

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第9期

Vol.36 No.9

2015

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

长江三角洲 PM _{2.5} 质量浓度遥感估算与时空分布特征	徐建辉, 江洪 (3119)
宁波市 PM _{2.5} 中碳组分的时空分布特征和二次有机碳估算	杜博涵, 黄晓锋, 何凌燕, 胡敏, 王川, 任宇超, 应红梅, 周军, 汪伟峰, 许丹丹 (3128)
青岛大气中酸碱气体及 PM _{2.5} 中水溶性离子的浓度特征和气粒平衡关系	周佳佳, 石金辉, 李丽平, 姚小红, 高会旺 (3135)
北京雾霾天大气颗粒物中微生物气溶胶的浓度及粒谱特征	胡凌飞, 张柯, 王洪宝, 李娜, 王洁, 杨文慧, 殷喆, 焦周光, 温占波, 李劲松 (3144)
2015 年春节北京市空气质量分析	程念亮, 陈添, 张大伟, 李云婷, 孙峰, 魏强, 刘嘉林, 刘保献, 孙瑞雯 (3150)
上海市大气挥发性有机化学消耗与臭氧生成的关系	王红丽 (3159)
生物滴滤塔净化氯代烃混合废气的研究	陈东之, 缪孝平, 欧阳杜娟, 叶杰旭, 陈建孟 (3168)
一种基于 GOCI 数据的叶绿素 a 浓度三波段估算模型	郭宇龙, 李云梅, 李渊, 吕恒, 刘阁, 王旭东, 张思敏 (3175)
巢湖溶解性有机物时空分布规律及其影响因素	叶琳琳, 吴晓东, 刘波, 闫德智, 张玫琪, 周阳 (3186)
河北洺河溶解性有机物光谱学特性	虞敏达, 张慧, 何小松, 檀文炳, 张媛, 马丽娜, 席北斗, 党秋玲, 高如泰 (3194)
东山岛地下水“三氮”空间分布特征	吴海燕, 傅世锋, 蔡晓琼, 汤坤贤, 曹超, 陈庆辉, 梁修雨 (3203)
重庆典型岩溶区地下河中溶解态正构烷烃、脂肪酸来源、迁移及转化	梁作兵, 孙玉川, 王尊波, 师阳, 江泽利, 张媚, 谢正兰, 廖昱 (3212)
硫酸对乌江中上游段岩溶水化学及 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的影响	黄奇波, 覃小群, 刘朋雨, 张连凯, 苏春田 (3220)
阆中市思依镇水化学特征及其成因分析	张艳, 吴勇, 杨军, 孙厚云 (3230)
东南沿海河流-水库系统藻类生长营养盐限制季节变动	陈聪聪, 饶拉, 黄金良, 白敏冬 (3238)
水体氮磷营养盐水平与氯霉素浓度复合水体对苦草的生理生化影响	胡珍珍, 崔益斌, 李梅, 余静 (3248)
溶藻活性物质对棕囊藻溶藻及其脂肪酸影响的模拟	杨秋婵, 赵玲, 尹平河, 谭烁, 舒万姣, 侯少玲 (3255)
坡岸截留强化处理设施在不同运行条件下对农业面源污染物去除效果	李怀正, 陈珂莉, 危忠, 王卫刚 (3262)
典型材料屋面积尘重金属形态分布与风险评估	李敦柱, 管运涛, 刘安, 李思远 (3269)
南水北调丹江口水库水氯(胺)化消毒副产物产生特性与消毒工艺对比	张民盛, 徐斌, 张天阳, 程拓, 夏圣骥, 楚文海 (3278)
臭氧-混凝交互作用对混凝效果的影响	刘海龙, 郭雪峰, 王敏慧, 焦茹媛, 石健 (3285)
含溴水臭氧化过程阴离子对溴酸盐生成的影响	吴悦, 吴纯德, 刘吕刚, 袁博杰 (3292)
厌氧环境雌黄溶解产物形态的 XAS 研究	王莹, 许丽英, 王少锋, 肖翻, 贾永峰 (3298)
印染及染料行业废水生物处理系统中的 AOX 污染研究	申洋洋, 刘锐, 徐灿灿, 舒小铭, 许江军, 兰亚琼, 陈吕军 (3304)
螺旋霉素制药废水处理过程中耐药菌和抗性基因的转归特征	覃彩霞, 佟娟, 申佩弘, 魏源送 (3311)
两种膜生物反应器处理养猪沼液的比较研究	税勇, 川岸朋树, 宋小燕, 刘锐, 陈吕军 (3319)
农村污水膜生物反应器系统中微生物群落解析	孔晓, 崔丙健, 金德才, 吴尚华, 杨波, 邓晔, 庄国强, 庄绪亮 (3329)
四区一体反应器冬季启动脱氮特性及硝化菌群结构分析	张岩, 孙凤侠, 谢杭冀, 陈敬, 睦稀, 甘志明, 王修平, 史扬 (3339)
从亚硝酸还原厌氧氨氧化转变为硫酸盐型厌氧氨氧化	刘正川, 袁林江, 周国标, 李晶 (3345)
提高有机负荷对好氧颗粒污泥形成与稳定过程的影响	刘小鹏, 王建芳, 钱飞跃, 王琰, 陈重军, 沈耀良 (3352)
常规施肥条件下农田不同途径氮素损失的原位研究: 以长江中下游地区夏玉米季为例	桑蒙蒙, 范会, 姜珊珊, 蒋静艳 (3358)
水氮组合模式对双季稻甲烷和氧化亚氮排放的影响	傅志强, 龙攀, 刘依依, 钟娟, 龙文飞 (3365)
厌氧条件下砂壤水稻土 N ₂ 、N ₂ O、NO、CO ₂ 和 CH ₄ 排放特征	曹娜, 王睿, 廖婷婷, 陈诺, 郑循华, 姚志生, 张海, Klaus Butterbach-Bahl (3373)
黄土丘陵区不同有机碳背景下侵蚀坡面土壤呼吸特征	陈盖, 许明祥, 张亚峰, 王超华, 樊会敏, 王闪闪 (3383)
生物炭添加对半干旱地区土壤温室气体排放的影响	郭艳亮, 王丹丹, 郑纪勇, 赵世伟, 张兴昌 (3393)
宁南山区林地土壤原位矿化过程中碳氮转化耦合特征	倪银霞, 黄懿梅, 牛丹, 赵彤, 闫浩, 蒋跃利 (3401)
石漠化山地植被恢复过程土壤团聚体氮分布及与氮素矿化关系研究	胡宁, 马志敏, 蓝家程, 伍宇春, 陈高起, 傅瓦利, 文志林, 王文净 (3411)
江汉平原农田土壤有机碳分布与变化特点: 以潜江市为例	王玉竹, 肖和艾, 周萍, 童成立, 葛体达, 曾冠军, 吴金水 (3422)
缙云山不同土地利用方式下土壤团聚体中活性有机碳分布特征	李睿, 江长胜, 郝庆菊 (3429)
西北典型工矿型城市街道尘埃重金属污染的环境磁学响应	聂燕, 王新, 王博, 许淑婧, 高福元, 余晔, 夏敦胜, 夏听鸣 (3438)
电镀厂周边环境重金属分布特征及人体健康暴露风险评价	郭鹏然, 雷永乾, 周巧丽, 王畅, 潘佳钊 (3447)
典型电力电容器污染土壤中多氯联苯水平及特性	刘洁, 李晓东, 赵中华, 祁志福, 陈彤, 严建华 (3457)
紫色土对硫丹的吸附与解吸特征	赵炎, 郑国灿, 朱恒, 张进忠, 朱秀英, 胡淑春, 吴娅林 (3464)
紫茉莉对石油污染盐碱土壤微生物群落与石油烃降解的影响	焦海华, 崔丙健, 吴尚华, 白志辉, 黄占斌 (3471)
4 株外生菌根真菌对 Al ³⁺ 吸收与吸附的研究	王明霞, 袁玲, 黄建国, 周志峰 (3479)
长春市郊区蔬菜有机磷农药残留与健康风险评价	于锐, 刘景双, 王其存, 刘强, 王洋 (3486)
北京市北神树生活垃圾填埋场产甲烷菌的群落结构和演替规律	宋立娜, 王磊, 夏孟婧, 苏月, 李振山 (3493)
城市分散式粪便颗粒化有机肥用作叶菜肥的肥力及环境影响	吕文洲, 乔宇祥, 余宁, 史荣华, 王光明 (3501)
V ₂ O ₅ -WO ₃ /TiO ₂ 催化剂与活性炭混合降解气相二噁英	任咏, 纪莎莎, 俞明峰, 李晓东, 严建华 (3508)
基于出行服务的纯电动公交车节能减排效益分析	林晓丹, 田良, 吕彬, 杨建新 (3515)
我国挥发性有机物定义和控制指标的探讨	江梅, 邹兰, 李晓倩, 车飞, 赵国华, 李刚, 张国宁 (3522)
异化铁还原对土壤中重金属形态转化及其有效性影响	司友斌, 王娟 (3533)
《环境科学》征订启事 (3297) 《环境科学》征稿简则 (3303) 信息 (3127, 3202, 3277, 3318)	

硫酸对乌江中上游段岩溶水化学及 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的影响

黄奇波^{1,2,3}, 覃小群^{2,3}, 刘朋雨^{2,3}, 张连凯^{2,3}, 苏春田^{1,2,3}

(1. 中国地质大学环境学院, 武汉 430074; 2. 中国地质科学院岩溶地质研究所, 桂林 541004; 3. 国土资源部/广西岩溶动力学重点实验室, 桂林 541004)

摘要: 对乌江中上游段地表和地下水水化学、溶解无机碳 (DIC) 同位素组成 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$) 进行了测试, 探讨流域水化学特征及主要影响因素, 利用化学计量法对硫酸溶蚀碳酸盐岩的比例及对 HCO_3^- 离子的贡献比例进行了计算. 结果表明: ①乌江上游段地表和地下水优势阳离子均为 Ca^{2+} , 分别占全部阳离子的 50% 以上, 阴离子以 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 为主, 两者占总阴离子的 85% 以上, 水化学类型主要为 HCO_3^- -Ca, 部分为 $\text{HCO}_3^- \cdot \text{SO}_4^{2-}$ -Ca 型, 反映出部分地下水和地表水可能受到人类源的 SO_4^{2-} 影响; ②地下水和地表水的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值介于 -12.98‰ ~ -6.36‰ , 且 $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$ 当量比值介于 1.11 ~ 1.90, H_2SO_4 对流域水化学和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 具有重要影响; ③硫酸溶解碳酸盐岩对地下水 ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) 和 HCO_3^- 的贡献变化分别介于 20.59% ~ 92.87% (平均贡献率为 51.50%) 和 11.47% ~ 86.69% (平均贡献率为 36.90%); 对地表水 ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) 和 HCO_3^- 的贡献变化分别介于 56.14% ~ 94.55% (平均贡献率为 76.89%) 和 39.02% ~ 89.66% (平均贡献率为 64.24%), 显示硫酸显著地影响到流域碳酸盐岩的风化过程. 研究结果对乌江流域水资源的保护和开发利用及岩溶碳循环研究意义重大.

