

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第10期

Vol.38 No.10

2017

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

中国城市热岛时空特征及其影响因子的分析	曹畅, 李旭辉, 张弥, 刘寿东, 徐家平 (3987)
卫星遥感在 NO ₂ 总量控制中的应用	武卫玲, 薛文博, 王燕丽, 雷宇 (3998)
京津冀城市群空气污染的模式总结与治理效果评估	王振波, 梁龙武, 林雄斌, 刘海猛 (4005)
南京北郊冬春季气溶胶数浓度变化特征分析	吴丹, 张璠, 刘刚, 吴明, 夏俊荣, 盖鑫磊, 李凤英, 杨孟 (4015)
冬季临安大气本底站气溶胶来源解析及其粒径分布特征	施双双, 王红磊, 朱彬, 林旭, 郭婷, 沙丹丹, 蒋琳, 张玉欣, 师远哲 (4024)
成都市大气颗粒物粒径分布及水溶性离子组成的季节变化特征	陶月乐, 李亲凯, 张俊, 李斯奇, 李晓东 (4034)
泉州市大气 PM _{2.5} 中水溶性离子季节变化特征及来源解析	张云峰, 于瑞莲, 胡恭任, 孙境蔚, 张棕巍, 许文质 (4044)
2011~2012 年北京大气 PM _{2.5} 中重金属的污染特征与来源分析	周雪明, 郑乃嘉, 李英红, 段菁春, 谭吉华, 张元勋, 贺克斌, 马永亮 (4054)
厦门海沧区 PM _{2.5} 中金属元素污染评价及来源分析	赵莉斯, 于瑞莲, 徐玲玲, 胡恭任, 吴鑫, 陈衍婷 (4061)
道路扬尘 PM _{2.5} 中金属元素污染特征及健康风险评估	张静, 张衍杰, 方小珍, 李凤华, 吴琳, 毛洪钧 (4071)
福建九仙山大气 PM ₁₀ 及部分化学组成的季节变化	魏雅, 林长城, 胡清华, 吴水平 (4077)
北京城区冬季空气污染时期 C2~C6 碳氢化合物含量特征	李月, 魏巍, 杨干, 陈东升, 程水源, 韩力慧 (4084)
2016 年北京市春节大气颗粒物污染特征激光雷达监测分析	石琳琳, 李令军, 李倩, 姜磊, 周一鸣, 李云婷, 刘保献, 张大伟 (4092)
廊坊市夏季臭氧体积分数影响因素及生成敏感性	李磊, 赵玉梅, 王旭光, 刘炜, 佟洁, 宋丽芸, 李怀瑞, 王清川 (4100)
人类活动对漓江地表水体水-岩作用的影响	赵海娟, 肖琼, 吴夏, 刘凡, 苗迎, 蒋勇军 (4108)
岩溶区水库冬季溶解有机质组成特征及来源:以桂林五里峡水库为例	卢晓斌, 彭文杰, 李强, 房君佳, 靳振江, 宋昂, 黄炳惠, 于爽 (4120)
岩溶关键带微量元素运移的时空变化:以豫西鸡冠洞为例	梁沙, 杨琰, 张娜, 孙喆, 张萍, 田宁, 凌新有, 任小敏 (4130)
龟石水库夏季富营养化状况与蓝藻水华暴发特征	苟婷, 马千里, 王振兴, 王丽, 姚玲爱, 许振成, 赵学敏, 梁荣昌, 蓝郁 (4141)
阿哈水库叶绿素 a 时空分布特征及其与藻类、环境因子的关系	罗宜富, 李磊, 李秋华, 焦树林, 李红梅, 陈峰峰 (4151)
天目湖沙河水库浮游植物群落结构的时空异质性	孙祥, 朱广伟, 杨文斌, 朱梦圆, 许海, 国超旋, 余丽, 史浩辰, 杭心语, 徐涤非 (4160)
程海沉积物重金属时空变化及人为污染与潜在生态风险	于真真, 刘恩峰, 张恩楼, 林琪, 沈吉, 王荣, 李艳玲 (4169)
自然降雨条件下红壤坡地磷素随径流垂向分层输出特征	左继超, 郑海金, 奚同行, 王凌云, 聂小飞, 刘昭 (4178)
邻苯二甲酸酯在三峡库区消落带非淹水期土壤中污染特征及健康风险	杨婷, 何明靖, 杨志豪, 魏世强 (4187)
滦河干流水体多环芳烃与有机氯农药季节性分布、组成及源解析	王乙震, 张世禄, 孔凡青, 袁媛 (4194)
