特征分析显示,丰水期和平水期地下水主要表现出农业面源和生活污水输入的化学特征,而枯水期地下水中 SO_4^{2-} 、 Cl^- 等离子占比升高,显示工业活动对地下水水化学组成的扰动作用增强。地下水磷源解析结果进一步显示,平水期工业污染、生活污水和农业污水的贡献相近,分别占34%、31%和30%;来源于林地污染贡献比例最低,为5%。丰水期以农业污水为主导,占比为37%;生活和工业污水贡献分别下降至28%和25%,林地污染占比略升为10%。枯水期农业贡献进一步继续升高,其占比为42%,生活污水贡献占比上升为31%,林地污染贡献显著增加至18%,而工业污水贡献降至9%。研究结果揭示了太湖流域地下水DIP的时空分布格局及其来源贡献的季节性差异,为识别主要地下水磷污染源、制定差异化的水环境管理策略提供了科学依据。

关键词: 太湖流域; 地下水DIP; 时空分布; 水化学特征; MIXSIAR同位素混合模型

Spatiotemporal Variations and Lake Input Contributions of Dissolved Inorganic Phosphorus in Groundwater of the Lake Taihu Basin

Zhang Wenting^{1,2}, Zhang Xia², Yan Xingcheng², Feng Tao², Qiao Ruxia², Wang Li¹, Chen Qiuwen^{2,3**}, Zhang Xin⁴ & Cao Rui⁴

(1: College of River & Ocean Engineering, Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, P.R. China)

(2: Center for Eco-Environment Research, Nanjing Hydraulic Research Institute, Nanjing 210024, P.R. China)

(3: Yangtze Institute for Conservation and Development, Nanjing 210029, P.R. China)

(4: Xinjiang Water Development and Investment (Group) Co., Ltd., Urumqi 830000, P.R. China)

Abstract: Abstract: Dissolved inorganic phosphorus (DIP) is a critical limiting nutrient in freshwater ecosystems, and its excessive input imposes severe threats to lake water quality and ecological stability. Most previous studies have predominantly

* 2025-11-24 收稿; 2026-03-12 收修改稿; 2026-04-02 录用。

国家自然科学基金长江水科学研究联合基金项目(U2340220)、国家自然科学基金创新研究群体项目(52121006)和国家自然科学基金青年基金项目(52209094)联合资助。

** 通讯作者; E-mail: qwchen@nhri.cn。

focused on the identification of DIP sources in surface waters including rivers and lakes, whereas a systematic understanding of the spatiotemporal distribution and source contributions of groundwater DIP remains insufficient. This study selected the Taihu Basin as a typical research area. Groundwater samples were systematically collected in 2024 during the normal, wet, and dry seasons to determine DIP concentrations, hydrochemical characteristics, and phosphate oxygen isotope compositions for DIP source apportionment. The results indicated that groundwater levels across the basin generally presented a spatial pattern of high values in the western area and low values in the eastern area, with a depression zone in the central basin. Groundwater levels were higher in the wet season, with groundwater primarily discharging into Lake Taihu; in contrast, groundwater levels declined in the dry season, accompanied by a reversed groundwater flow regime dominated by groundwater discharge. Spatially, groundwater DIP concentrations were relatively high in the central and southern parts of the basin and relatively low in the western and eastern parts. Temporally, DIP concentrations exhibited a seasonal trend of wet season > normal season > dry season. Hydrochemical analyses demonstrated that groundwater hydrochemistry was mainly influenced by agricultural activities and domestic sewage during the wet and normal seasons, while industrial activities exerted a more prominent impact in the dry season. Phosphate oxygen isotope-based source apportionment results showed that in the normal season, industrial effluents, domestic sewage, and agricultural wastewater contributed comparably to groundwater DIP, accounting for 34%, 31%, and 30%, respectively, while forest runoff contributed the minimum proportion (5%). In the wet season, agricultural wastewater became the dominant DIP source with a contribution of 37%, while the proportions of domestic sewage and industrial effluents decreased to 28% and 25%, respectively, and forest runoff contribution slightly increased to 10%. Conversely, in the dry season, the contribution of agricultural wastewater further increased to 42%, followed by domestic sewage (31%); additionally, the contribution of forest runoff rose markedly to 18%, whereas that of industrial effluents dropped to 9%. Overall, this study comprehensively characterizes the spatiotemporal patterns and seasonal variations of groundwater DIP sources in the Taihu Basin. The findings provide new insights into the identification of dominant groundwater phosphorus sources and offer a scientific basis for formulating targeted differentiated strategies for water quality management and eutrophication mitigation in large lake basins.

Keywords: Lake Taihu basin; groundwater DIP; spatiotemporal distribution; hydrochemical characteristics; MIXSIAR bayesian stable isotope mixing model

磷作为淡水生态系统中的关键限制性营养元素，在湖泊水环境演变和生态系统稳定维持中发挥着重要作用^[1]。作为控制湖泊初级生产力的重要因子，过量的磷输入容易引发藻类过度繁殖和水华频发，从而导致水质恶化，威胁饮用水水源安全，破坏湖泊生态系统稳定，对区域可持续发展构成严重挑战^[2,3]。在湖泊及其流域水环境中，磷主要来源于自然输入（例如岩石风化、土壤侵蚀和沉积物释放）和人为来源。自然来源的磷通常以颗粒态和矿物结合态的无机磷为主，而人为来源的磷则以溶解态无机磷（DIP）和有机磷为主，且生物有效性更高^[4]。农业活动通过施肥和土壤侵蚀产生溶解态活性磷和颗粒态磷，而生活污水和工业废水则主要引入溶解态磷^[5,6]，不同来源磷的组成特征差异显著影响水环境的生态效应。控制外源磷输入是富营养化湖泊治理的核心措施，围绕湖泊磷负荷评估与削减已开展了大量研究。然而，由于磷的输入来源和迁移路径尚未清晰，湖泊控磷效果相较于控氮仍显不足^[7,8]。以太湖为例，自2007年以来通过点源削减和面源治理等多项措施使得湖泊水质得到一定提升^[9]，其中湖泊总氮浓度呈显著下降趋势^[10]，但总磷浓度仍长期维持在较高水平，富营养化问题依旧严峻^[11]。

地下水是我国淡水资源的重要组成部分，约占我国水资源总量的27.7%^[12]，在保障区域水资源安全和维持生态环境方面发挥着不可替代的作用。在湖泊水文系统中，地下水通过渗流与湖体发生持续的物质与水量交换，不仅影响湖泊水量平衡，还直接影响着湖泊的营养盐浓度^[13,14]。已有研究表明，地下水与湖泊之间存在显著的交换关系。例如，洪泽湖丰水期以地下水补给湖泊为主，交换速率为 $44.8 \times 10^7 \text{ m}^3/\text{s}$ ；而在平水期则转变为湖泊补给地下水，交换速率为 $33.2 \times 10^7 \text{ m}^3/\text{s}$ ^[15]。鄱阳湖流域地下水入湖贡献表现出显著的季节差异，丰水期贡献率约为45%，而枯水期则上升至60%以上，且丰水年的入湖水量约为枯水年的3倍^[16]。除水量交换以外，地下水在营养盐输入中也发挥着重要作用。例如，在乌梁素海湖流域，

地下水不仅补给湖泊水量,还大量输入营养盐,其中硫酸盐通量高达 $2.77 \times 10^8 \text{ g/L}^{[17]}$ 。类似的现象在国外湖泊中也存在,在德国阿伦德湖地下水输入的磷负荷占总外源磷负荷的 50%以上,加剧了湖泊的富营养化风险^[18]。由此可见,地下水在湖泊水量平衡与营养盐循环中均发挥着关键作用。因此,对于富营养化的关键营养元素磷,系统揭示其在地下水中的时空分布特征及来源,有助于了解地下水中磷的迁移规律和潜在入湖风险,为制定地下水的管理措施提供基础数据和科学支撑。

目前已有研究多聚焦于定量评估地下水与湖泊之间的水量交换和总营养盐通量^[7],但对地下水中磷的来源解析仍然不足,使得磷负荷削减缺乏针对性和科学性。在磷来源解析方面,常用方法包括正定矩阵因子分解(PMF)、水化学离子特征及稳定同位素示踪等^[19]。其中,PMF模型能够定量解析不同来源的相对贡献,但对于单一污染源的溯源效果不佳^[20];水化学离子特征可通过分析多离子相关性揭示地下水中磷的迁移途径及其控制因素,但在溯源方面往往缺乏明确的端元指示性^[19];而同位素($\delta^{18}\text{O}_\text{P}$)示踪技术能够直接追踪磷在环境中的来源端元,可识别不同来源及生物-地球化学过程,但其溯源准确性受限于端元数据库的完善程度^[21]。以往研究表明,不同潜在磷源(如化肥、磷矿岩、污水处理出水、植被及土壤等)具有显著不同的 $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ 值(约+8.4‰至+24.9‰之间),其中化肥端元表现出相对较高的 $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$,而污水出水端元 $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ 偏低^[22]。在农业区,常通过区分 $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ 浓度解析从农业径流与生活污水的来源^[23]。此外,生物地球化学过程(如酶促磷释放)、环境温度与水体 $\delta^{18}\text{O}$ 组成均可能影响 $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ 分馏与终测得值。因此,对 $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ 数据的解释需综合考虑生物作用与水-矿物平衡机制^[24]。

鉴于此,本研究以太湖流域为例,综合运用水化学特征分析、多元统计方法与 $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ 同位素示踪,系统解析地下水DIP的时空分布特征,识别控制其迁移的关键过程,并定量评估地下水DIP来源的贡献比例。研究结果有助于厘清地下水在湖泊磷循环中的作用,为太湖流域湖泊营养盐管理与富营养化防控提供科学依据和理论支持。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