关键词: 岩溶地下水; 地表水; H_2SO_4 ; $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$; 乌江中上游

中图分类号: X142 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)09-3220-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.2015.09.013

Influence of Sulfuric Acid to Karst Hydrochemical and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ in the Upper and Middle Reaches of the Wujiang River

HUANG Qi-bo^{1,2,3}, QIN Xiao-qun^{2,3}, LIU Peng-yu^{2,3}, ZHANG Lian-kai^{2,3}, SU Chun-tian^{1,2,3}

(1. School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China; 2. Institute of Karst Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Guilin 541004, China; 3. Key Laboratory of Karst Dynamics, Ministry of Land and Resources & Guangxi, Guilin 541004, China)

Abstract: Groundwater and surface water from the Upper and Middle Reaches of the Wujiang River were sampled and analyzed for the hydrochemistry and Carbon isotope in DIC. Then hydrochemical characteristics and the main influencing factors were investigated, and the contributions of carbonate dissolution by sulphuric acid to total ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) and HCO_3^- were calculated using the stoichiometry method. The results showed that the advantage cations of groundwater and surface water is Ca^{2+} , which accounted for more than 50%, and the advantage anions is HCO_3^- and SO_4^{2-} , which accounted for more than 85%. The hydrochemical characteristics of most samples were of Ca- HCO_3^- type, and a small part of $\text{HCO}_3^- \cdot \text{SO}_4^{2-}$ -Ca, reflecting a few samples affected by SO_4^{2-} from human source. The $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ of groundwater and surface water, varying from -12.98‰ to -6.36‰ with a changeable molar ratio between ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) and HCO_3^- of 1.11 to 1.90, indicated that sulfuric acid has an important influence on hydrochemistry and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$. The contributions of carbonate dissolution by sulphuric acid to total ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) and HCO_3^- in groundwater ranged from 20.59% to 92.87% (average 51.50%), and from 11.47% to 86.69% (average 36.90%). While the contributions of carbonate dissolution by sulphuric acid to total ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) and HCO_3^- in surface water ranged from 56.14% to 94.55% (with an average of 76.89%), and 39.02% to 89.66% (with an average of 64.24%), respectively, demonstrated that sulphuric acid is an important agent of carbon rock weathering. The results of this study have a great significance for the protection and development and utilization of water resources in the Wujiang River basin and for karst carbon cycle research.

Key words: Karst groundwater; surface water; H_2SO_4 ; $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$; Upper and Middle Reaches of Wujiang River

全球岩溶分布面积 $2\,200 \times 10^4 \text{ km}^2$, 占全球陆地面积的 15%, 全球 25% 人口的饮用水源为岩溶水^[1], 中国出露和埋藏的碳酸盐岩面积多达 340 万 km^2 ^[2]. 然而, 由于岩溶区特殊的二元结构, 岩溶地下水极易遭受污染^[3,4]. 岩溶水化学受流域岩性、大气沉降、气候以及人类活动等因素控制^[5~11]. 近 20 年来, 伴随着工业和农业的快速发展, 岩溶水质

不断恶化, 引起越来越多的关注. 如张军以等^[12] 在分析西南岩溶山区地下水资源开发利用状况的基础

收稿日期: 2015-03-31; 修订日期: 2015-04-25

基金项目: 中国地质调查项目 (12120113005200); 国家自然科学基金项目 (41302211)

作者简介: 黄奇波 (1982 ~), 男, 博士研究生, 助理研究员, 主要研究方向为岩溶水文地质、岩溶环境与全球变化, E-mail: qbohuang0108@163.com

上,对西南岩溶地区地下水污染现状及特点进行了调查,并提出了防治与调控对策。鄢贵权等^[13]采用集中和分布式两种参数模型对贵州3个典型岩溶区岩溶地下水污染进行了评价;韩贵琳等^[14]通过化学计量和化学通量法估算了的乌江流域风化速率,并探讨了人为活动对河流水质的影响;同时,很多学者发现不仅碳酸参与了碳酸盐岩的溶蚀,人类活动带来的硝酸和硫酸也对碳酸盐岩产生溶蚀,并改变区域碳循环^[15~19]。

乌江水系是受人为活动影响较强的地区之一,大气酸沉降比较严重^[20],前期对乌江水化学来源与影响因素方面的研究取得了丰富的数据和大量的成果^[15,21],对河水中主要离子含量特征及未来变化趋势的分析预测也有相关报道^[10]。但对区域性地下水化学特征及硫酸参与溶蚀作用的定量研究较为薄弱。本研究试图利用乌江中上游段河水及地下水水化学组成数据,探讨流域水化学特征及主要影响因素,运用碳稳定同位素技术探讨硫酸对流域水化学的影响,并利用化学计量方法计算硫酸溶蚀碳酸盐岩的比例及对 HCO_3^- 离子的贡献比例。这对乌江流域水资源的保护和开发利用及岩溶碳循环研究具有重要意义。

1 研究区概况

乌江发源于云贵高原的乌蒙山脉,流经滇、黔、渝、鄂四省市,是长江上游碳酸盐岩分布面积最大的二级支流,也是贵州省境内第一大河;干流全长1 037 km,贵州省境内874.2 km;流域总面积为86 552.59 km²,其中贵州境内的面积约占乌江流域

总面积(11万 km²)的72.2%,碳酸盐岩分布面积6.9万 km²,约占流域面积的80%^[15]。乌江流量丰沛,年径流量534亿 m³,相当于贵州河流年径流量(1 140亿 m³)的46.84%,占贵州省境内长江流域各河年径流总量(668亿 m³)的79.94%^[22]。流域内年平均气温为13~18℃。年降雨量一般在900~1 400 mm范围,多集中在5~10月,占全年水量的80%,11月至次年4月为枯水期,降水多为间歇小雨,其中12月和1月为最枯^[23]。

乌江干流在化屋以上的三岔河段为上游,在化屋纳入六冲河后,至思南为中游;思南至涪陵为下游^[23]。流域内地势从上游到下游逐级下降,平均海拔:上游的高原山地1 400~2 000 m,中游的丘原盆地800~1 400 m,下游的山地丘陵峡谷降至800 m以下。流域多为山地,地层较薄,水土易流失,生态环境脆弱;重要矿产资源有煤矿、铝土矿、金矿、磷矿等^[24]。由于长期以来人们对乌江流域的开发都是处于盲目开采、利用状态,造成流域大面积污染^[25]。据统计,乌江流域2002年工业废水排放总量为12 194.58万 t,乌江上游的六盘水市和毕节地区工业废水排放量3 373.63万 t;中游的贵阳市和遵义市、安顺市、黔南州、毕节地区部分县废水排放量8 417.60万 t;下游的遵义市和铜仁地区部分县废水排放量403.35万 t。2002年生活污水排放总量为22 575.37万 t,上游地区废水排放量3 938.91万 t,中游地区排放量17 100.26万 t,下游地区排放量1 536.20万 t^[26]。

本研究选取乌江流域中上游段的六冲河、三岔河、猫跳河、清水河这4个三级流域为研究对象

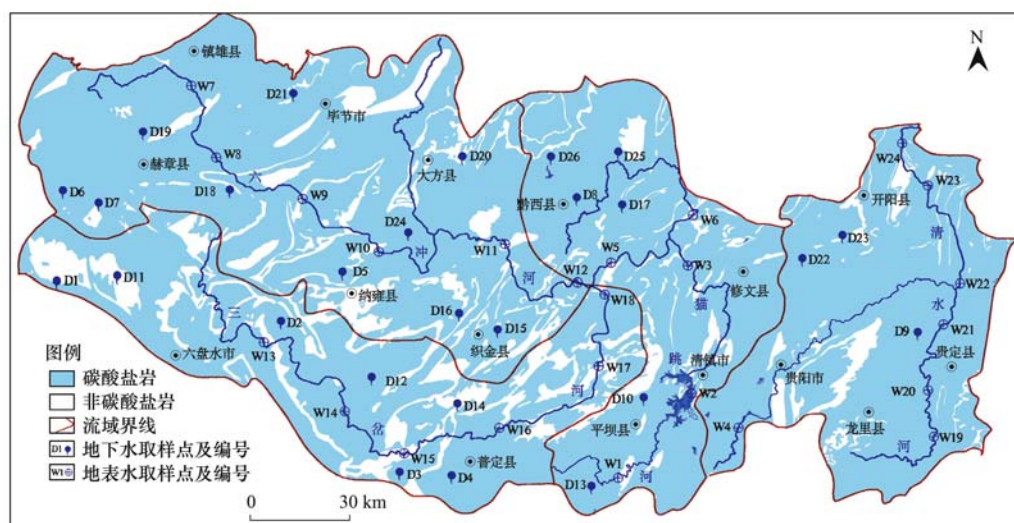


图1 研究区水文地质及取样点分布位置示意

Fig. 1 Hydrogeology map and sampling position of study area

(图 1), 总面积 27 858 km², 碳酸盐岩面积为 23 089 km², 占流域面积的 80.1% (表 1), 主要为二叠系、三叠系碳酸盐岩地层, 流域碳酸盐岩比例: 清水河 > 猫跳河 > 六冲河 > 三岔河. 非碳酸盐岩岩层主要为三叠系下统和二叠系上统, 其中二叠系上统的长兴组和龙潭组为含煤岩层, 广泛分布于上游的六冲河、三岔河流域内, 同时这两个流域也是我国的主要产煤区之一, 且出产的多为含硫量超过 1% 的高硫煤^[16]. 另外, 这一地区也分布着大量的硫化物矿床^[15].