潍坊滨海经济技术开发区饮用水中有机磷酸酯的水平及人体暴露风险评估	董政, 马玉龙, 李珺琪, 袁浩东, 金军, 王英 (4212)
道路灰尘中有机磷阻燃剂污染特征及人体暴露	李静, 王俊霞, 许婉婷, 尚荣双, 顾海东, 温耀进, 张丽君 (4220)
居民经手口途径摄入含 PAHs 颗粒物的致癌风险评价	佟瑞鹏, 杨校毅, 张磊, 程蒙召 (4228)
基于空间自相关的地下水脆弱性时空演变	刘宇, 兰双双, 张永祥, 李芳春, 侯树楷 (4236)
Ag-AgI/CN/MA 复合物的制备及其可见光催化性能	张塞, 张丽丽, 胡春 (4245)
凤眼莲对富营养化水体中氨氮化和反硝化微生物的影响	李洁, 蒋丽娟, 王晓琳, 肖琳 (4253)
利用含 Cu(II) 废水强化微生物燃料电池处理含 Cr(VI) 废水	熊晓敏, 吴夏芳, 贾红华, 雍晓雨, 周俊, 韦萍 (4262)
生态高负荷土地快速渗滤系统处理猪场废水的效能及微生态	宿程远, 刘凡凡, 钟余, 黄智, 郑鹏, 农志文, 卢宇翔 (4271)
细菌对城市污水中小球藻生长和油脂积累的影响	涂仁杰, 金文标, 韩松芳, 陈洪一 (4279)
污水处理厂消毒技术对抗生素抗性菌的强化去除	刘亚兰, 马岑鑫, 丁河舟, 邱勇, 李冰, 王硕, 李激 (4286)
AnMBR-A-MBR 和 A ² -MBR 工艺处理焦化废水效果与急性毒性物质特征对比	朱佳迪, 李菲菲, 陈吕军 (4293)
基于实时控制技术的 CANON 工艺稳定性运行	孙延芳, 韩晓宇, 张树军, 李星, 曹相生 (4302)
新型硫铁复合填料强化再生水深度脱氮除磷	周彦卿, 郝庆霞, 刘思远, 王雨沙 (4309)
连续流亚硝化中试反应器的启动及其能力提升	朱强, 刘凯, 董石语, 顾澄伟, 王凡, 李祥, 黄勇 (4316)
基于不同接种污泥复合型厌氧氨氧化反应器的快速启动特征	闫刚, 李田, 徐乐中, 沈耀良, 吴鹏, 张婷, Samwine Thomas (4324)
两段式曝气对好氧颗粒污泥脱氮性能的影响	王文啸, 卞伟, 王盟, 阚睿哲, 赵青, 梁东博, 李军 (4332)
醋糟高效厌氧消化体系构建	周云龙, 许之扬, 赵明星, 施万胜, 黄振兴, 何迪, 阮文权 (4340)
基于总量及形态的土壤重金属生态风险评价对比:以龙岩市适中镇为例	王蕊, 陈明, 陈楠, 刘冠男, 张二喜, 刘晓端, 张佳文 (4348)
锌冶炼区耕地土壤和农作物重金属污染状况及风险评价	陈凤, 董泽琴, 王程程, 韦雪花, 胡宇, 张丽娟 (4360)
三峡库区典型消落带 CH ₄ 排放的变化特征及影响因素	柴雪思, 郝庆菊, 黄哲, 范志伟, 江长胜 (4370)
地膜覆盖对菜地生态系统 N ₂ O 排放的影响	冯迪, 郝庆菊, 张凯莉, 石将来, 石孝均, 江长胜 (4380)
不同用量竹炭对污泥堆肥过程温室气体排放的影响	向秋洁, 杨雨洽, 张成, 相欣奕, 木志坚 (4390)
半固态培养条件下烟曲霉去除土壤中镉	陈耀宁, 汪元南, 黎媛萍, 李辉, 陈艳容, 伍艳馨, 苟宇, 朱福造, 张道利, 刘耀, 曾光明 (4398)
猪粪堆肥过程中金霉素去除及重金属形态变化	温沁雪, 曹永森, 陈志强 (4405)
堆肥-生物强化对重度石油污染土壤的修复作用	吴蔓莉, 陈凯丽, 叶茜琼, 祁燕云, 徐会宁, 王卓, 薛鹏飞, 朱常琳 (4412)
微生物多样性对土壤碳代谢特征的影响	安丽芸, 李君剑, 严俊霞, 李洪建 (4420)
冬小麦田 O ₃ 气孔与非气孔沉降及风险评估	徐静馨, 郑有飞, 赵辉, 储仲芳, 黄积庆, 袁月 (4427)
中国西南酸雨区降水化学特征研究进展	周晓得, 徐志方, 刘文景, 武瑶, 赵童, 蒋浩 (4438)
《环境科学》征稿简则 (4261) 《环境科学》征订启事 (4270) 信息 (4186, 4404, 4446)	