太湖流域在位于长江三角洲南部,地处东经 $119^\circ 08' \sim 121^\circ 23'$,北纬 $30^\circ 45' \sim 32^\circ 03'$,总面积为 $3.69 \times 10^4 \text{ km}^2$,是人口密集但水环境问题突出的典型区域之一^[25]。流域内太湖为典型浅水湖泊,面积约 2238.1 km^2 ,平均水深约 2.0 m ,最大水深为 $3.4 \text{ m}^{[26]}$ 。太湖流域内水系发达、河网密布,流域主要受亚热带季风气候控制,年均气温为 $16.2 \text{ }^\circ\text{C}$,年降水量约为 1177 mm ,降水季节分配不均,呈现明显的丰枯水期变化^[27]。地形总体呈西高东低、四周高中部较低的格局,平均海拔为 $36 \text{ m}^{[28]}$ 。太湖流域地下水以第四系松散岩类孔隙水为主,埋藏条件整体较浅,地下水类型以潜水和浅层承压水为主^[29]。流域内地下水埋深一般为 $1 \sim 10 \text{ m}$,局部地区受地形和河湖影响,埋深小于 1 m ,且地下水-地表水水力联系密切^[30,31]。含水层介质主要由砂、粉砂及粉质黏土组成,自西北向东南颗粒逐渐变细,渗透性整体呈减弱趋势。西部及西北部地区以中-粗砂层为主,渗透性能较好,有利于降水和地表水入渗补给;而中部及环湖区域粉质黏土比例较高,地下水流速较低,易形成溶质滞留与富集区^[32]。太湖流域地下水补给主要来源于大气降水入渗、河湖水体侧向补给以及灌溉回归水。地下水流径总体受区域地形控制,表现为由西北部丘陵与高程区向中部低洼平原及太湖湖区径流^[33]。

1.2 样品采样与数据来源

本研究根据地下水水位分布和水力梯度方向流向特征,基于地下水与湖泊的补排关系,在地下水的入湖区、出湖区、环湖区分别布设监测点位,并开展采样工作。野外采样分别于 2024 年 4 月(平水期)、8 月(丰水期)、12 月(枯水期)进行,以反映不同水文时期的地下水 DIP 特征。在空间布设上,于入湖区、出湖区和环湖区分别设置 35 个、33 个和 13 个监测点,采样对象主要为区域内分布的自用地下水井(图 1)。地下水井井深范围为 $8 \sim 25 \text{ m}$,地下水埋深介于 $1 \sim 8 \text{ m}$ 。采样井主要布设于第四系浅层潜水含水层中。少数采样点位于浅埋的微承压含水层中,其上覆盖水层厚度较小,水力性质与潜水含水层相近,因此在本研究中未对其单独区分。采样过程中,先用低流量潜水泵对目标水井进行约 10 min 的预抽排水,以保证所采集水样能够代表地下水体的实际水质状况。随后使用贝勒管取样,并用井水对采样瓶

充分润洗。正式采集时,使用 1 L 聚乙烯瓶收集水样,所有样品瓶均贴上编号标签并详细记录相关信息。采集完成后,水样立即置于-4 °C 条件下保存,运回实验室进行后续分析。

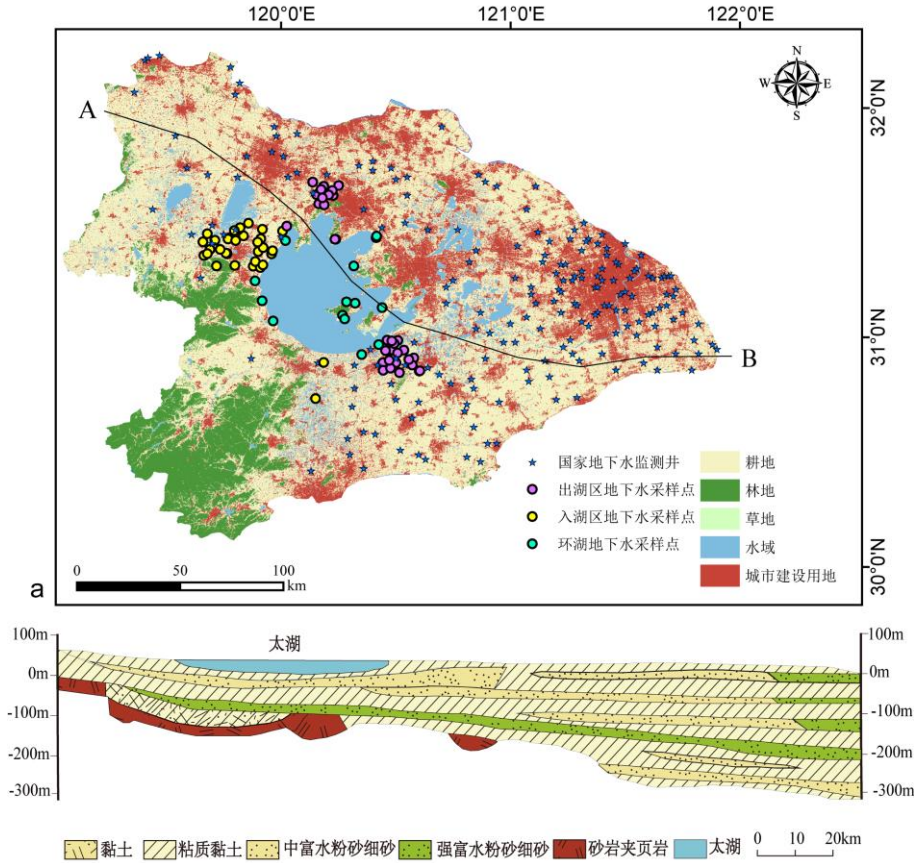


图 1 太湖流域地下水采样点的空间分布 (a) 以及 a-b 水文地质剖面图 (b)

Fig.1 Spatial distribution of groundwater sampling sites in the Taihu Basin (a) and the hydrogeological cross-section along profile A - B (b).

现场测定的水质参数包括溶解氧 (DO)、水温、电导率 (EC) 等,均采用 HACH HQ40d 多参数水质仪测定。地下水中的 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 F^- 离子采用 DIONEX ICS-1100 全自动离子色谱仪进行分析,测定前样品需用 $0.45 \mu m$ 滤膜过滤, HCO_3^- 浓度采用滴定法测定, DIP 浓度采用紫外分光光度法测定,分析前样品也需经过 $0.45 \mu m$ 滤膜过滤。地下水中磷酸盐氧同位素的测定采用镁诱导共沉淀 (MAGIC)-钼酸铵法对磷酸盐进行预富集、分离与纯化。水样经调节至碱性条件后加入镁盐生成氢氧化镁-磷酸根共沉淀,以实现磷酸盐预富集;随后生成磷钼酸铵沉淀,经溶解后进一步转化为磷酸铵镁沉淀。所得样品经酸溶、阳离子交换树脂处理去除杂质离子后,在弱碱性条件下生成磷酸银沉淀,并采用氨水重结晶方法进一步纯化,最终获得用于同位素分析的高纯度磷酸银样品^[40,41]。纯化后的样品采用高温裂解-同位素比值质谱法 (TC/EA-IRMS) 测定其氧同位素组成,结果以 VSMOW 为基准表示,并使用标准物质 EMA-P1 ($\delta^{18}O = 20.99\%$)、EMA-P2 ($\delta^{18}O = 26.88\%$) 和苯甲酸 ($\delta^{18}O = 24.14\%$) 校准,分析精度优于 $\pm 0.3\%$,其测样过程在南京大学国际同位素效应研究中心完成。

太湖流域的土地利用数据 (30 m 空间分辨率) 来源于“中国 30 米年度土地覆盖及其变化产品”数据集^[34],国家级地下水监测井中的地下水水位的数据 (图 1) 来自中国地质调查局“地质云”数据共享平台。

1.3 数据分析方法

本研究在 ArcGIS 10.4 软件中, 并利用地统计学普通克里金插值工具绘制不同时期地下水水位和 DIP 浓度的时空分布图。采用 Origin 2025 软件绘制不同湿地地下水 Piper 三线图及主要离子关系, 判别地下水的水化学类型及其潜在污染源。使用 Pearson 相关性分析地下水 DIP 浓度与主要水化学离子之间的关系。采用贝叶斯同位素混合模型 (MIXSIAR), 对地下水 DIP 的来源贡献进行评估。以 $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ 为示踪指标, 结合太湖流域土地利用格局及污染排放特征, 选取农业源、生活污水源、工业源和自然背景源 (林地源) 作为潜在磷来源端元, 共设定 4 类源端元。端元样品采集于太湖流域地下水入湖区, 其中生活污水源 35 个样品、农业污水源 30 个样品、工业源 15 个样品和林地污染源 6 个样品, 各端元的均值及标准差用于表征其同位素组成特征, 并作为 MIXSIAR 模型的先验输入参数, 用于定量估算不同时期不同磷源对地下水 DIP 的相对贡献。林地源样品用于表征研究区地下水磷的自然背景同位素特征, 受采样条件限制, 样品数量相对较少, 但其同位素组成与已有研究报道的自然背景磷源范围一致^[23]。贝叶斯同位素混合模型 (MIXSIAR) 的公式如下:

$$\begin{cases} X_{ij} = \sum_{k=1}^K P_k (S_{jk} + C_{jk}) + \varepsilon_{ij} \\ S_{jk} \sim N(\mu_{jk}, \omega_k^2) \\ C_{jk} \sim N(\lambda_{jk}, \tau_{jk}^2) \\ \omega_j \sim N(0, \sigma_j^2) \end{cases} \quad (1)$$

其中, X_{ij} 为混合物 i 中同位素 j 的比值 ($i=1, 2, 3, \dots, N; j=1, 2, 3, \dots, J$); P_k 为流域一潜在来源 k 的贡献比例 ($k=1, 2, 3, \dots, K$), S_{jk} 为污染源 k 中同位素 j 的比值 ($k=1, 2, 3, \dots, K$), 其均值为 μ , 标准偏差为 ω ; C_{jk} 为污染源 k 的同位素 j 的分馏值, 其平均值为 λ , 标准偏差为 τ ; ε_{ij} 为 i 混合物中 j 同位素比值的残余误差, 其平均值为 0, 标准偏差为 δ ^[35,36]。