表 1 乌江上游段碳酸盐岩面积统计表

Table 1 Statistical table of distribution area of the carbonate rocks in the upper and middle reaches of the Wujiang River

编号	名称	流域面积 /km ²	碳酸盐岩 面积/km ²	碳酸盐岩 比例/%
1	六冲河	10 871	9 040	83.2
2	三岔河	7 027	5 147	73.3
3	猫跳河	3 578	3 108	86.9
4	清水河	6 382	5 794	90.8
总计		27 858	23 089	80.1

2 样品采集与分析测试

本研究于 2013 年 10 月中旬对乌江中上游段地表河水及地下水进行了取样, 取得水样 50 个, 其中地表水 24 个, 地下水 26 个, 样点分布位置见图 1.

主要采用仪器现场测试、现场滴定和样品室内测试相结合的研究方法. 野外现场利用德国 WTW 公司生产 pH/Cond340i 测试仪测试各水点的水温、pH 值和电导率, 分辨率分别为 0.1℃、0.1 pH 单位和 1 μS·cm⁻¹; 使用德国 Aquamerck 公司生产的碱度计和硬度计测定河水的 HCO₃⁻ 和 Ca²⁺ 质量浓度, 分辨率分别为 6 mg·L⁻¹ 和 1 mg·L⁻¹. 河水样品在现场进行过滤 (<0.22 μm Millipore 滤膜) 后再装入 100 mL 聚乙烯瓶中. 用于阳离子 (Ca²⁺、Mg²⁺、K⁺ 和 Na⁺) 测定的样品立即加入超纯盐酸酸化至 pH < 2, 密封于暗箱中保存; 用于测定阴离子的样品直接密封于暗箱中保存. 用于 δ¹³C_{DIC} 测试的水样加入 0.1% 的饱和 HgCl₂ 毒化抑制微生物活动, 不留气泡, 用封口胶 (Parafilm 膜) 密封后盖紧, 保存于 4℃ 待检测.

样品带回实验室后, 用原子吸收光谱法 (atomic absorption spectroscopy, AAS) 测定阳离子 (Mg²⁺、K⁺ 和 Na⁺) 含量. 阴离子含量 (SO₄²⁻、Cl⁻ 和 NO₃⁻) 用高效液相色谱 (HPLC) 仪测定. 阴阳离子电荷平衡之差 < 5%. 使用美国 Thermo Finnigan 公司生产

的连续流 GasBench-MAT253 稳定同位素质谱计对无机碳同位素进行分析, 按照文献[27]的方法测定 δ¹³C_{DIC}. 具体步骤如下: 将 GasBench 样品盘升温至 26.5℃ (或室温附近), 需保证室内温度恒定, GC OVEN 升温至 60℃ 左右, 严格控制室内温度与样品台平衡温度 (两者温差 ≤ 2℃, 越小越好); 将试管放入 GasBench 样品盘中加入纯度为 100% 磷酸, 盖好样品瓶盖并吹高纯氦气; 用注射器往样品瓶中加入 500 μL 样品, 反应平衡 18 h 后开始测定; 仪器分析精度 < 0.1‰, 外部精度 < 0.2‰. 采用标准为岩溶地质研究所工作标准 KD 和 GR 级 NaHCO₃ 进行质量监控; δ¹³C_{DIC} 结果相对于 VPDB 表示. 测试结果见表 2, 其中 NICB = (TZ⁺ - TZ⁻) × 100 / (TZ⁺ + TZ⁻).

3 结果与分析

主要离子浓度数据见表 2. 地下水的 pH 值变化范围 7.27 ~ 8.77, 平均 7.83, 地表水的 pH 值变化范围 7.49 ~ 9.33, 平均 8.50, 大多数样品的 pH 值高于 7.5, 这反映了流域石灰岩和白云岩溶解的影响^[28]. 大部分地下水和地表水的饱和指数均大于 0, 相对于方解石均为过饱和的, 表明地下水和地表水经过了较长时间的径流过程, 水-岩-气相互作用进行比较充分而达到饱和状态.

地下水总阳离子浓度 (TZ⁺ = Na⁺ + K⁺ + 2Mg²⁺ + 2Ca²⁺) 变化范围为 2.88 ~ 8.18 meq·L⁻¹, 平均为 4.85 meq·L⁻¹; 阴离子当量浓度 (TZ⁻ = HCO₃⁻ + Cl⁻ + 2SO₄²⁻) 变化范围为 3.01 ~ 8.02 meq·L⁻¹, 平均为 4.88 meq·L⁻¹. 阴阳离子当量均值低于贵阳地区 (7.40 meq·L⁻¹)^[8] 和遵义地区 (7.01 meq·L⁻¹) 平均总阳离子浓度^[29], 但高于广西地区 (4.05 meq·L⁻¹) 平均总离子浓度^[30], 显示了不同地理环境对岩溶水化学特征的控制作用. 地表水的总阳离子浓度变化范围为 3.99 ~ 6.19 meq·L⁻¹, 平均为 4.85 meq·L⁻¹; 阴离子当量浓度变化范围为 3.82 ~ 5.89 meq·L⁻¹, 平均为 4.71 meq·L⁻¹. 河流的阴阳离子浓度与世界 61 条大河 (TZ⁺ = 0.3 ~ 10 meq·L⁻¹) 数据^[31] 相吻合, 但平均值远高于世界河水平均值 (TZ⁺ = 1.25 meq·L⁻¹)^[31], 这与流域碳酸盐岩地层的比例较高有关.

地下水和地表水阴离子均以 HCO₃⁻ 为主, 其含量分别占阴离子总量的 63.63% ~ 91.62% 和 62.08% ~ 82.12%, 其次为 SO₄²⁻, 分别占阴离子总量分别为 3.35% ~ 30.17% 和 13.72% ~ 28.09%,

两者占总阴离子的 85% 以上; 优势阳离子均为 Ca^{2+} , 在地下水和地表水中分别占全部阳离子的 50.15% ~ 86.93% 和 53.28% ~ 77.98%。大部分地下水和地表水的化学类型为 $\text{HCO}_3\text{-Ca}$, 少部分为 $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca}$ 型。从水化学组成上看, 地下水和地表水化学组成除反映了碳酸盐岩化学风化的控制作用外, 同时也反映出部分地下水和地表水可能受到人类源的 SO_4^{2-} 影响。

地下水和地表水 K^+ 、 Na^+ 和 Cl^- 离子浓度范围分别为 0.01 ~ 0.153、0.02 ~ 0.866 和 0.043 ~ 0.581 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均值分别为 0.049、0.309 和 0.160 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。地下水 NO_3^- 浓度介于 0.049 ~ 0.434 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间, 平均值为 0.200 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; SO_4^{2-} 的浓度介于 0.101 ~ 1.393 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间, 平均值为 0.602 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。地表水 NO_3^- 浓度介于 0 ~ 0.312 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间, 平均值为 0.182 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; SO_4^{2-} 的浓度介于 0.462 ~ 1.038 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间, 平均值为 0.816 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。地下水的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值范围为 -12.98‰

~ -9.09‰, 平均为 -11.12‰; 地表水的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值范围为 -12.54‰ ~ -6.36‰, 平均为 -9.69‰。

4 讨论

4.1 水化学影响因素

研究区地下水和地表水 K^+ 、 Na^+ 和 Cl^- 离子浓度是贵阳地区大气降水的 7 ~ 20 倍^[32], 且 K^+ 、 Na^+ 与 Cl^- 存在较好的相关性 (图 2), 说明这些离子除来源于大气降水外, 还有其它近似相同的来源。由于人类活动 (如工业和家庭使用的 NaCl 和农用钾肥) 的大量输入, 贵阳地区污水具有较高的 Cl^- 、 K^+ 、 Na^+ 浓度, 污水渗入到含水层中导致了贵阳地表水和地下水中 Na^+ 、 K^+ 和 Cl^- 浓度大幅度增加^[8]。研究区内有贵阳市、毕节市、纳雍县、大方县、织金县等大中型城市, 生产生活污水排放量大, 已对岩溶水资源造成重要影响^[14]。与地下水相比, 具有较高浓度的 Cl^- 、 K^+ 、 Na^+ 的地表水样品更多, 说明地表水受到人为活动的影响更为明显。