人类活动对漓江地表水体水-岩作用的影响

赵海娟^{1,2}, 肖琼^{2*}, 吴夏², 刘凡², 苗迎², 蒋勇军^{1*}

(1. 西南大学地理科学学院, 岩溶环境重庆市重点实验室, 重庆 400715; 2. 中国地质科学院岩溶地质研究所/国土资源部、广西岩溶动力学重点实验室, 桂林 541004)

摘要: 人类活动对流域水质的影响受到越来越多的关注. 为探讨人类活动对岩溶地表水体水-岩作用的影响, 以受农业、工业、旅游业活动及城市发展综合影响的漓江流域为研究对象, 于 2016 年 7 ~ 11 月采集河水样, 分析水化学和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 数据. 结果表明: ① 漓江水化学类型为 HCO_3^- -Ca. 在阴离子成分中, SO_4^{2-} 和 NO_3^- 仅次于 HCO_3^- , 并且在漓江桂林至阳朔段, 因城市及城镇分布密集, 旅游业发达, 浓度较高. ② $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$ 当量比值在 1.01 ~ 1.51 之间, $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^- + \text{HCO}_3^-]$ 比值在 0.85 ~ 1.12 之间, 说明硫酸、硝酸参与了水-岩作用. ③ 碳酸溶蚀碳酸盐岩的比例平均为 75.89%. 硫酸和硝酸溶蚀碳酸盐岩的比例平均为 24.11%. 硝酸、硫酸溶蚀碳酸盐岩的能力多雨期强于少雨期. 此外, 硫酸和硝酸溶蚀碳酸盐岩的比例从上游到下游呈波动增大趋势, 最高值出现于灵川县城, 最低出现于漓江上游的华江. ④ 碳酸风化碳酸盐岩对 HCO_3^- 的贡献最大, 平均为 83.58%; 其次为硫酸和硝酸风化碳酸盐岩, 平均为 14.24%; 碳酸风化硅酸盐岩对 HCO_3^- 的贡献最小, 平均为 2.18%, 华江和峡背碳酸风化硅酸盐岩对 HCO_3^- 的贡献较其他点突出, 这与流域地质背景相符合. ⑤ $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值介于 -11.95‰ ~ -7.61‰ 之间; 通过端元混合模型估算的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC-rock}}$ 介于 -14.24‰ ~ -7.23‰ 之间. 多雨期 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC-rock}}$ 值比较接近, 少雨期 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值明显重于 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC-rock}}$. $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC-rock}}$ 之间存在一定差异, 是由于受到水生植物光合作用的影响.

关键词: 漓江; 水-岩作用; 硫酸侵蚀; 硝酸侵蚀; 岩溶碳汇; $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$

中图分类号: X143 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)10-4108-12 DOI: 10.13227/j.hjxx.201703229

Impact of Human Activities on Water-Rock Interactions in Surface Water of Lijiang River

ZHAO Hai-juan^{1,2}, XIAO Qiong^{2*}, WU Xia², LIU Fan², MIAO Ying², JIANG Yong-jun^{1*}

(1. Chongqing Key Laboratory of Karst Environment, School of Geographical Sciences, Southwest University, Chongqing 400715, China; 2. Key Laboratory of Karst Dynamics, Ministry of Land and Resources/Guangxi, Institute of Karst Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Guilin 541004, China)