2 结果与分析

2.1 太湖流域地下水水位时空分布特征

太湖流域地下水农用井的地下水位的统计特征如表 1 所示。总体来看, 研究区农用井地下水水位范围为 $-9.25 \sim -0.02$ m。不同区域地下水水位差异显著 ($P < 0.05$), 入湖区地下水水位最高, 平均水位为 -1.42 ± 1.31 m 至 -2.00 ± 1.43 m 之间。环湖区地下水水位最低, 平均水位为 -6.96 ± 0.92 m 至 -7.74 ± 0.97 m; 出湖区介于二者之间, 平均水位为 -4.96 ± 1.90 m 至 -5.29 ± 1.88 m。

表 1 太湖流域地下水农用井水位统计

Tab. 1 Statistics of groundwater levels of agricultural wells in the Lake Taihu Basin

站点区域	水期	站点数量/(个)	范围/(m)	均值±标准差/(m)*	偏度	峰度
入湖区	丰水期	34	-6.36~-0.43	-1.86±1.45 aA	-1.69	3.28
	平水期	31	-4.81~0.02	-1.42±1.31 aA	-1.09	0.87
	枯水期	23	-5.58~-0.44	-2.00±1.43 aA	-1.13	0.99
环湖区	丰水期	26	-9.25~-4.5	-7.74±0.97 aB	2.18	5.28
	平水期	25	-8.95~-4.30	-7.56±0.97 aB	2.21	5.40
	枯水期	15	-8.02~-4.24	-6.96±0.92 aB	2.18	5.41
出湖区	丰水期	13	-7.80~-1.79	-5.29±1.88 aC	0.80	-0.27
	平水期	12	-7.22~-1.29	-5.18±2.17 bC	1.18	-0.33
	枯水期	11	-6.65~-1.68	-4.96±1.90 bC	1.07	-0.70

* a、b 和 c 表示相同区域不同水期的地下水位的显著差异; A、B 和 C 表示相同水期不同区域的地下水位的显著差异。差异性分析采用单因素 ANOVA, 事后检验 (邓肯方法)。显著性水平为 $P < 0.05$ 。

根据国控井的地下水水位绘制了太湖流域丰平枯水期地下水时空分布图 (图 2)。研究区地下水水位整体上呈现出西高东低、中部洼地的空间分布格局, 流域西部和西北部为主要的地下水补给区, 地下水水位较

高范围为 0—2 m 之间。中部区域的地下水位显著降低，范围为-6—10 m，构成典型的区域地下水排泄区。等水位线分布显示，西北部至中部区域等水位线较为密集，地下水在水力梯度的驱使下由西北部快速排泄至流域中部，从而形成主要的地下水入湖通道。中部地区地下水位约为-6 m，且水位略高于南部和北部区域，但此处等水位线相对稀疏，地下水自中部向南北方向排泄的水力梯度较小，径流速率相对缓慢，形成区域性的地下水出湖通道。

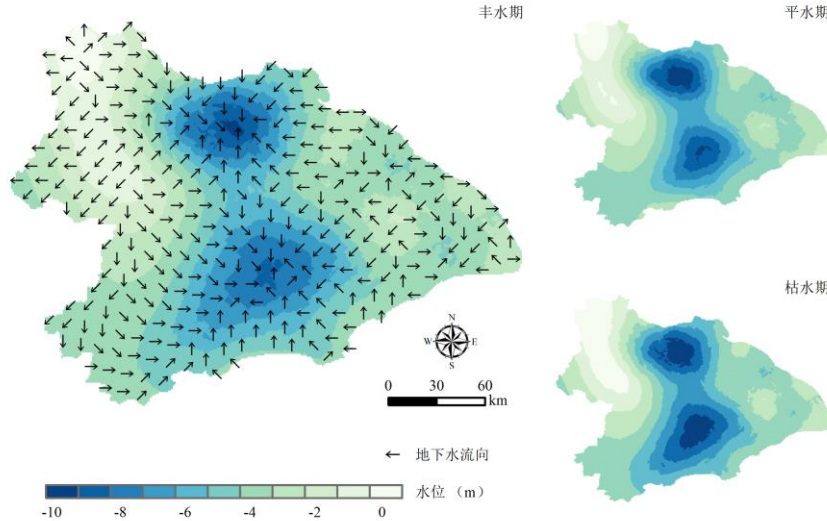


图 2 太湖流域地下水位时空分布

Fig.2 Spatial and temporal variations of groundwater levels in Lake Taihu Basin

地下水位具有明显时间变化特征（图 2）。平水期地下水位集中在-4 m 至-8 m 范围内，在西北部水位最高可达 1 m，在中部水位最低可达-9 m。丰水期地下水位总体分布格局与平水期相似，但局部水位区间的面积发生调整，-4 m 区域明显减小，而-5 m 至-9 m 的分布面积相应增大，且中部水位最低可达-10 m。枯水期地下水位分布区间收窄，最高约-1 m，最低仅约-8 m。尤其在流域西部地下水位下降幅度最为明显，导致西北部至中部的的水力坡度趋缓，地下水入湖径流驱动力减弱。

2.2 太湖流域地下水 DIP 时空分布特征

太湖流域地下水 DIP 浓度在不同水文时期也表现出显著的空间差异性（图 3）。在丰水期，入湖区地下水 DIP 浓度在区域中部形成明显的高值热点区，整体呈现出西部浓度低、东部及北部较高的空间分布特征，其平均浓度为 0.13 ± 0.06 mg/L；在平水期，入湖区地下水 DIP 浓度空间分布格局与丰水期相似，但低值区逐渐向东扩展，区域平均浓度略有降低，为 0.11 ± 0.05 mg/L；至枯水期，入湖区地下水整体下降，仅在东北局部表现为相对高值区，而低值区进一步扩大，其平均浓度降至 0.08 ± 0.04 mg/L。出湖区地下水 DIP 浓度在三种时期表现为稳定的空间分布特征，呈现为南部浓度高，北部浓度低的格局。环湖区在丰水期和平水期均呈现西部、东部及南部浓度高，而北部和东南部浓度低的分布格局。在枯水期，环湖区地下水 DIP 浓度空间格局发生变化，表现为南部和东南部为高值区，西部和北部为低值区，平均浓度明显降至 0.10 ± 0.05 mg/L。

太湖流域地下水 DIP 浓度在不同区域表现出明显的差异（图 4）。入湖区地下水 DIP 受水文期影响最为显著（ $P < 0.05$ ），地下水 DIP 浓度在平水期和丰水期的平均值分别为 0.14 ± 0.14 mg/L 和 0.15 ± 0.13 mg/L，并显著高于枯水期 DIP 浓度（ 0.06 ± 0.07 mg/L， $P < 0.05$ ）。环湖区地下水 DIP 浓度整体较高，在丰平枯水期之间的差异不显著（ $P < 0.05$ ）。出湖区地下水 DIP 浓度在丰水期（ 0.17 ± 0.31 mg/L）显著高于平水期（ 0.18 ± 0.11 mg/L， $P < 0.05$ ），与枯水期（ 0.15 ± 0.15 mg/L）差异不显著（ $P < 0.05$ ）。整体而言，入湖区季节性变化明显，环湖区季节变化相对缓和，出湖区仅在丰水期与平水期之间表现出显著差异。

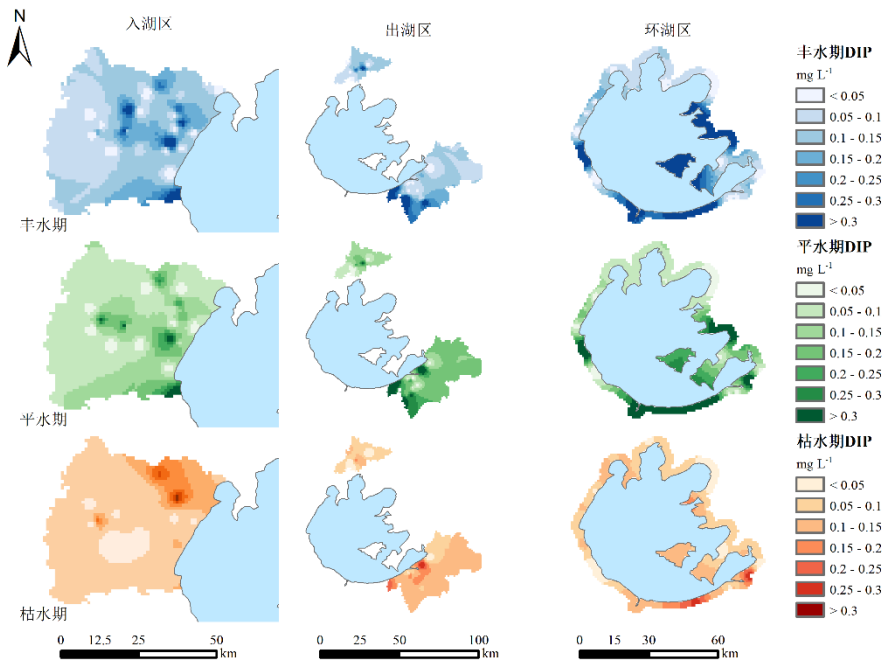


图3 太湖流域地下水 DIP 浓度空间分布

Fig.3 Spatial distribution of groundwater DIP concentrations in Lake Taihu Basin

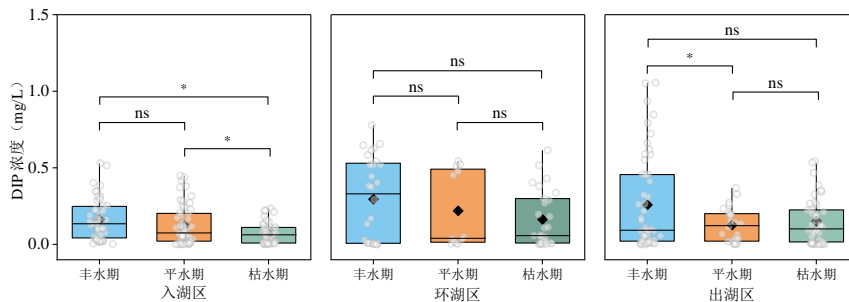


图4 太湖流域地下水 DIP 浓度时间分布 (*表示在 0.05 水平上存在显著差异; ns 表示无显著差异)