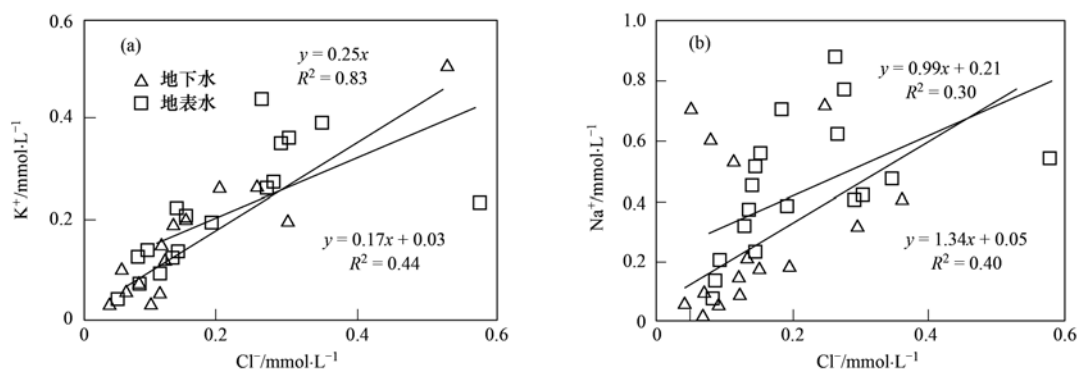


图 2 地下水和地表水中 Cl^- 与 K^+ 的关系和与 Na^+ 的关系

Fig. 2 Variation of Cl^- vs. K^+ and vs. Na^+ in groundwater and surface water

据肖化云等^[20]在贵阳地区的观测结果表明, 贵阳市大气降雨的 SO_4^{2-} 浓度一般为 0.010 ~ 0.267 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, NO_3^- 浓度一般为 0 ~ 0.013 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 研究区大部分地下水和地表水中这两种离子浓度明显高于大气降水值 (表 2), 表明这两种离子主要来源为人为活动输入。但 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Ca}^{2+}$ 与 $\text{NO}_3^-/\text{Ca}^{2+}$ 并不具相关关系 (图 3), 显示两者来源途径并不一致。 NO_3^- 主要来源于农业活动, 如农肥、大气输入、“三废”、人畜的排泄物和大面积的生物燃烧, 还可能经有机氮和 NH_4^+ 离子的硝化作用转化而来^[33~35]。 SO_4^{2-} 除部分来源于大气沉降 (如酸雨) 外, 主要源于工矿业废水输入和含煤地层中硫化物的氧化^[15]。从图 3 可以看出, 地表水具有较高的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Ca}^{2+}$, 显示

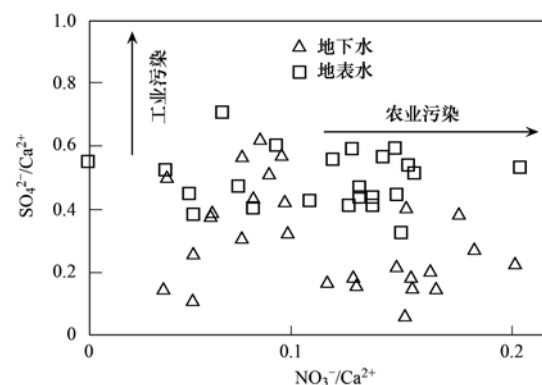


图 3 $\text{NO}_3^-/\text{Ca}^{2+}$ 与 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Ca}^{2+}$ 的关系

Fig. 3 Variation of $\text{NO}_3^-/\text{Ca}^{2+}$ vs. $\text{SO}_4^{2-}/\text{Ca}^{2+}$ in groundwater and surface water

表 2 河水中主要离子的化学组成

Table 2 Major ion concentrations in the upper and middle reaches of the Wujiang River

类型	编号	水温 /℃	pH	K ⁺ /mmol·L ⁻¹	Na ⁺ /mmol·L ⁻¹	Ca ²⁺ /mmol·L ⁻¹	Mg ²⁺ /mmol·L ⁻¹	Cl ⁻ /mmol·L ⁻¹	SO ₄ ²⁻ /mmol·L ⁻¹	HCO ₃ ⁻ /mmol·L ⁻¹
地下水	D1	15.4	7.77	0.014	0.050	1.347	0.245	0.053	0.191	2.764
	D2	16.0	7.85	0.080	0.716	1.658	0.341	0.252	0.833	2.851
	D3	17.1	7.56	0.030	0.587	1.935	0.276	0.084	1.008	2.937
	D4	18.5	7.50	0.057	0.396	2.078	1.089	0.359	1.166	3.974
	D5	16.7	7.67	0.064	0.184	1.894	0.410	0.148	0.445	3.628
	D6	13.5	7.71	0.016	0.027	1.420	0.408	0.057	0.299	2.764
	D7	14.0	7.48	0.019	0.072	1.816	0.228	0.068	0.606	2.678
	D8	17.2	7.37	0.153	0.813	2.503	1.103	0.531	0.957	5.140
	D9	14.6	8.76	0.014	0.020	1.319	0.174	0.051	0.101	2.678
	D10	16.8	7.83	0.010	0.047	1.541	1.307	0.097	0.239	5.010
	D11	13.3	7.89	0.011	0.031	1.222	0.197	0.049	0.206	2.419
	D12	18.1	7.27	0.060	0.326	1.697	1.301	0.293	0.447	5.010
	D13	16.9	7.83	0.043	0.097	2.660	0.267	0.118	1.031	3.801
	D14	17.3	8.21	0.044	0.157	2.418	0.383	0.125	1.024	3.715
	D15	15.0	8.16	0.014	0.028	1.385	0.350	0.046	0.435	2.592
	D16	14.7	8.27	0.019	0.696	1.373	0.213	0.052	0.874	2.030
	D17	16.8	7.74	0.019	0.186	1.522	0.216	0.109	0.397	2.678
	D18	14.9	8.33	0.015	0.033	1.383	0.238	0.068	0.256	2.678
	D19	15.4	7.73	0.015	0.083	1.277	0.198	0.062	0.212	2.332
	D20	14.9	7.36	0.038	0.516	2.428	0.314	0.115	1.393	2.937
	D21	14.3	8.07	0.025	0.063	1.728	0.276	0.085	0.377	3.196
	D22	16.5	7.41	0.053	0.203	2.823	0.647	0.150	1.279	4.103
	D23	16.0	8.77	0.030	0.045	1.615	0.512	0.063	0.279	3.542
	D24	16.8	8.07	0.081	0.171	2.808	1.045	0.197	1.128	4.751
	D25	16.4	7.45	0.011	0.035	1.623	0.198	0.043	0.169	3.196
	D26	16.0	7.41	0.034	0.054	1.811	0.553	0.079	0.294	3.628
地表水	W1	15.4	8.70	0.069	0.528	1.879	0.915	0.581	0.808	3.455
	W2	19.5	8.85	0.072	0.381	1.376	0.680	0.193	0.969	2.203
	W3	19.5	8.14	0.131	0.615	1.723	0.765	0.263	1.038	3.024
	W4	17.9	8.77	0.040	0.193	1.922	0.713	0.095	0.811	3.283
	W5	19.7	8.06	0.066	0.355	1.785	0.411	0.136	0.914	2.376
	W6	20.1	8.30	0.047	0.348	1.783	0.425	0.134	0.921	2.332
	W7	16.0	8.14	0.023	0.135	1.619	0.299	0.090	0.537	2.419
	W8	16.9	8.37	0.033	0.320	1.774	0.426	0.128	0.845	2.592
	W9	17.6	8.47	0.030	0.251	1.729	0.409	0.114	0.749	2.894
	W10	17.4	8.24	0.030	0.240	1.742	0.399	0.112	0.723	2.592
	W11	20.9	8.32	0.042	0.274	1.550	0.425	0.142	0.817	2.160
	W12	20.3	8.32	0.048	0.417	1.723	0.407	0.137	0.964	2.246
	W13	17.3	8.50	0.081	0.755	1.702	0.374	0.276	0.886	2.808
	W14	18.6	8.95	0.075	0.866	1.769	0.385	0.266	0.970	3.024
	W15	17.3	8.33	0.057	0.694	1.686	0.356	0.186	0.938	2.505
	W16	19.9	8.17	0.053	0.556	1.634	0.372	0.154	0.957	2.246
	W17	21.5	7.49	0.054	0.519	1.734	0.385	0.148	1.034	2.289
	W18	20.0	8.25	0.052	0.434	1.702	0.385	0.143	0.956	2.246
	W19	16.1	8.77	0.035	0.072	1.301	0.975	0.080	0.584	3.196
	W20	18.5	9.33	0.034	0.077	1.200	0.763	0.081	0.462	2.764
	W21	19.9	8.69	0.062	0.229	1.343	0.640	0.145	0.549	2.808
	W22	19.7	8.55	0.117	0.470	1.617	0.700	0.351	0.730	2.937
	W23	19.9	9.18	0.109	0.413	1.605	0.805	0.310	0.724	3.110
	W24	20.5	9.11	0.105	0.399	1.564	0.793	0.292	0.708	3.391