Abstract: The influence of human activities on karst surface water quality has received increasing attention. To explore the impact of human activities on water-rock interactions in karst surface water, water samples were collected from July to November in 2016 in the Lijiang River, which is dominated by human activities. The samples were analyzed for the hydrochemistry and the characteristics of $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$. The results show that: ① The Lijiang River is mainly characterized by HCO_3^- -Ca chemical composition. The SO_4^{2-} and NO_3^- concentrations are inferior to HCO_3^- concentrations in the anion composition; besides, the concentrations of SO_4^{2-} and NO_3^- in the river between Guilin and Yangshuo are higher than in the other sampling sites, caused by tourism and urban development. ② Equivalent ratios of $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$ are between 1.01 and 1.51 and the equivalent ratios of $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^- + \text{HCO}_3^-]$ are between 0.85 and 1.12, indicating that the sulfuric acid and nitric acid have participated in the water-rock interaction. ③ The proportions of carbonic acid dissolving carbonate rocks range from 32.10% - 98.01% with an average of 75.89%. The proportions of sulfuric acid and nitric acid dissolving carbonate rocks vary from 1.99% - 67.90% with an average of 24.11%. The proportions of sulfuric acid and nitric acid dissolving carbonate rocks in the rainy period with an average of 24.31% is higher than in the brief rain period with an average of 23.88%. In addition, the proportions of sulfuric acid and nitric acid dissolving carbonate rocks present a fluctuated increasing trend from upstream to downstream and the maximum strength and the minimum strength of the sulfuric and nitric acid dissolving carbonate rocks occur in Lingchuan and Huajiang, respectively. ④ HCO_3^- mainly originated from the carbonate rocks dissolved by carbonic acid, with an average of 83.58%, followed by the carbonate rocks dissolved by sulfuric acid and nitric acid, with an average of 14.24%. The contribution of carbonic acid weathering silicate rocks is the smallest with an average of 2.18%. ⑤ $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ of the Lijiang River ranges from -11.95‰ - -7.61‰ ; the calculated $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC-rock}}$ using the mixture endmember model ranges from -14.24‰ - -7.23‰ . $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ is close to $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC-rock}}$ in the rainy period and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ is significantly higher than $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC-rock}}$ in the brief rain period. The difference between $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC-rock}}$ is caused by the influence of aquatic photosynthetic organisms.

收稿日期: 2017-03-26; 修订日期: 2017-04-19

基金项目: 国家自然科学基金项目(41472321); 国家重点研发计划项目(2016YFC0502306); 中国地质科学院基本科研业务费项目(YYWF201639); 广西自然科学基金项目(2016GXNSFAA380064); 中南半岛 5 国水文与环境地质合作编图项目(DD20160111); 重庆市自然科学基金项目(CSTC2016JCYJY50003)

作者简介: 赵海娟(1993 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为资源环境与 GIS 应用, E-mail: 18189538930@163.com

* 通信作者, E-mail: xiaoqiong-8423@163.com; jiangyj@swu.edu.cn

Key words: Lijiang River; water-rock interaction; sulfuric acid erosion; nitric acid erosion; karst carbon sink; $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$