Fig.4 Temporal variations of groundwater DIP concentrations in Lake Taihu Basin

综合来看,太湖流域地下水 DIP 浓度整体处于 0.08~0.21 mg/L 的水平范围内。空间上,环湖区地下水 DIP 水平整体高于入湖区和出湖区,表明湖滨带及其周边区域是地下水磷污染的相对高风险区。时间上,地下水 DIP 浓度总体表现为丰水期和平水期偏高、枯水期降低的特征,尽管多数监测点位的 DIP 浓度仍处于中低污染水平,但局部区域在丰水期和平水期已出现明显富集现象,表明地下水 DIP 污染有一定的空间异质性。

2.3 地下水水化学特征

Piper 三线图能够直观反映地下水水化学组分特征及类型分布(图 5)。太湖流域地下水总体以 Ca-HCO₃ 型为主,阳离子以 Ca²⁺ 为主,阴离子以 HCO₃⁻ 和 CO₃²⁻ 为主。在不同水文时期,地下水化学组成表现出一定差异性。丰水期和平水期时,地下水化学离子样点分布相对分散,除了大部分集中于 Piper 图的 3 区之外,部分样点还分布于 C、F、B、D 区。因此,地下水水化学类型以 Ca-HCO₃ 型为主,同时伴随 SO₄-Cl-Ca-Mg 型、HCO₃-Ca-Na 型、HCO₃-Na 型、Ca 型、Cl-Na 型等多种次要类型。相比之下,枯水期地下水化学离子分布趋于集中,主要聚集于 Piper 图的 3 区、B 区和 F 区,水化学类型相对单一,主要表现为 Ca-HCO₃ 型、Ca 型、HCO₃ 型。

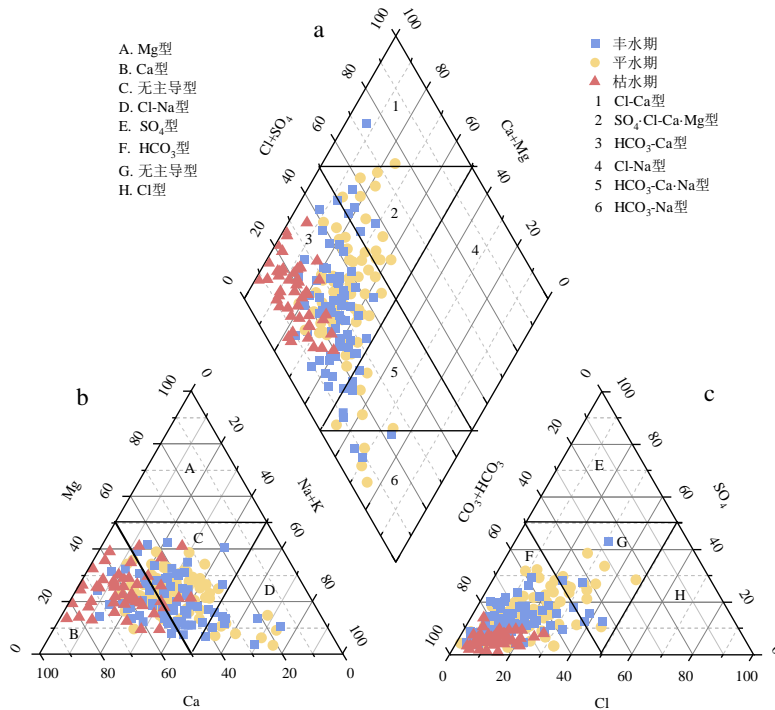


图5 太湖流域地下水化学 Piper 三线图。(a) 综合水化学类型, (b) 阳离子三角图, (c) 阴离子三角图

Fig.5 Piper trilinear diagram of groundwater chemistry in the Lake Taihu Basin. (a) integrated hydrochemical facies; (b) cation triangle; (c) anion triangle

主要化学离子见的相关性分析结果表明(图6),不同水文期地下水DIP的浓度变化与迁移过程存在明显的季节性差异。丰水期时,DIP与 NO_3^- ($r=0.28$)、 K^+ ($r=0.55$)呈显著正相关($P<0.05$);DIP与 Mg^{2+} ($r=-0.65$)和 HCO_3^- ($r=-0.50$)呈显著负相关($P<0.05$)。此外, Cl^- 与 Na^+ ($r=0.80$)、 Mg^{2+} ($r=0.60$)、 HCO_3^- ($r=0.57$)的正相关性较高。平水期时,DIP与 NO_3^- ($r=0.20$)、 K^+ ($r=0.45$)呈正相关但相关性较弱,DIP与 Mg^{2+} ($r=-0.30$)和 F^- ($r=-0.29$)呈弱负相关。枯水期DIP与 NO_3^- ($r=0.33$)、 K^+ ($r=0.4$)呈正相关,DIP与 Mg^{2+} ($r=-0.15$)和 HCO_3^- ($r=-0.19$)呈弱负相关,但 Mg^{2+} 与 Ca^{2+} ($r=0.52$)和 HCO_3^- ($r=0.74$)呈正相关。平水期和枯水期的相关系数分析热图见附录。

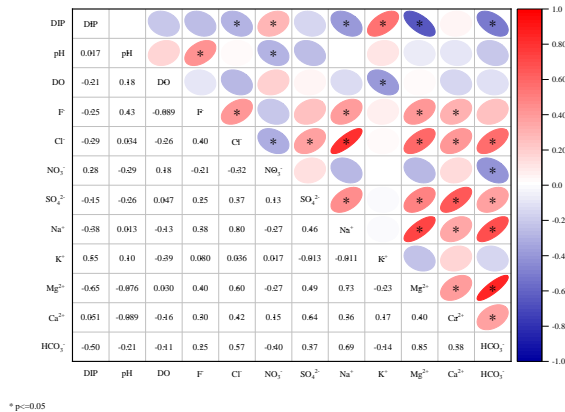


图6 太湖流域丰水期DIP与主要离子相关性分析热图

Fig.6 Heatmap of correlations between DIP and major ions during wet water period in the Lake Taihu Basin

离子交换特征进一步揭示了水化学演化机制（图 7a 和 b），由 $\gamma\text{Mg}^{2+}+\gamma\text{Ca}^{2+}-\gamma\text{HCO}_3^--\gamma\text{SO}_4^{2-}$ 与 $\gamma\text{Na}^++\gamma\text{K}^+-\gamma\text{Cl}^-$ 的关系可知，太湖流域地下水在丰水期、平水期与枯水期均发生阳离子交换过程。丰水期拟合线斜率最接近-1，枯水期拟合线斜率最偏离-1。氯碱指数（CAI）计算结果表明，三个水文期的 CAI 值均为负数。基于 $\gamma\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{Ca}^{2+}$ 与 $\gamma\text{NO}_3^-/\gamma\text{Ca}^{2+}$ 的关系可知（图 7c），丰水期和平水期地下水普遍表现为较高的 $\gamma\text{NO}_3^-/\gamma\text{Ca}^{2+}$ 值和较低的 $\gamma\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{Ca}^{2+}$ 值，枯水期地下水则表现为较高的 $\gamma\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{Ca}^{2+}$ 值和较低的 $\text{NO}_3^-/\gamma\text{Ca}^{2+}$ 值。结合 $\gamma\text{NO}_3^-/\gamma\text{Cl}^-$ 与 γCl^- 的关系可知（图 7d），丰水期和平水期地下水具有较高的 $\gamma\text{NO}_3^-/\gamma\text{Cl}^-$ 值和低 γCl^- 值；而在枯水期，地下水则表现为较高的 γCl^- 值和较低的 $\gamma\text{NO}_3^-/\gamma\text{Cl}^-$ 值。

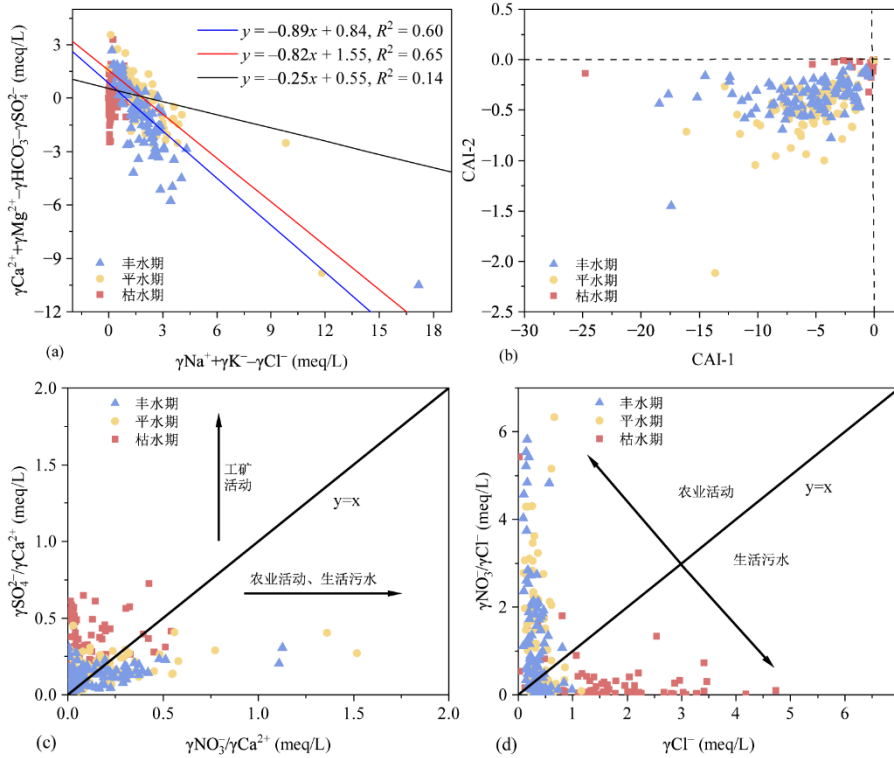


图 7 地下水离子比例关系 (a) 阳离子交换作用; (b) 氯碱指数; (c) $\gamma\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{Ca}^{2+}$ 与 $\gamma\text{NO}_3^-/\gamma\text{Ca}^{2+}$ 关系图; (d) $\gamma\text{NO}_3^-/\gamma\text{Cl}^-$ 与 γCl^- 关系图