续表 2

类型	编号	NO_3^- / $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ /‰	SIC	$p\text{CO}_2$ /Pa	ZT ⁺	ZT ⁻	NICB	碳酸溶解碳酸 盐岩产生的 ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) 的比/%	碳酸溶解碳酸 盐岩产生的 HCO_3^- 的比 /%
地下水	D1	0.049	-11.65	0.16	2 483.13	3.25	3.25	-0.03	91.83	95.74
	D2	0.059	-12.98	0.30	2 103.78	4.79	4.83	-0.36	54.24	70.33
	D3	0.163	-11.90	0.10	4 295.36	5.04	5.20	-1.56	42.51	59.66
	D4	0.193	-9.48	0.19	6 668.07	6.79	6.86	-0.52	31.71	48.15
	D5	0.379	-11.55	0.31	4 092.61	4.86	5.05	-1.93	68.48	81.29
	D6	0.225	-11.58	0.08	2 773.32	3.70	3.64	0.73	64.79	78.64
	D7	0.171	-11.18	-0.06	4 570.88	4.18	4.13	0.60	41.42	58.58
	D8	0.434	-11.74	0.23	11 402.50	8.18	8.02	0.98	48.73	65.53
	D9	0.194	-11.47	1.07	224.91	3.02	3.13	-1.73	99.46	99.73
	D10	0.244	-9.79	0.50	3 854.78	5.75	5.83	-0.65	85.71	92.30
	D11	0.135	-11.11	0.15	1 610.65	2.88	3.02	-2.33	90.74	95.14
	D12	0.305	-11.16	0.00	14 321.88	6.38	6.50	-0.95	75.97	86.35
	D13	0.158	-10.35	0.60	2 924.15	5.99	6.14	-1.20	36.89	53.90
	D14	0.223	-12.00	0.92	1 172.20	5.80	6.11	-2.56	40.09	57.23
	D15	0.100	-11.05	0.50	924.70	3.51	3.61	-1.35	63.44	77.63
	D16	0.111	-10.54	0.48	555.90	3.89	3.94	-0.70	41.37	58.53
	D17	0.075	-10.51	0.17	2 606.15	3.68	3.66	0.32	68.64	81.41
	D18	0.171	-11.41	0.69	639.73	3.29	3.43	-2.08	82.09	90.16
	D19	0.192	-12.05	0.03	2 306.75	3.05	3.01	0.58	76.13	86.45
	D20	0.172	-9.09	-0.06	6 591.74	6.04	6.01	0.23	13.33	23.52
	D21	0.246	-11.48	0.58	1 389.95	4.10	4.28	-2.22	72.40	83.99
	D22	0.220	-9.27	0.22	8 260.38	7.19	7.03	1.15	23.62	38.22
	D23	0.202	-12.05	1.27	285.76	4.33	4.37	-0.43	79.20	88.39
	D24	0.414	-11.70	0.91	2 023.02	7.96	7.62	2.16	28.34	44.17
	D25	0.080	-11.15	-0.01	6039.48	3.69	3.66	0.41	91.31	95.46
	D26	0.289	-10.97	0.03	7 430.19	4.73	4.51	2.40	63.89	77.97
地表水	W1	0.238	-7.63	1.21	322.11	6.19	5.89	2.45	30.67	46.94
	W2	0.085	-7.55	1.09	149.28	4.56	4.42	1.61	15.59	26.98
	W3	0.150	-9.8	0.65	1 161.45	5.72	5.51	1.87	29.31	45.33
	W4	0.195	-8.68	1.30	263.63	5.50	5.20	2.87	32.13	48.63
	W5	0.265	-9.28	0.51	1 116.86	4.81	4.60	2.23	16.12	27.76
	W6	0.282	-9.00	0.74	620.87	4.81	4.59	2.34	13.36	23.58
	W7	0.238	-12.45	0.53	909.91	3.99	3.82	2.22	36.78	53.78
	W8	0.128	-11.9	0.80	563.64	4.75	4.54	2.32	26.44	41.82
	W9	0.216	-10.81	0.94	497.74	4.56	4.72	-1.78	45.58	62.62
	W10	0.213	-10.95	0.69	776.25	4.55	4.36	2.12	30.18	46.37
	W11	0.312	-6.36	0.68	557.19	4.27	4.25	0.21	18.32	30.97
	W12	0.253	-8.88	0.73	572.80	4.72	4.56	1.73	13.44	23.70
	W13	0.063	-12.54	0.94	447.71	4.99	4.92	0.71	45.80	62.82
	W14	0.000	-12.07	1.39	154.88	5.25	5.23	0.18	50.95	67.50
	W15	0.195	-11.16	0.73	603.95	4.84	4.76	0.77	32.38	48.92
	W16	0.206	-8.95	0.56	818.46	4.62	4.52	1.09	21.04	34.76
	W17	0.216	-9.16	-0.06	4 168.69	4.81	4.72	0.94	16.26	27.97
	W18	0.239	-9.42	0.65	676.08	4.66	4.54	1.29	16.01	27.60
	W19	0.061	-8.93	1.12	257.04	4.66	4.50	1.67	50.39	67.02
	W20	0.059	—	1.49	49.66	4.04	3.83	2.66	52.49	68.85
	W21	0.103	-9.72	1.06	289.07	4.26	4.15	1.22	53.22	69.47
	W22	0.235	-9.31	1.02	421.70	5.22	4.98	2.35	35.50	52.40
	W23	0.207	-9.15	1.54	83.95	5.34	5.08	2.57	37.61	54.66
	W24	0.207	-9.28	1.52	112.72	5.22	5.31	-0.83	53.64	69.83

出更多的受工矿活动的作用,但部分地表水的 $\text{NO}_3^-/\text{Ca}^{2+}$ 值亦较高,表明受到农业化肥的使用和城市生活污水的排放的影响;大部分地下水具有较低的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Ca}^{2+}$ 值和较高的 $\text{NO}_3^-/\text{Ca}^{2+}$ 值,显示出更多的受农业活动输入影响,同时,部分地下水具有较高的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Ca}^{2+}$ 值和较低的 $\text{NO}_3^-/\text{Ca}^{2+}$ 值,表明受到工业活动的影响;总体上,地下水的 NO_3^- 浓度高于地表水(表2). 郎赞超等^[36]认为造成该结果的原因还可能是地表水向下渗透将土壤中的 NO_3^- 离子带入地下水,同时,当地下环境不存在反硝化条件时,地下水中的 NO_3^- 离子可以逐步累积或存在较长时间^[37].

4.2 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 来源

地表水和地下水的 pH 介于 7.27 ~ 9.33 之间,因此 HCO_3^- 是 DIC 的主体组成部分^[14]. 研究区地下水的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值与南盘江地下水基本一致^[38],与桂林地区的地下水相比明显偏重^[39],表明不同过程控制地下水的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值. 岩溶水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 主要受土壤有机质的氧化或土壤 CO_2 、碳酸盐岩的溶解和水-气界面 CO_2 的交换^[5]等几个过程的控制. 地下水 CO_2 分压($p\text{CO}_2$)的变化范围为 224.91 ~ 14 321.88 Pa,地表水 CO_2 分压($p\text{CO}_2$)的变化范围为 49.66 ~ 4 168.69 Pa(表2),两者均高于大气 CO_2 分压(32 Pa),说明地下水和地表水更可能是与 $p\text{CO}_2$ 较高的土壤平衡的,而不是与大气平衡的. 由此,流域地下水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 主要受土壤 CO_2 与碳酸盐岩溶解的控制.

流域土壤碳库的 $\delta^{13}\text{C}$ 受 C_3 植被条件控制,相应的植物呼吸和有机质分解产生的土壤 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 为 -23‰ ^[40],而海相碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 为 0‰ ^[41,42]. 开放岩溶系统中,岩溶作用不断得到外部 CO_2 的供给,地下水中 $\delta^{13}\text{C}$ 值主要取决于环境中 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值,土壤 CO_2 与地下水 DIC 之间 $\delta^{13}\text{C}$ 的分馏为 $+9\text{‰}$ 左右^[43],因此,土壤 CO_2 溶解碳酸盐岩形成的地下水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值为 -14‰ 左右;在封闭系统条件下,岩溶作用中土壤供给 CO_2 的不断减少,最终地下水 DIC 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值组成来自于土壤和碳酸盐岩的溶解平衡^[44],约为 -11.5‰ . 而人为活动来源的其它酸(有机酸、硝酸、硫酸)溶解酸盐岩时产生的 DIC 其 $\delta^{13}\text{C}$ 与碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 值相同,为 0‰ ^[5,45]. 研究区地下水和地表水的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值与 -11.5‰ 相比明显偏重,表明地下水中 DIC 并非全来源于碳酸溶蚀作用. 硫酸(酸雨)对碳酸盐岩的溶解会导致地下水 $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/\text{HCO}_3^-$ 和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值的同步升高^[5],图4中地下水和地表水中 $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/\text{HCO}_3^-$ 与

$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值之间表现出较好的正相关性印证了这一点;同时,由于地表水受工矿活动产生硫酸的影响强,造成其 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值也明显高于地下水.

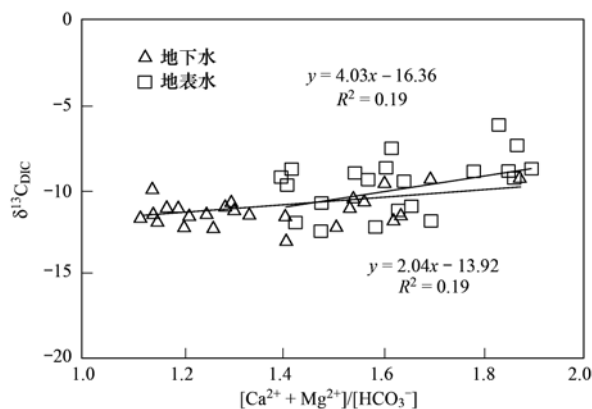


图4 地下水和地表水中 $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/\text{HCO}_3^-$ 与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的关系

Fig. 4 Plot of $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ vs. $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/\text{HCO}_3^-$ in groundwater and surface water

4.3 硫酸作用及溶蚀比例计算

4.3.1 硫酸作用

根据碳酸风化解碳酸盐岩的方程: $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Mg}_x\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = (1-x)\text{Ca}^{2+} + x\text{Mg}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$, 仅有 CO_2 参与岩溶作用时, $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$ 的当量比值为 1, $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HCO}_3^-]$ 的当量比为 0, 实测地下水的 $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$ 当量比值为 1.11 ~ 1.90, 表明仅凭碳酸风化解碳酸盐岩不足以平衡 $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$, 大部分样品 $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}]$ 的当量比值都近似为 1, 表明硫酸参与了流域碳酸盐岩的风化. 当硫酸风化解碳酸盐岩时, 根据溶蚀方程: $2\text{Ca}_{(1-x)}\text{Mg}_x\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2(1-x)\text{Ca}^{2+} + 2x\text{Mg}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{HCO}_3^-$, $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/\text{HCO}_3^-$ 的当量比为 2, $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HCO}_3^-]$ 的当量比为 1. 从图5可以看出地下水和地表水均分布于碳酸和硫酸风化解碳酸盐岩两个端元组成之间, 并远离石膏溶解线, 显示出硫酸风化解碳酸盐岩对乌江河水化学组成的显著影响.