Fig.7 Ratio of ions in groundwater, (a) Cation exchange processes; (b) Chloro-alkaline indices; (c) Relationship between $\gamma\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{Ca}^{2+}$ and $\gamma\text{NO}_3^-/\gamma\text{Ca}^{2+}$ (d) Relationship between $\gamma\text{NO}_3^-/\gamma\text{Cl}^-$ and γCl^-

2.4 太湖流域地下水 DIP 来源解析

2.4.1 太湖流域地下水磷氧同位素统计特征 不同水文时期地下水中 $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ 整体呈现出一定的季节差异（表 2）。平水期地下水 $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ 值介于-9.2‰至-5.1‰之间，平均值为-7.4±0.9‰，变异系数较小，表明该时期地下水 $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ 组成相对集中，空间差异有限，并呈正偏态分布（偏度 > 0）。丰水期地下水 $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ 的变化范围扩大至-12.1‰至-6.3‰，平均值为-8.2±1.4‰，为三个水文时期中最低值，同时标准差和变异幅度最大，反映丰水期地下水磷来源或转化过程的空间异质性增强，且具有明显的负偏特征（偏度 < 0）。枯水期地下水 $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ 值分布于-9.2‰至-5.5‰之间，平均值为-7.0±1.0‰，整体较丰水期有所富集。变异系数较低，指示枯水期地下水磷氧同位素组成趋于稳定，且负偏态分布程度较轻。

2.4.2 太湖流域地下水磷源解析 引入磷酸盐氧同位素分析（表 3），并结合贝叶斯混合模型，对 2024 年丰、平、枯水期太湖流域地下水 DIP 的来源贡献进行定量解析（图 8）。结果表明，在不同水文期地下水 DIP 的来源贡献呈现显著差异。平水期地下水 DIP 来源中，工业污染、生活污水和农业污水的贡献

相近，分别占 34%、31%和 30%；林地污染贡献最低，仅为 5%。丰水期地下水 DIP 来源以农业污水为主要贡献来源，占比为 37%；生活污水和工业污水贡献相对略低，分别为 28%和 25%；林地污染贡献略有增加，占比为 10%。枯水期地下水 DIP 来源中农业污水贡献进一步继续升高，其占比升至 42%，生活污水贡献占比上升为 31%，林地污染贡献显著增加至 18%，而工业污水贡献降至 9%，为全年最低。

表 2 太湖流域地下水丰平枯水期磷氧同位素含量统计

Table 2 Statistics of phosphorus and oxygen isotope contents across seasons in the Lake Taihu Basin

水期	范围/(‰)	平均值±标准差/(‰)	变异系数	偏度
平水期	-9.2~-5.1	-7.4±0.9	-0.13	0.42
丰水期	-12.1~-6.3	-8.2±1.4	-0.18	0.91
枯水期	-9.2~-5.5	-7.0±1.0	-0.15	-0.44

表 3 太湖流域地下水潜在 DIP 来源的磷氧同位素含量统计

Table 3 Statistics of phosphorus and oxygen isotope contents of groundwater potential DIP sources in the Lake Taihu Basin

磷源类型	样品数/(个)	范围/(‰)	平均值±标准差/(‰)	变异系数	偏度
生活污染源	33	-9.11~-5.7	-7.3±0.9	-0.12	0.11
农业源	32	-12.11~-5.12	-8.0±1.9	-0.24	-0.84
工业源	8	-9.8~-6.61	-7.9±1.1	-0.14	-0.77
林地源	6	-9.4~-6.7	-8.2±1.1	-0.14	0.15

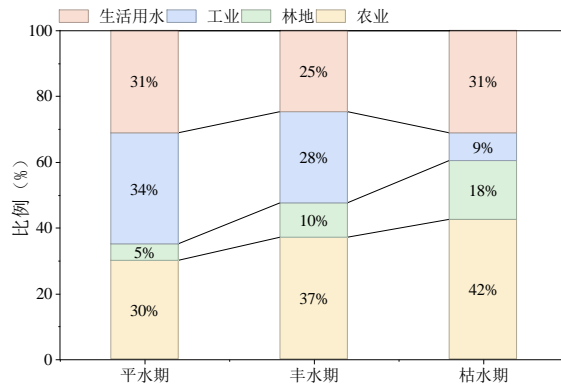


图 8 太湖流域地下水 DIP 溯源解析

Fig.8 Source apportionment of phosphorus inputs to Lake Taihu via groundwater

3 讨论

3.1 太湖流域地下水水位变化对 DIP 迁移的调控作用

太湖流域地下水位的空间格局主要受区域地形起伏、水文地质结构及地下水补给-排泄条件的共同控制。太湖流域上游区以丘陵和平原过渡带为主，地势相对较高，第四系松散沉积物厚度较大，渗透性强，降雨入渗条件良好，有利于地下水的汇集与补给，从而形成地下水位较高的补给区，水力坡度由上游向中下游递减。流域中游为冲积平原区，地势平缓，地下水与河网水体联系紧密，地下水长期向湖泊及河道排泄，形成区域性的地下水位洼地。

地下水水位的时空变化不仅反映地下水系统的补排动态，还对地下水 DIP 的迁移与分布具有重要的调控作用。从空间格局上看，太湖流域上游区为地下水的主要补给区，中游为排泄区，整体形成地下水径流通道（图 2）。这一水力格局决定了地下水的流动路径和迁移方向，使 DIP 沿径流通道由西北向中部

输移,使得流域中游区成为地下水 DIP 累积的与入湖的关键区域(图 3)。地下水 DIP 浓度在环湖区整体较高,说明沿地下水流向 DIP 更易在湖滨带富集。从时间变化来看,地下水水位对不同水文期表现出明显的季节性响应,进而影响 DIP 的迁移与富集特征(图 4)。平水期水力梯度趋于缓和,地下水 DIP 浓度维持在稳定水平。流域中游地下水浓度较高反映了地下水排泄作用对 DIP 浓度分布的影响^[37]。丰水期降水等地下水补给增强,上游区地下水水位显著升高(最高可达 1 m),水力梯度增大,水动力条件加强。此时,地表农业面源、生活污水等外源磷更易于随入渗补给进入浅层地下水中,并在强水动力条件下发生横向迁移,使得丰水期地下水 DIP 浓度高于其他水文时期^[38]。枯水期降水减少及地表补给减弱使得地下水水位普遍下降,导致水力坡度减缓,局部区域的地下水甚至可能由补给状态转为排泄状态,造成外源磷的入渗补给显著减小。水动力条件差,水体迁移能力下降,使得地下水 DIP 浓度整体呈现下降趋势,仅在局部区域维持相对高值^[41]。这一现象表明,枯水期地下水 DIP 的空间分布更多受局地污染源输入和含水层内部滞留过程控制,而区域尺度的迁移与扩散作用相对减弱。

不同区域地下水 DIP 浓度的差异揭示了其主要迁移通道和富集区域(图 3 和图 4)。从空间分布上看,入湖区、环湖区与出湖区的地下水 DIP 浓度差异显著,反映了水动力条件对浓度分布的主导作用^[39]。入湖区丰水期地下水 DIP 浓度显著升高,表明地表径流补给增强推动更多高磷浓度径流淋滤进入地下水,从而形成入湖区的高浓度区域^[40]。其地下水 DIP 主要受地下水-湖泊水力交换强度变化的影响;丰水期地下水补给增强,有利于地下水中 DIP 向湖泊输送,而枯水期补给通量减弱, DIP 浓度随之下降。环湖区丰水期地下水 DIP 浓度较高,说明该区域不仅是磷的迁移通道,还可能是富集与潜在释放的热点区域。这与环湖带人类活动强度大、农业与生活污水排放集中密切相关^[35]。此时地下水长期受湖泊水位波动及湖岸带沉积物-地下水相互作用影响,水动力条件相对稳定,因此季节差异不显著但整体浓度偏高。出湖区地下水 DIP 浓度虽低于环湖区,但高于入湖区,且丰水期显著高于平水期。可能是地下水径流路径较长,迁移过程中发生吸附、沉淀等地球化学过程,导致部分磷被去除,从而限制了其在该区域的累积^[41]。此时地下水径流方向以排泄为主, DIP 浓度变化更多受区域背景浓度及局地人类活动影响,仅在丰水期表现出显著升高。

此外,本研究基于季节尺度地下水位变化与空间离散采样,揭示了流域尺度地下水位波动对 DIP 迁移的整体调控特征,但对关键地下水排泄区内的短期过程响应仍存在一定局限。未来研究可在湖泊-地下水交界面等典型排泄区,引入高分辨率原位监测技术(如 DGT),以获取磷通量在水位快速波动过程中的瞬态变化特征,从而更精细地刻画地下水-湖泊系统中 DIP 迁移的水文响应过程,并为流域尺度地下水磷通量评估提供重要补充。

3.2 太湖流域地下水 DIP 迁移的迁移机制

太湖流域地下水总体以 Ca-HCO_3^- 型为主(图 5),表明碳酸盐矿物溶解是离子组成的主要控制过程,体现地下水与碳酸盐或硅酸盐岩溶解作用的密切联系^[42]。在不同水文时期,地下水水化学特征也有一定差异。丰水期和平水期水化学类型相对多样,有 $\text{SO}_4 \cdot \text{Cl-Ca} \cdot \text{Mg}$ 型、 $\text{HCO}_3^- \text{-Ca} \cdot \text{Na}$ 型等,这表明地下水受到水岩作用和人类活动的叠加控制。相关性分析显示(图 6),丰水期 DIP 与 NO_3^- 和 K^+ 呈显著正相关,表明农业活动是驱动地下水 DIP 浓度升高的重要因素;长江向河口的营养盐输出中,农业活动及地表径流在丰水期对 DIP 的输出也具有主导作用^[43]。DIP 与 HCO_3^- 呈负相关,提示碳酸盐溶解等水岩作用对 DIP 具有稀释效应^[44];这一现象在汉江平原也得到验证,水岩作用或水化学条件的变化可通过化学沉淀或稀释过程影响地下水水中 DIP 的浓度^[45]。枯水期地下水水化学类型趋于单一,主要集中于 Ca-HCO_3^- 型和 Ca 型(图 5),反映在补给减弱的背景下,地下水系统受水岩作用的影响增强。此时 DIP 与 NO_3^- 、 K^+ 的正相关性更强,表明水化学背景趋于稳定的时候,农业活动相关输入在低补给条件下仍可通过累积效应持续影响地下水中磷的迁移与富集过程^[46]。同时, Mg^{2+} 与 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 的显著正相关,进一步表明碳酸盐溶解及阳离子交换作用在枯水期的作用。

离子比值关系进一步揭示了 DIP 迁移的主导机制(图 7)。全年均存在阳离子交换作用,丰水期最强,枯水期最弱。CAI 统计结果显示地下水以正向阳离子交换为主。该过程可能通过改变沉积物表明阳离子的结合状态,从而间接吸附态或结合态磷酸根的释放,增强 DIP 的迁移能力^[47]。在日本的沿海山区的研

究也观察到沉积物中 Na^+ 的增加与 Ca^{2+} 变化相关, 且引起沉积物中磷的变化^[48]。因此, 阳离子交换不仅是调节地下水水化学组成的重要过程, 其强度也受水文条件和外源输入共同控制^[49]。不同水文期的人类活动影响亦存在差异, 丰水期和平水期时地下水化学组分受到农业活动和生活污水的影响^[50]; 而在枯水期, 工业排放或矿区渗滤等长期稳定的水化学信号在地下水离子组成中的影响增强^[51]。白洋淀流域的研究也表现出类似的特征, 即从地下水整体水化学背景来看, 丰水期更易体现农业活动影响, 而枯水期则更易反映工业活动或长期点源输入的水化学特征^[52]。

3.3 太湖流域不同水文期地下水 DIP 来源差异探究

本研究基于 $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ 同位素与贝叶斯混合模型, 定量揭示了太湖流域地下水 DIP 来源在丰、平、枯三种水文期下的差异化特征。总体来看, 农业污水、生活污水与工业污水是地下水 DIP 的主要来源, 但其相对贡献随水文期变化而显著调整 (表 3)。这种变化本质上反映了不同水期下地表径流、地下水补给及人类活动排放强度之间的相对关系。换言之, 不同来源径流与地下水的交换强度差异, 决定了地下水 DIP 的来源比例差异。

丰水期降雨量充沛, 地表径流与入渗过程显著增强, 地下水主要接受来自农田排水和生活用水的地表水补给。此时, 农业径流在地下水补给中的比例显著上升, 农田施肥后磷素易随地表径流与渗漏进入浅层地下水, 使农业污水成为 DIP 的主要贡献来源^[55]。同时, 丰水期的强水动力条件促进了地表水与地下水的频繁交换^[56], 使得生活污水与工业污水也能通过地表入渗进入地下水系统中^[57]。丰水期地下水 DIP 来源的差异反映了高径流量背景下农业源输入的增强与多源污染叠加补给效应。

平水期地表径流过程减弱, 地表水对地下水的补给减少, 地下水系统趋于相对稳定。此时, 各来源径流组分对地下水的补给强度相差不大, 使得农业、工业和生活污水对 DIP 的贡献相对接近, 分别约为 30~34% (表 3)。其中, 工业污染的占比略高, 主要源于该时期水动力条件较弱, 工业污水排放相对稳定且易通过持续的入渗进入地下水中^[56,57]。与此同时, 生活污水与农业径流输入减弱, 使得三类污染源的影响趋于均衡。平水期地下水 DIP 的来源组成反映了地表补给相对削弱下多污染源复合输入的平衡状态。

枯水期降雨量显著减少, 地表径流过程衰减, 地下水逐渐转变为地表水的主要补给来源^[58]。此时, 地下水 DIP 中农业用水污染和生活用水污染比例升高, 主要反映农业活动和生活污水在包气带及浅层含水层中的累积与滞后效应。在地下水位下降, 吸附态磷的解吸及水-岩作用增强, 有利于农业和生活源磷向地下水中释放, 从而提高其在地下水 DIP 中的相对贡献。尽管工业污水排放总量变化不大, 但由于水动力条件减弱、补给方向转为地下水向地表水输出, 导致其对地下水 DIP 的直接贡献下降^[56]。法国维特斯克流域研究也表明, 枯水期工业污水排放进入地表径流的比例降低, 更多通过局部入渗作用进入地下水, 导致其在地下水中的贡献降低^[56]。相比之下, 滞留于农田土壤中的磷素在地表径流减弱、壤中流增强的条件下得以再持续溶解入渗, 成为地下水 DIP 的重要补给途径^[59,60]。同时, 低水动力环境下地下水停留时间延长, 土壤矿物吸附-解吸及有机质矿化等缓释过程增强^[38,61], 进一步增强农业区地下水中的 DIP 累积水平。可见, 枯水期地下水 DIP 主要受控于农业土壤磷的再释放与基流补给主导的水文过程, 而非外源排放强度的直接变化。

综上, 丰水期以农业径流补给为主, 平水期表现为多源输入的均衡状态, 枯水期则受到农业土壤磷再释放与基流补给的共同控制。因此, 在地下水管理与湖泊富营养化防控中, 应结合不同水文期的水文格局与补给机制, 重点关注丰水期农业径流输入与枯水期农业土壤再释放的双重风险, 以防止地下水成为湖泊富营养化的滞后型磷源。

3.4 磷酸盐氧同位素来源解析中的不确定性

MIXSIAR 模型基于贝叶斯框架, 假定地下水中 DIP 的同位素组成是不同来源端元混合的结果, 模型输出为各磷来源对地下水 DIP 贡献的概率分布。已有研究表明, 磷酸盐氧同位素在迁移转化过程中可能受到微生物吸收与释放、酶促氧同位素交换以及磷矿物溶解与沉淀等生物地球化学过程的影响, 在特定条件下其同位素组成可能趋于与环境水体氧同位素组成达到平衡^[62]。然而, 在地下水中 DIP 主要来源于外源输入, 且水体停留时间相对较短、微生物活性受限时, 磷酸盐氧同位素与水分子之间的同位素交换速率较低, 其磷氧同位素的值能够在一定程度上保留源端元特征^[63,64]。尤其是在低温、反应速率相对

较慢的条件下,磷酸盐氧同位素的完全生物重置通常需要较高的微生物活性和充足的可利用有机磷供给。多数浅层地下水环境中, $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ 在一定程度上仍可保留其来源特征^[65]。在源端元选取时,基于实地采集的农业源、生活污水源、工业源及林地源样品,统计其 $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ 的均值和标准差,并将其作为 MIXSIAR 模型的先验输入参数,在一定程度上涵盖了源端元内部同位素变异性,从而降低了潜在分馏过程对源贡献估算结果的影响。

4 结论

1) 太湖流域地下水位呈现西高东低、中部洼地的分布格局,西部和西北部为主要补给区,中部为排泄区,形成西北向中部的地下水径流通道。丰水期地下水位整体抬升,水力坡度增大,补给增强;而枯水期地下水位普遍下降,水力坡度变缓,补给减弱。

2) 太湖流域地下水 DIP 浓度具有显著的时空差异性,空间上体现为中部和南部浓度较高,西部和东部浓度较低;时间上呈现丰水期 > 平水期 > 枯水期的变化趋势。

3) 太湖流域地下水以 Ca-HCO_3 型为主,其化学组成主要受碳酸盐矿物溶解控制,并与水岩作用密切相关。就人类活动影响而言,丰水期和平水期地下水化学组分主要受到农业活动和生活污水的影响;枯水期随着地下水补给减弱和水体更新速率降低,工矿活动等点源输入对地下水整体水化学组成的相对影响增强。农业活动与生活污水等面源输入促进地下水 DIP 迁移,而碳酸盐溶解作用对 DIP 有沉淀和稀释效应,从而限制其运移。

4) 地下水 DIP 的来源因在不同时期存在差异,平水期地下水 DIP 主要来源与工业污水、生活污水和农业污水。丰水期地下水 DIP 来源以农业污水为主。枯水期农业污水、生活污水和林地污染的贡献进一步升高,工业污水贡献明显下降。该结果表明,尽管枯水期工矿活动对地下水水化学背景的影响相对增强,但农业源磷由于其长期累积与滞后特征,仍是控制地下水 DIP 来源结构的主要因素。