硫酸参与碳酸盐岩风化, 使整体水中 SO_4^{2-} 与 HCO_3^- 之间的比值发生变化^[8], 造成这两者之间不存在任何相关关系[图6(a)]. 但硫酸参与碳酸盐岩溶解时会使水中 Ca^{2+} 增加^[19], 从地下水和地表水中 SO_4^{2-} 与 Ca^{2+} 的相关关系可以看出[图6(b)], 两者在地下水和地表水中均具有明显的正相关关系, 证实硫酸参与的溶蚀对地表和地下水中溶质的贡献较大.

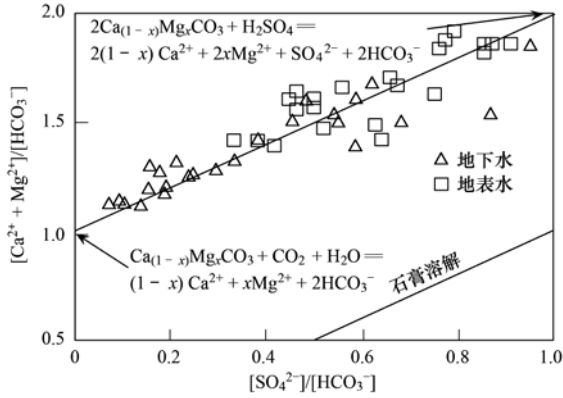


图5 地下水和地表水 $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$ 与 $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HCO}_3^-]$ 的当量比值关系

Fig. 5 Equivalent ratios of $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$ vs. $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HCO}_3^-]$ in groundwater and surface water

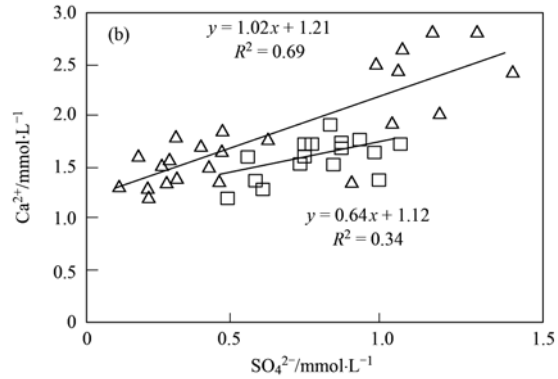
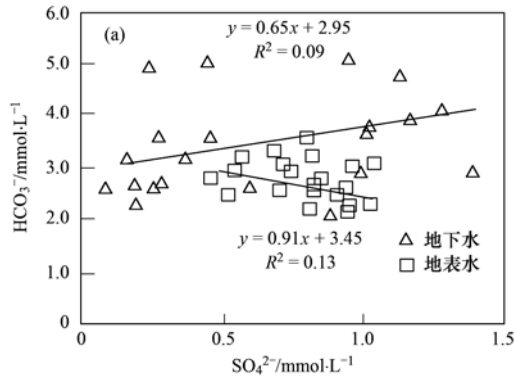


图6 地下水和地表水中 SO_4^{2-} 与 HCO_3^- 的关系和与 Ca^{2+} 的关系

Fig. 6 Variations of SO_4^{2-} vs. HCO_3^- and vs. Ca^{2+} in groundwater and surface water

$$[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}] = k_1 + 2k_2 \quad (3)$$

$$[\text{HCO}_3^-] = 2(k_1 + k_2) \quad (4)$$

所以根据实测的 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度(表1)及大气降水 $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ 平均浓度,由式(2)~(4)可以计算出碳酸和硫酸溶蚀碳酸盐岩的量 k_1 、 k_2 ($k_1 = [\text{HCO}_3^-] - [\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]$, $k_2 = [\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}] - 1/2[\text{HCO}_3^-]$). 利用 k_1 、 k_2 值可以计算各碳酸溶解碳酸盐岩对 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ 的贡献比例 $[k_1/(k_1 + 2k_2)]$ 及对 HCO_3^- 的贡献比例 $([\text{HCO}_3^- \text{H}_2\text{CO}_3]/[\text{HCO}_3^-])$; 硫酸溶蚀碳酸盐岩对 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ 的贡献比例 $[2k_2/(k_1 + 2k_2)]$ 及对 HCO_3^- 的贡献比例 $([\text{HCO}_3^- \text{H}_2\text{SO}_4]/[\text{HCO}_3^-])$:

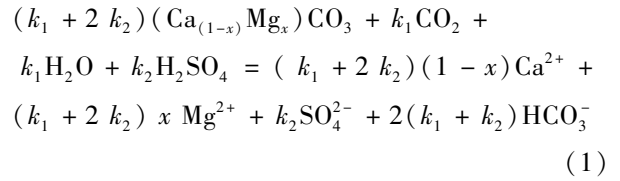
$$k_1/(k_1 + 2k_2) = ([\text{HCO}_3^-] - [\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}])/[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}] \quad (5)$$

$$2k_2/(k_1 + 2k_2) = 1 - k_1/(k_1 + 2k_2) \quad (6)$$

$$[\text{HCO}_3^- \text{H}_2\text{CO}_3]/[\text{HCO}_3^-] = 2k_1/[\text{HCO}_3^-]$$

4.3.2 溶蚀比例

假设 k_1 (mol) 碳酸、 k_2 (mol) 硫酸共同参与了碳酸盐岩的溶蚀作用,那么溶蚀方程可写为:



乌江上游大气降水 $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ 年均浓度为 $0.15 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 基本不含 HCO_3^- [26], 人为活动对 $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ 的影响较小 [11], 那么岩溶作用形成的 $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ 浓度、 HCO_3^- 浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 有以下关系:

$$[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}] = [\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]_{\text{实测}} - [\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]_{\text{大气}} \quad (2)$$

$$= 2([\text{HCO}_3^-] - [\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}])/[\text{HCO}_3^-] \quad (7)$$

$$[\text{HCO}_3^- \text{H}_2\text{SO}_4]/[\text{HCO}_3^-] = 1 - [\text{HCO}_3^- \text{H}_2\text{CO}_3]/[\text{HCO}_3^-] \quad (8)$$

计算结果列于表2, 可以看到碳酸溶解碳酸盐岩对地下水中 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ 和 HCO_3^- 的贡献变化介于 13.33% ~ 99.46% 和 23.52% ~ 99.73% 之间, 平均贡献率为 60.63% 和 72.63%, 而硫酸溶解碳酸盐岩对地下水中 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ 和 HCO_3^- 的贡献变化介于 0.54% ~ 86.67% 和 0.27% ~ 76.48% 之间, 平均贡献率为 39.37% 和 27.37%; 碳酸溶解碳酸盐岩对地表水中 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ 和 HCO_3^- 的贡献变化于 13.36% ~ 53.64% 和 23.58% ~ 69.83% 之间, 平均贡献率为 32.22% 和 47.10%, 而硫酸溶解碳酸盐岩对地表水中 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ 和 HCO_3^- 的贡献变化于 46.36% ~ 86.64% 和 30.17% ~ 76.42% 之间, 平均贡献率为 67.78% 和 52.90%. 因此, 硫酸溶解碳酸盐岩对地表水中 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ 和 HCO_3^- 的贡

献是地下水的 1.72 倍 (67.78%/39.37%) 和 1.93 倍 (52.90%/27.37%), 显示地表水中硫酸强烈的溶蚀作用。在地表水和地下水的溶质中硫酸均有较大贡献, 说明硫酸显著地影响到流域碳酸盐岩的风化过程。

本计算方法主要是依据碳酸、硫酸溶蚀碳酸盐岩的化学反应方程式, 由水中 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度来计算硫酸溶蚀碳酸盐岩的比例, 其前提是 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 均来源于大气降水和岩溶作用。研究区河流中的 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 有部分来源于硅酸盐岩的风化^[14], 上述计算过程中并未扣除, 这可能会造成地表水中硫酸的溶蚀比例被高估。

5 结论

(1) 乌江上游段的六冲河、三岔河、猫跳河、清水河优势阳离子均为 Ca^{2+} , 占全部阳离子的 50% 以上, 阴离子以 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 为主, 两者占总阴离子的 85% 以上。大部分地下水和地表水的化学类型为 $\text{HCO}_3\text{-Ca}$, 少部分为 $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca}$ 型。地下水和地表水化学组成除反映了碳酸盐岩化学风化的控制作用外, 同时也反映出部分地下水和地表水可能受到人类源的 SO_4^{2-} 影响。

(2) 地下水和地表水 K^+ 、 Na^+ 和 Cl^- 离子含量高于大气降水, 并存在较好的相关性, 其主要来源于人为活动。地表水具有较高的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Ca}^{2+}$, 更多地受工矿活动的作用, 地下水具有较低的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Ca}^{2+}$ 值和较高的 $\text{NO}_3^-/\text{Ca}^{2+}$ 值, 更多地受农业活动输入影响。

(3) 地下水和地表水的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值介于 -12.98% ~ -6.36% 之间, $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$ 当量比值介于 1.11 ~ 1.90 之间, $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/\text{HCO}_3^-$ 与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值之间表现出明显的正相关性, 硫酸对流域水化学和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 具有重要影响。

(4) 硫酸溶解碳酸盐岩对地下水 ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) 和 HCO_3^- 的贡献变化分别介于 20.59% ~ 92.87% (平均贡献率为 51.50%) 和 11.47% ~ 86.69% (平均贡献率为 36.90%); 对地表水 ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) 和 HCO_3^- 的贡献变化分别介于 56.14% ~ 94.55% (平均贡献率为 76.89%) 和 39.02% ~ 89.66% (平均贡献率为 64.24% 之间), 硫酸显著地影响到流域碳酸盐岩的风化过程。

参考文献:

- [1] Ford D C, Williams P. Karst hydrogeology and geomorphology [M]. Chichester: Wiley & Sons, 2007. 576.
- [2] 袁道先. 岩溶地区的地质环境和水文生态问题[J]. 南方国土资源, 2003, 20(1): 22-25.
- [3] 于爽, 孙平安, 杜文越, 等. 人类活动影响下水化学特征的影响: 以西江中上游流域为例[J]. 环境科学, 2015, 36(1): 72-79.
- [4] 张连凯, 覃小群, 杨慧, 等. 珠江流域河流碳输出通量及变化特征[J]. 环境科学, 2013, 34(8): 3025-3034.
- [5] 蒋勇军, 袁道先. 城市发展对岩溶地下水水质影响的地球化学示踪——以重庆南山老龙洞地下河系统为例[J]. 第四纪研究, 2014, 34(5): 1044-1053.
- [6] 陈静生, 王飞越, 夏星辉. 长江水质地球化学[J]. 地学前缘, 2006, 13(1): 74-85.
- [7] 李思悦, 程晓莉, 顾胜, 等. 南水北调中线水源地丹江口水库水化学特征研究[J]. 环境科学, 2008, 29(8): 2111-2116.
- [8] 郎赞超, 刘丛强, 赵志琦, 等. 贵阳市地表水地下水化学组成: 喀斯特水文系统水-岩反应及污染特征[J]. 水科学进展, 2005, 16(5): 826-832.
- [9] Li X D, Liu C Q, Harue M, *et al.* The use of environmental isotopic (C, Sr, S) and hydrochemical tracers to characterize anthropogenic effects on karst groundwater quality: A case study of the Shuicheng Basin, SW China[J]. Applied Geochemistry, 2010, 25(12): 1924-1936.
- [10] 陈静生, 夏星辉, 蔡绪胎. 川贵地区长江干支流水主要离子含量变化趋势及分析[J]. 中国环境科学, 1998, 18(2): 131-135.
- [11] 夏星辉, 张利田, 陈静生. 岩性和气候条件对长江水系河水主要离子化学的影响[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2000, 36(2): 246-252.
- [12] 张军以, 王腊春, 马小雪, 等. 西南岩溶地区地下水污染及防治途径[J]. 水土保持通报, 2014, 34(2): 245-249.
- [13] 鄢贵权, 丁坚平, 王伍军, 等. 贵州典型岩溶区岩溶地下水污染评价[J]. 中国地质灾害与防治学报, 1999, 10(1): 81-87.
- [14] 韩贵琳, 刘丛强. 贵州喀斯特地区河流的研究——碳酸盐岩溶解控制的水文地球化学特征[J]. 地球科学进展, 2005, 20(4): 394-406.
- [15] 刘丛强, 蒋颖魁, 陶发祥, 等. 西南喀斯特流域碳酸盐岩的硫酸侵蚀与碳循环[J]. 地球化学, 2008, 37(4): 404-414.
- [16] 蒋颖魁, 刘丛强, 陶发祥. 贵州乌江水系河水硫同位素组成特征研究[J]. 水科学进展, 2007, 18(4): 558-565.
- [17] 李军, 刘丛强, 李龙波, 等. 硫酸侵蚀碳酸盐岩对长江河水 DIC 循环的影响[J]. 地球化学, 2010, 39(4): 305-313.
- [18] 张东, 黄兴宇, 李成杰. 硫和氧同位素示踪黄河及支流河水硫酸盐来源[J]. 水科学进展, 2013, 24(3): 418-426.
- [19] 张兴波, 蒋勇军, 邱述兰, 等. 农业活动对岩溶作用碳汇的影响: 以重庆青木关地下河流域为例[J]. 地球科学进展, 2012, 27(4): 466-476.
- [20] 肖化云, 刘丛强, 李思亮. 贵阳地区夏季雨水硫和氮同位素

- 地球化学特征[J]. 地球化学, 2003, **32**(3): 248-254.
- [21] 丘培侃, 吴正堤. 乌江水系主要水化学成分的物质来源[J]. 贵州环保科技, 1998, **4**(2): 32-35.
- [22] 张立诚, 余中盛, 章申. 水环境化学元素研究[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1996. 1-261.
- [23] 龙笛. 贵州乌江流域的水资源开发与可持续利用[J]. 水资源与水工程学报, 2005, **16**(3): 19-24.
- [24] 刘孝蓉, 胡明扬, 苏志华, 等. 贵州矿业经济与环境保护协调发展研究[J]. 中国矿业, 2013, **22**(12): 43-47.
- [25] 周智, 喻元秀, 熊际翎. 乌江流域水环境污染现状及容量与对策[J]. 贵州师范大学学报(自然科学版), 2004, **22**(4): 42-45.
- [26] 贵州省环境工程评估中心. 贵州省乌江—赤水河流域水污染控制规划[R]. 2003. 8.
- [27] Atekwana E A, Krishnamurthy R V. Seasonal variations of dissolved inorganic carbon and $\delta^{13}\text{C}$ of surface waters: application of a modified gas evolution technique[J]. Journal of Hydrology, 1998, **205**(3-4): 265-278.
- [28] 陈静生, 何大伟. 珠江水系河水主要离子化学特征及成因[J]. 北京大学学报(自然科学版), 1999, **35**(6): 786-793.
- [29] 郎赞超. 喀斯特地下水文系统物质循环的地球化学特征: 以贵阳市和遵义市为例[D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2005. 55-561.
- [30] 郭芳, 姜光辉, 裴建国, 等. 广西主要地下河水水质评价及其变化趋势[J]. 中国岩溶, 2002, **21**(3): 195-201.
- [31] Gaillardet J, Dupré B, Louvat P, *et al.* Global silicate weathering and CO_2 consumption rates deduced from the chemistry of large rivers[J]. Chemical Geology, 1999, **159**(1-4): 3-30.
- [32] Han G L, Liu C Q. Strontium isotope and major ion chemistry of the rain waters from Guiyang, Guizhou province, China[J]. Science of the Total Environment, 2006, **364**(1-3): 165-174.
- [33] Jeong C H. Effect of land use and urbanization on hydrochemistry and contamination of groundwater from Taejon area, Korea[J]. Journal of Hydrology, 2001, **253**(1-4): 194-210.
- [34] Savoie D L, Prospero J M. Comparison of oceanic and continental sources of non-sea-salt sulfate over the Pacific Ocean[J]. Nature, 1989, **339**(6227): 685-687.
- [35] Xiao H Y, Liu C Q. Sources of nitrogen and sulfur in wet deposition at Guiyang, southwest China[J]. Atmospheric Environment, 2002, **36**(33): 5121-5130.
- [36] 郎赞超, 刘丛强, 韩贵琳, 等. 贵阳市区地表/地下水化学与锶同位素研究[J]. 第四纪研究, 2005, **25**(5): 655-662.
- [37] Agrawal G D, Lunkad S K, Malkhed T. Diffuse agricultural nitrate pollution of groundwaters in India[J]. Water Science and Technology, 1999, **39**(3): 67-75.
- [38] Li S L, Calmels D, Han G L, *et al.* Sulfuric acid as an agent of carbonate weathering constrained by $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$: Example from Southwest China[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2008, **270**(3-4): 189-199.
- [39] 黄奇波, 覃小群, 唐萍萍, 等. 桂林地区不同类型岩溶地下水中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 的特征及意义[J]. 地球化学, 2013, **42**(1): 64-72.
- [40] Cerling T E, Solomon D K, Quade J, *et al.* On the isotopic composition of carbon in soil carbon dioxide[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1991, **55**(11): 3403-3405.
- [41] Clark I D, Fritz P. Environmental isotopes in hydrogeology[M]. New York: Lewis Publishers, 1997. 328.
- [42] Telmer K, Veizer J. Carbon fluxes, $p\text{CO}_2$, and substrate weathering in a large northern river basin, Canada: Carbon isotope perspectives[J]. Chemical Geology, 1999, **159**(1-4): 61-86.
- [43] Deines P, Langmuir D, Harmon R S. Stable carbon isotope ratios and the existence of a gas phase in the evolution of carbonate ground waters[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1974, **38**(7): 1147-1164.
- [44] 蒲俊兵. 重庆地区岩溶地下河水溶解无机碳及其稳定同位素特征[J]. 中国岩溶, 2013, **32**(2): 123-132.
- [45] 唐文魁, 陶贞, 高全洲, 等. 桂江主要离子及溶解无机碳的生物地球化学过程[J]. 环境科学, 2014, **35**(6): 2099-2107.