5 参考文献

- [1] Du ZN, Xu QF, Feng WY *et al.* Systemic Characterization of Phosphorous in the Sediments of Retired Aquaculture Lakes in the Yangtze River Basin. *Environmental Science*, 2026, **47**(3): 1688-1698. DOI:10.13227/j.hjkk.202501275. [杜兆楠, 许清峰, 冯皖玉等. 长江流域退养湖泊沉积物中磷的系统性特征. *环境科学*, 2026, **47**(3): 1688-1698.]
- [2] Wu L, Han P, Liu Y *et al.* Study on water environment characteristics and potential pollution risk of drinking water sources on Ganjiang River. *Yangtze River*, 2024, **55**(12): 71-80. DOI:10.16232/j.cnki.1001-4179.2024.12.010. [吴莉, 韩佩, 刘勇等. 赣江饮用水水源地下水环境特征及潜在污染风险研究. *人民长江*, 2024, **55**(12): 71-80.]
- [3] Schindler DW, Carpenter SR, Chapra SC *et al.* Reducing Phosphorus to Curb Lake Eutrophication is a Success. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(17): 8923-8929. DOI:10.1021/acs.est.6b02204.
- [4] Blan Z, Pan S, Wang Z *et al.* A Century-Long Trajectory of Phosphorus Loading and Export From Mississippi River Basin to the Gulf of Mexico: Contributions of Multiple Environmental Changes. *Global Biogeochemical Cycles*, 2022, **36**(6): e2022GB007347. DOI:10.1029/2022GB007347.
- [5] Lei S, Man X, Jiang Z *et al.* Characteristics of phosphorus species from typical pollution sources in urban rivers and their response mechanisms with dissolved organic matter. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2025, **11**(12): 3014-3026. DOI:10.1039/D5EW00811E.
- [6] Wei Z, Alam S, Verma M *et al.* Integrating water quality data with a Bayesian network model to improve spatial and temporal phosphorus attribution: Application to the Maumee River Basin. *Journal of Environmental Management*, 2024, **360**: 121120. DOI:10.1016/j.jenvman.2024.121120.
- [7] Lisboa MS, Schneider RL, Rudstam LG *et al.* Groundwater inputs could be a significant but often overlooked source of phosphorus in lake ecosystems. *Scientific Reports*, 2024, **14**(1): 162693. DOI:10.1038/s41598-024-66985-z.
- [8] Zhang W, Pueppke SG, Li H *et al.* Modeling phosphorus sources and transport in a headwater catchment with rapid agricultural expansion. *Environmental Pollution*, 2019, **255**: 113273. DOI:10.1016/j.envpol.2019.113273.

- [9] Zhang Y, Chen X, Xu Q *et al.* Characteristics of water quality change in the downstream river network area of Taihu Lake and effect of water diversion control. *Water Resources Protection*, 2020, **36**(05): 79-86. DOI:10.3880/j.issn.1004-6933.2020.05.012. [张伊佳, 陈星, 许钦等. 太湖下游河网区水质变化特征与引水调控效果. 水资源保护, 2020, **36**(05): 79-86.]
- [10] Zhao Z, Chen Y, Ye C *et al.* Linkage between nitrogen loss, river transport, lake accumulation and water quality properties in plain river network basin. *Journal of Environmental Sciences*, 2025, **157**: 65-76. DOI:10.1016/j.jes.2024.12.022.
- [11] Yang Z, Zhang M, Shi X *et al.* Nutrient reduction magnifies the impact of extreme weather on cyanobacterial bloom formation in large shallow Lake Taihu (China). *Water Research*, 2016, **103**: 302-310. DOI:10.1016/j.watres.2016.07.047.
- [12] Zhang S, Shen W, Su X. Risk assessment of regional groundwater nitrate pollution based on random forest method. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 2025, **55**(03):943-956. DOI:10.13278/j.cnki.jjuese.20230303. [张晟瑀, 申文超, 苏小四. 基于随机森林法的区域地下水硝酸盐污染风险评价. 吉林大学学报(地球科学版), 2025, **55**(03): 943-956.]
- [13] Lewandowski J, Meiniemann K, Nützmann G *et al.* Groundwater – the disregarded component in lake water and nutrient budgets. Part 2: effects of groundwater on nutrients. *Hydrological Processes*, 2015, **29**(13): 2922-2955. DOI:10.1002/hyp.10384.
- [14] Lu X, Wu C, Gong X *et al.* Lake-groundwater recharge fluxes during dry season in plain lakeland based on radon isotopes. *Journal of Lake Sciences*, 2024, **36**(3): 939-950. DOI:10.18307/2024.0345. [卢小慧, 吴潮峰, 龚绪龙等. 基于氡同位素的平原湖荡枯水期湖水—地下水补排通量. 湖泊科学, 2024, **36**(3): 939-950.]
- [15] Xiong L, Aldahan A, Qian R *et al.* Spatio-temporal patterns and quantification of lake-groundwater interaction determined in a large water transfer lake. *Hydrological Processes*, 2023, **37**(4): e1486. DOI:10.1002/hyp.14867.
- [16] Jiang W, Liu B, Li Y *et al.* Unravelling groundwater budget in the Poyang floodplain system under intensifying seasonal lake inundation. *Journal of Hydrology: Regional Studies*, 2024, **54**: 101866. DOI:10.1016/j.ejrh.2024.101866.
- [17] Qu S, Zhao Y, Li M *et al.* Unveiling sources and fate of sulfate in lake-groundwater system combined Bayesian isotope mixing model with radon mass balance model. *Water Research*, 2025, **282**: 123648. DOI:10.1016/j.watres.2025.123648.
- [18] Meiniemann K, Hupfer M, Lewandowski J. Phosphorus in groundwater discharge – A potential source for lake eutrophication. *Journal of Hydrology*, 2015, **524**: 214-226. DOI:10.1016/j.jhydrol.2015.02.031.
- [19] Zhang Q, Wang H, Xu Z *et al.* Quantitative identification of groundwater contamination sources by combining isotope tracer technique with PMF model in an arid area of northwestern China. *Journal of Environmental Management*, 2023, **325**: 116588. DOI:10.1016/j.jenvman.2022.116588.
- [20] Zanotti C, Rotiroli M, Fumagalli L *et al.* Groundwater and surface water quality characterization through positive matrix factorization combined with GIS approach. *Water Research*, 2019, **159**: 122-134. DOI:10.1016/j.watres.2019.04.058.
- [21] Yuan H, Wang H, Dong A *et al.* Tracing the sources of phosphorus in lake at watershed scale using phosphate oxygen isotope ($\delta^{18}\text{O}_\text{P}$). *Chemosphere*, 2022, **305**: 135382. DOI:10.1016/j.chemosphere.2022.135382.
- [22] Young MB, Mclaughlin K, Kendall C *et al.* Characterizing the Oxygen Isotopic Composition of Phosphate Sources to Aquatic Ecosystems. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**(14): 5190-5196. DOI:10.1021/es900337q.
- [23] Chen H, Han Z, Yan X *et al.* Impacts of land use on phosphorus and identification of phosphate sources in groundwater and surface water of karst watersheds. *Journal of Environmental Management*, 2024, **366**: 121919. DOI:10.1016/j.jenvman.2024.121919.
- [24] Helfenstein J, Tamburini F, von Sperber C *et al.* Combining spectroscopic and isotopic techniques gives a dynamic view of phosphorus cycling in soil. *Nature Communications*, 2018, **9**(1): 3226. DOI:10.1038/s41467-018-05731-2.
- [25] Pu J, Shen A, Liu C *et al.* Impacts of ecological land fragmentation on habitat quality in the Taihu Lake basin in Jiangsu Province, China. *Ecological Indicators*, 2024, **158**: 111611. DOI:10.1016/j.ecolind.2024.111611.
- [26] Xu L, Chen SS. Coupling coordination degree between social-economic development and water environment: A case study of Taihu lake basin, China. *Ecological Indicators*, 2023, **148**: 110118. DOI:10.1016/j.ecolind.2023.110118.
- [27] He X, Tian J, Zhang Y *et al.* Attribution and driving force of nitrogen losses from the Taihu Lake Basin by the InVEST and GeoDetector models. *Scientific Reports*, 2023, **13**(1): 7440. DOI:10.1038/s41598-023-34184-x.
- [28] Zhang LL, Ye ZC, Liao KH *et al.* Spatiotemporal coupling between vegetation NPP and soil hydrological elements in Taihu Lake basin from 2000 to 2016. *Resources and Environment in the Yangtze Basin*, 2024, **33**(06): 1213-1227.

- DOI:10.11870/cjlyzyyhj202406007. [张莉莉, 叶志成, 廖凯华等. 2000~2016 年太湖流域植被 NPP 与土壤水文要素的时空耦合研究. *长江流域资源与环境*, 2024, **33**(06): 1213-1227.]
- [29] Xu Y, Xu Y, Wu L *et al.* Characteristics of shallow groundwater and its influences in plain river network region of Taihu Basin. *Journal of Lake Sciences*, 2018, **30**(2): 464-471. DOI:10.18307/2018.0218. [徐羽, 许有鹏, 吴雷等. 太湖流域平原水网区浅层地下水动态特征及影响因素. *湖泊科学*, 2018, **30**(2): 464-471.]
- [30] Ma N, Gao L, Ge Z *et al.* Hydrochemical characteristics of groundwater in a plain river network region: Establishing linkages between source and water quality variables. *Chemosphere*, 2023, **331**: 13880. DOI:10.1016/j.chemosphere.2023.138809.
- [31] Yang S, Wan R, Li B *et al.* Hydrological connectivity research in Lake Taihu Basin: Status, progress and future challenges. *Journal of Lake Sciences*, 2022, **34**(4): 1055-1074. DOI:10.18307/2022.0402. [杨素, 万荣荣, 李冰. 太湖流域水文连通性:现状、研究进展与未来挑战. *湖泊科学*, 2022, **34**(4): 1055-1074.]
- [32] Li L, Xing H, Gong J *et al.* Hydrochemical characteristics and formation mechanism of groundwater in northern Taihu Lake Basin. *East China Geology*, 2022, **43**(2): 217-226. DOI: 10.16788/j.hddz.32-1865/P.2022.02.009. [李亮, 邢怀学, 龚建师等. 太湖流域北部地下水化学特征及成因分析. *华东地质*, 2022, **43**(2): 217-226.]
- [33] Ma N, Gao L, Ge Z *et al.* Hydrochemical characteristics of groundwater in a plain river network region: Establishing linkages between source and water quality variables. *Chemosphere*, 2023, **331**: 138809. DOI:10.1016/j.chemosphere.2023.138809.
- [34] Yang J, Huang X. The 30 m annual land cover dataset and its dynamics in China from 1990 to 2019. *Earth System Science Data*, 2021, **13**(8): 3907-3925. DOI:10.5194/essd-13-3907-2021.
- [35] Chen H, Han Z, Yan X *et al.* Impacts of land use on phosphorus and identification of phosphate sources in groundwater and surface water of karst watersheds. *Journal of Environmental Management*, 2024, **366**: 121919. DOI:10.1016/j.jenvman.2024.121919.
- [36] Le F, Ruan X, Wei Z *et al.* Tracing phosphorus sources in the river-lake system using the oxygen isotope of phosphate. *Science of The Total Environment*, 2024, **949**: 175022. DOI:10.1016/j.scitotenv.2024.175022.
- [37] Wells MJ, Gilmore TE, Nelson N *et al.* Determination of vadose zone and saturated zone nitrate lag times using long-term groundwater monitoring data and statistical machine learning. *Hydrology and Earth System Sciences*, 2021, **25**(2): 811-829. DOI:10.5194/hess-25-811-2021.
- [38] Kazmierczak J, Postma D, Müller S *et al.* Groundwater - controlled phosphorus release and transport from sandy aquifer into lake. *Limnology and Oceanography*, 2020, **65**(9): 2188-2204. DOI:10.1002/lno.11447.
- [39] Xie M, Wang N, Gaillard JF *et al.* Hydrodynamic Forcing Mobilizes Cu in Low-Permeability Estuarine Sediments. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(9): 4615-4623. DOI:10.1021/acs.est.5b04576.
- [40] Zhan L, Chen J, Zhang S *et al.* Isotopic signatures of precipitation, surface water, and groundwater interactions, Poyang Lake Basin, China. *Environmental Earth Sciences*, 2016, **75**(19): 1307. DOI:10.1007/s12665-016-6081-8.
- [41] Tao Y, Du Y, Deng Y *et al.* Carbon and iron isotope approach elucidates the enrichment of geogenic phosphorus in alluvial-lacustrine sedimentary aquifers. *Journal of Hydrology*, 2022, **607**: 127517. DOI:10.1016/j.jhydrol.2022.127517.
- [42] Eang KE, Igarashi T, Kondo M *et al.* Groundwater monitoring of an open-pit limestone quarry: Water-rock interaction and mixing estimation within the rock layers by geochemical and statistical analyses. *International Journal of Mining Science and Technology*, 2018, **28**(6): 849-857. DOI:10.1016/j.ijmst.2018.04.002.
- [43] Li X, Yang L, Yan W. Model analysis of dissolved inorganic phosphorus exports from the Yangtze river to the estuary. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 2011, **90**(1): 157-170. DOI:10.1007/s10705-010-9419-8.
- [44] Geng Y, Pan S, Zhang L *et al.* Phosphorus biogeochemistry regulated by carbonates in soil. *Environmental Research*, 2022, **214**: 113894. DOI:10.1016/j.envres.2022.113894.
- [45] Fan Z, Zhang C, Xu Y *et al.* The influence of water level fluctuations on the migration and enrichment of phosphorus in an agricultural groundwater system, Jiangnan Plain. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022, **30**(8): 21213-21224. DOI:10.1007/s11356-022-23618-0.
- [46] Stackpoole SM, Stets EG, Sprague LA. Variable impacts of contemporary versus legacy agricultural phosphorus on US river water quality. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2019, **116**(41): 20562-20567.

DOI:10.1073/pnas.1903226116.

- [47] Chen L, Huang S, Xiong R *et al.* Adsorption and desorption properties of iron and manganese colloids to inorganic phosphorus in groundwater. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2024, **18**(01): 71-78. DOI:CNKI:SUN:HJJZ.0.2024-01-008. [陈璐, 黄书鑫, 熊瑞涵等. 铁锰胶体对地下水中无机磷的吸附-脱附特性. 环境工程学报, 2024, **18**(01): 71-78.]
- [48] Hayakawa A, Shiraiwa Y, Murkami N *et al.* Influence of surface geology on phosphorus export in coastal forested headwater catchments in Akita, Japan. *Soil Science and Plant Nutrition*, 2021, **67**(3): 332-346. DOI:10.1080/00380768.2021.1890987.
- [49] Capuano RM, Jones CR. Cation Exchange in Groundwater-Chemical Evolution and Prediction of Paleo - Groundwater Flow: A Natural-System Study. *Water Resources Research*, 2020, **56**(8): e2019WR026318. DOI:10.1029/2019WR026318.
- [50] Taussi M, Vespasiano G, Chemeri L *et al.* Assessing anthropogenic and natural influences on water quality in a critical shallow groundwater system: Insights from the Metauro River basin (Central Italy). *Groundwater for Sustainable Development*, 2024, **27**: 10136. DOI:10.1016/j.gsd.2024.101361.
- [51] Zhang C, Hou X, Li X *et al.* Hydrogeochemical characteristics and evolution mechanism of karst groundwater in the catchment area of the Sangu Spring. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2021, **48**(3): 62-71. DOI:10.16030/j.cnki.issn.1000-3665.202004059. [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. 水文地质工程地质, 2021, **48**(3): 62-71.]
- [52] Yang Y, Zhang B, Cui X *et al.* Groundwater Hydrochemical Characteristics and Main Ion Sources in Baiyangdian Basin, *Environmental Science & Technology*, 2024, **47**(9): 91-100. DOI:10.19672/j.cnki.1003-6504.0180.24.338. [杨雅晴, 张兵, 崔旭等. 白洋淀流域地下水水化学特征及主要离子来源. 环境科学与技术, 2024, **47**(09): 91-100.]
- [53] Tong H, Gao R, Yue C *et al.* Hydrochemical evolution and nitrate sources, migration, and transformation in surface water and groundwater of a typical tributary of the Yellow River. *Journal of Environmental Management*, 2025, **390**: 126218. DOI:10.1016/j.jenvman.2025.126218.
- [54] Zheng W, Wang S, Sprenger M *et al.* Response of soil water movement and groundwater recharge to extreme precipitation in a headwater catchment in the North China Plain. *Journal of Hydrology*, 2019, **576**: 466-477. DOI:10.1016/j.jhydrol.2019.06.071.
- [55] Carey RO, Migliccio KW. Contribution of Wastewater Treatment Plant Effluents to Nutrient Dynamics in Aquatic Systems: A Review. *Environmental Management*, 2009, **44**(2): 205-217. DOI:10.1007/s00267-009-9309-5.
- [56] Bonniere A, Khaska S, Salle C *et al.* Long-term impact of wastewater effluent discharge on groundwater: Identification of contaminant plume by geochemical, isotopic, and organic tracers' approach. *Water Research*, 2024, **257**: 121637. DOI:10.1016/j.watres.2024.121637.
- [57] McDowell RW, Depree C, Stemger R. Likely controls on dissolved reactive phosphorus concentrations in baseflow of an agricultural stream. *Journal of Soils and Sediments*, 2020, **20**(8): 3254-3265. DOI:10.1007/s11368-020-02644-w.
- [58] Ma J, Li Z, Ma B *et al.* Determination of groundwater recharge mechanisms using stable isotopes in small watersheds of the Loess Plateau, China. *Hydrogeology Journal*, 2021, **29**(2): 765-781. DOI:10.1007/s10040-020-02253-4.
- [59] He S, Lu J. Dissolved phosphorus export through baseflow in an intensively cultivated agricultural watershed of eastern China. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, **28**(25): 32866-32878. DOI:10.1007/s11356-021-12802-3.
- [60] Ishida T, Tamura M, Kimbi SB *et al.* Evaluation of Phosphorus Enrichment in Groundwater by Legacy Phosphorus in Orchard Soils with High Phosphorus Adsorption Capacity Using Phosphate Oxygen Isotope Analysis. *Environmental Science & Technology*, 2024, **58**(12): 5372-5382. DOI:10.1021/acs.est.3c07170.
- [61] Sharpley A, Jarvie HP, Buda A *et al.* Phosphorus Legacy: Overcoming the Effects of Past Management Practices to Mitigate Future Water Quality Impairment. *Journal of Environmental Quality*, 2013, **42**(5): 1308-1326. DOI:10.2134/jeq2013.03.0098.
- [62] Jaisi DP, Kukkadapu RK, Stout LM *et al.* Biotic and Abiotic Pathways of Phosphorus Cycling in Minerals and Sediments: Insights from Oxygen Isotope Ratios in Phosphate. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(15): 6254-6261. DOI:10.1021/es200456e.
- [63] Li Y, Neidhardt H, Guo H *et al.* Microbial cycling contributes to the release of dissolved inorganic phosphate into the groundwater of floodplain aquifers. *Communications Earth & Environment*, 2024, **5**: 494. DOI:10.1038/s43247-024-01666-3.

- [64] Elsbury KE, Paytan A, Ostrom NE *et al.* Using Oxygen Isotopes of Phosphate To Trace Phosphorus Sources and Cycling in Lake Erie. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**(9): 3108-3114. DOI:10.1021/es8034126.
- [65] Paytan A, Mclaughlin K. Tracing the Sources and Biogeochemical Cycling of Phosphorus in Aquatic Systems Using Isotopes of Oxygen in Phosphate. BASKARAN M. *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012: 419-436. DOI:10.1007/978-3-642-10637-8_21.