CONTENTS

Estimation of PM _{2.5} Concentration over the Yangtze Delta Using Remote Sensing: Analysis of Spatial and Temporal Variations	XU Jian-hui, JIANG Hong (3119)
Seasonal and Spatial Variations of Carbon Fractions in PM _{2.5} in Ningbo and the Estimation of Secondary Organic Carbon	DU Bo-han, HUANG Xiao-feng, HE Ling-yan, <i>et al.</i> (3128)
Concentrations of Acidic Gases, Ammonia and Related Water-Soluble Ions in PM _{2.5} and Gas-Particle Partitioning in Qingdao	ZHOU Jia-jia, SHI Jin-hui, LI Li-ping, <i>et al.</i> (3135)
Concentration and Particle Size Distribution of Microbiological Aerosol During Haze Days in Beijing	HU Ling-fei, ZHANG Ke, WANG Hong-bao, <i>et al.</i> (3144)
Air Quality Characteristics in Beijing During Spring Festival in 2015	CHENG Nian-liang, CHEN Tian, ZHANG Da-wei, <i>et al.</i> (3150)
Chemical Loss of Volatile Organic Compounds and Its Impact on the Formation of Ozone in Shanghai	WANG Hong-li (3159)
Removal of Waste Gas Containing Mixed Chlorinated Hydrocarbons by the Biotrickling Filter	CHEN Dong-zhi, MIAO Xiao-ping, OUYANG Du-juan, <i>et al.</i> (3168)
A Three Band Chlorophyll-a Concentration Estimation Model Based on GOCI Imagery	GUO Yu-long, LI Yun-mei, LI Yuan, <i>et al.</i> (3175)
Temporal and Spatial Distribution Characteristics of Dissolved Organic Matter and Influencing Factors in Lake Chaohu	YE Lin-lin, WU Xiao-dong, LIU Bo, <i>et al.</i> (3186)
Spectral Characteristic of Dissolved Organic Matter in Xiaohe River, Hebei	YU Min-da, ZHANG Hui, HE Xiao-song, <i>et al.</i> (3194)
Spatial Variation of Ammonia-N, Nitrate-N and Nitrite-N in Groundwater of Dongshan Island	WU Hai-yan, FU Shi-feng, CAI Xiao-qiong, <i>et al.</i> (3203)
Sources, Migration and Conversion of Dissolved Alkanes, Dissolved Fatty Acids in a Karst Underground River Water, in Chongqing Area	LIANG Zuo-bing, SUN Yu-chuan, WANG Zun-bo, <i>et al.</i> (3212)
Influence of Sulfuric Acid to Karst Hydrochemical and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ in the Upper and Middle Reaches of the Wujiang River	HUANG Qi-bo, QIN Xiao-qun, LIU Peng-yu, <i>et al.</i> (3220)
Hydrochemical Characteristic and Reasoning Analysis in Siyi Town, Langzhong City	ZHANG Yan, WU Yong, YANG Jun, <i>et al.</i> (3230)
Seasonal Variation on Nutrient Limitation for Phytoplankton Growth in a Coastal River-Reservoir System, Southeast China	CHEN Cong-cong, RAO La, HUANG Jin-liang, <i>et al.</i> (3238)
Physiological Effect of <i>Vallisneria natans</i> Under Different Concentrations of Nitrogen, Phosphorus and Chloramphenicol	HU Zhen-zhen, CUI Yi-bin, LI Mei, <i>et al.</i> (3248)
Effects of Algicidal Substance on <i>Phaeocystis globosa</i> and Its Fatty Acids by the Simulation Experiment	YANG Qiu-chan, ZHAO Ling, YIN Ping-he, <i>et al.</i> (3255)
Agricultural Non-Point Source Pollutants Removal by Enhanced Riverbank Interception Facilities Under Different Operating Conditions	LI Huai-zheng, CHEN Ke-li, WEI Zhong, <i>et al.</i> (3262)
Speciation Distribution and Risk Assessment of Heavy Metals in Typical Material Roof Dusts	LI Dun-zhu, GUAN Yun-tao, LIU An, <i>et al.</i> (3269)
Formation of Disinfection By-Products During Chlor(am)ination of Danjiangkou Reservoir Water and Comparison of Disinfection Processes	ZHANG Min-sheng, XU Bin, ZHANG Tian-yang, <i>et al.</i> (3278)
Effects of Interaction of Ozonation and Coagulation on Coagulation Results	LIU Hai-long, GUO Xue-feng, WANG Min-hui, <i>et al.</i> (3285)
Effects of Anions on Bromate Formation During Ozonation of Bromide-Containing Water	WU Yue, WU Chun-de, LIU Li-gang, <i>et al.</i> (3292)
XAS Analysis upon Dissolved Species of Orpiment in Anoxic Environment	WANG Ying, XU Li-ying, WANG Shao-feng, <i>et al.</i> (3298)
AOX Pollution in Wastewater Treatment Process of Dyeing and Dyestuff Chemical Industries	SHEN Yang-yang, LIU Rui, XU Can-can, <i>et al.</i> (3304)
Fate of ARB and ARGs During Wastewater Treatment Process of Spiramycin Production	QIN Cai-xia, TONG Juan, SHEN Pei-hong, <i>et al.</i> (3311)
A Comparative Study on Two Membrane Bioreactors for the Treatment of Digested Piggery Wastewater	SHUI Yong, Kawagishi Tomoki, SONG Xiao-yan, <i>et al.</i> (3319)
Analysis of Microbial Community in the Membrane Bio-Reactor (MBR) Rural Sewage Treatment System	KONG Xiao, CUI Bing-jian, JIN De-cai, <i>et al.</i> (3329)
Start-up Characteristics of Four-zone Integrated Reactor for Nitrogen Removal in Winter and Analysis of Nitrobacteria Community	ZHANG Yan, SUN Feng-xia, XIE Hang-ji, <i>et al.</i> (3339)
Achievement of Sulfate-Reducing Anaerobic Ammonium Oxidation Reactor Started with Nitrate-Reducing Anaerobic Ammonium Oxidation	LIU Zheng-chuan, YUAN Lin-jiang, ZHOU Guo-biao, <i>et al.</i> (3345)
Effect of Increasing Organic Loading Rate on the Formation and Stabilization Process of Aerobic Granular Sludge	LIU Xiao-peng, WANG Jian-fang, QIAN Fei-yue, <i>et al.</i> (3352)
Nitrogen Loss Through Different Ways in Cropland Under Conventional Fertilization: An <i>In-situ</i> Study of Summer Maize Season in the Middle and Lower Reaches of the Yangtze River	SANG Meng-meng, FAN Hui, JIANG Shan-shan, <i>et al.</i> (3358)
Effects of Water and Nitrogenous Fertilizer Coupling on CH ₄ and N ₂ O Emission from Double-Season Rice Paddy Field	FU Zhi-qiang, LONG Pan, LIU Yi-yi, <i>et al.</i> (3365)
Characteristics of N ₂ , N ₂ O, NO, CO ₂ and CH ₄ Emissions in Anaerobic Condition from Sandy Loam Paddy Soil	CAO Na, WANG Rui, LIAO Ting-ting, <i>et al.</i> (3373)
Characteristics of Soil Respiration along Eroded Sloping Land with Different SOC Background on the Hilly Loess Plateau	CHEN Gai, XU Ming-xiang, ZHANG Ya-feng, <i>et al.</i> (3383)
Effect of Biochar on Soil Greenhouse Gas Emissions in Semi-arid Region	GUO Yan-liang, WANG Dan-dan, ZHENG Ji-yong, <i>et al.</i> (3393)
Characteristics and Coupling Relationship of Soil Carbon and Nitrogen Transformation During <i>In-situ</i> Mineralization Cultivation in Forestlands in the Mountain Area of Southern Ningxia	NI Yin-xia, HUANG Yi-mei, NIU Dan, <i>et al.</i> (3401)
Nitrogen Fraction Distributions and Impacts on Soil Nitrogen Mineralization in Different Vegetation Restorations of Karst Rocky Desertification	HU Ning, MA Zhi-min, LAN Jia-cheng, <i>et al.</i> (3411)
Distribution and Dynamics of Cropland Soil Organic Carbon in Jiangnan Plain: A Case Study of Qianjiang City	WANG Yu-zhu, XIAO He-ai, ZHOU Ping, <i>et al.</i> (3422)
Impact of Land Utilization Pattern on Distributing Characters of Labile Organic Carbon in Soil Aggregates in Jinyun Mountain	LI Rui, JIANG Chang-sheng, HAO Qing-ju (3429)
Magnetic Responses of Heavy Metals in Street Dust of Typical Mine-Based City, Northwest China	NIE Yan, WANG Xin, WANG Bo, <i>et al.</i> (3438)
Distribution Characteristics of Heavy Metals in Environmental Samples Around Electroplating Factories and the Health Risk Assessment	GUO Peng-ran, LEI Yong-qian, ZHOU Qiao-li, <i>et al.</i> (3447)
Homologues Levels and Distribution Pattern of Polychlorinated Biphenyls in Typical Capacitor Contaminated Soil	LIU Jie, LI Xiao-dong, ZHAO Zhong-hua, <i>et al.</i> (3457)
Adsorption and Desorption Characteristics of Endosulfan in Purple Soil	ZHAO Yan, ZHENG Guo-can, ZHU Heng, <i>et al.</i> (3464)
Influence of <i>Mirabilis jalapa</i> Linn. Growth on the Microbial Community and Petroleum Hydrocarbon Degradation in Petroleum Contaminated Saline-alkali Soil	JIAO Hai-hua, CUI Bing-jian, WU Shang-hua, <i>et al.</i> (3471)
Al ³⁺ Absorption and Assimilation by Four Ectomycorrhizal Fungi	WANG Ming-xia, YUAN Ling, HUANG Jian-guo, <i>et al.</i> (3479)
Contamination of Organophosphorus Pesticides Residue in Fresh Vegetables and Related Health Risk Assessment in Changchun, China	YU Rui, LIU Jing-shuang, WANG Qi-cun, <i>et al.</i> (3486)
Community Structure and Succession of Methanogens in Beishenshu Landfill, Beijing	SONG Li-na, WANG Lei, XIA Meng-jing, <i>et al.</i> (3493)
Fertility and Environmental Impacts of Urban Scattered Human Feces Used as Organic Granular Fertilizer for Leaf Vegetables	LÜ Wen-zhou, QIAO Yu-xiang, YU Ning, <i>et al.</i> (3501)
Degradation of PCDD/Fs by the Mixture of V ₂ O ₅ -WO ₃ /TiO ₂ Catalyst and Activated Carbon	REN Yong, JI Sha-sha, YU Ming-feng, <i>et al.</i> (3508)
Energy Conservation and Emissions Reduction Benefits Analysis for Battery Electric Buses Based on Travel Services	LIN Xiao-dan, TIAN Liang, LÜ Bin, <i>et al.</i> (3515)
Definition and Control Indicators of Volatile Organic Compounds in China	JIANG Mei, ZOU Lan, LI Xiao-qian, <i>et al.</i> (3522)
Influence of Dissimilatory Iron Reduction on the Speciation and Bioavailability of Heavy Metals in Soil	SI You-bin, WANG Juan (3533)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 刘 毅 汤鸿霄 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2015年9月15日 第36卷 第9期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 9 Sep. 15, 2015

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行