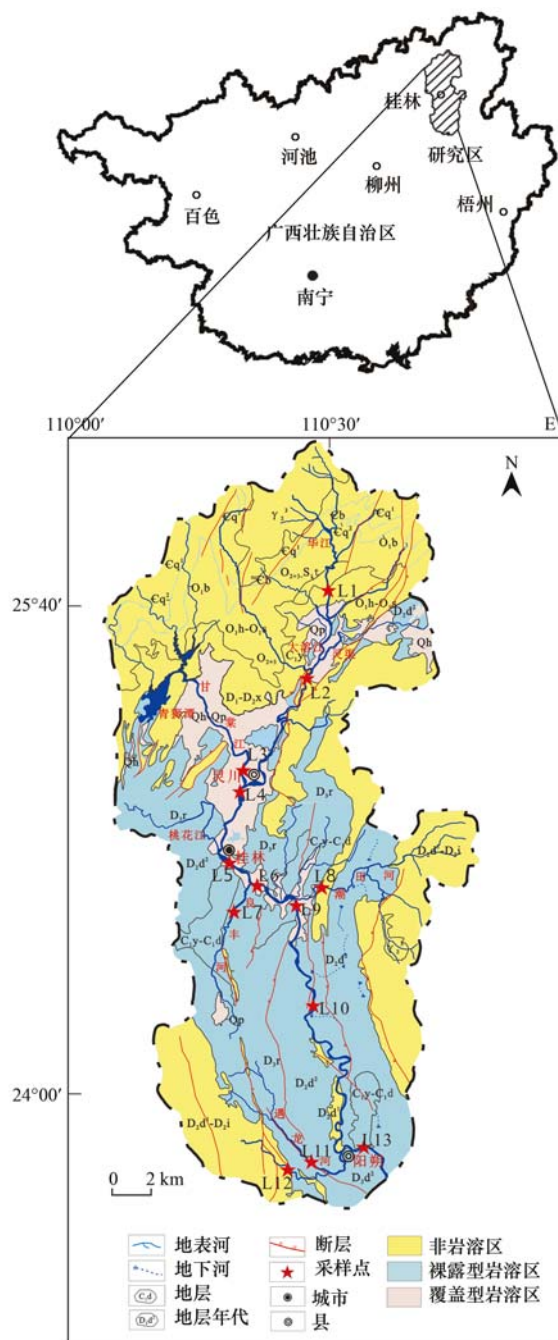
通常, 岩溶地表水体中的 DIC 主要来源于碳酸溶解碳酸盐岩, 但近期研究表明, 人类活动与岩溶地表水体无机碳通量有关, 主要指硝酸和硫酸对碳酸盐岩的溶解. Anderson 等^[1]对冰川环境中河水的研究表明, 硫酸溶解的碳酸盐岩平均占溶解碳酸盐岩总量的 22%; Semhi 等^[2]研究了法国南部岩溶流域因氮肥的施用对碳酸盐岩风化的影响, 结果发现该流域 6% 的碳酸盐岩溶蚀是由氮肥形成的硝酸导致; 李军等^[3]对长江及其主要支流河水水化学和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值研究发现, 硫酸溶解碳酸盐岩加剧了流域碳酸盐岩的风化侵蚀, 硫酸风化碳酸盐岩对河流 DIC 的贡献每增加 10% 可导致 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值升高 0.85‰ ~ 1.7‰; 蒋勇军等^[4]对重庆南山老龙洞地下河研究发现城市化带来的硫酸等外源酸对碳酸盐岩的溶蚀导致地下水 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 HCO_3^- 等离子浓度增加; 孙平安等^[5]在广西大溶江和灵渠的研究发现硫酸也参与了碳酸盐岩的化学风化, 其对 HCO_3^- 离子的贡献分别为 20% 和 15%; 张连凯等^[6]对长江流域的研究发现硫酸的参与加快了碳酸盐岩的化学风化速率, 平均提高 28%; 原雅琼^[7]在漓江流域的研究表明, 外源酸溶蚀碳酸盐岩的贡献约为 21%. 硫酸参与流域侵蚀改变了全球碳循环, 是全球碳循环模型应该考虑的一个重要环节^[8]. 硫酸溶蚀碳酸盐岩时, 并不消耗 CO_2 , 产生的 HCO_3^- 全部来自碳酸盐矿物, 随着碳酸盐矿物的沉淀, 其中的一半又以 CO_2 的形式重新被释放到大气中去, 因此, 硫酸参与的碳酸盐岩风化本质上是一个大气 CO_2 的净释放过程^[3], 大约 10 万年的时间尺度上会向大气释放 CO_2 ^[8]. 因此, 在计算流域无机碳汇时应该扣除外源酸(硫酸、硝酸)溶蚀碳酸盐岩产生的 HCO_3^- . 原雅琼^[7]做漓江流域外源溶蚀碳酸岩盐研究时, 取样点过少, 对流域硫酸和硝酸溶蚀作用的时空变化未做研究. 不同人类活动主导下碳酸盐岩的溶蚀将受到不同程度的扰动, 对此进行研究将对科学评价人类活动对碳酸盐岩风化溶解的干扰, 合理估算岩溶碳汇作用及碳循环研究等方面具有十分重要的意义.

本文以受农业、工业活动及城市发展综合影响的珠江支流桂江的上游河段漓江为研究对象. 利用水化学和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 等数据, 定量研究流域农业、工业活动、旅游业及城市发展对岩溶作用过程的干扰, 区分碳酸、硝酸和硫酸对碳酸盐岩溶解的影响强度.

1 材料与方法

1.1 研究区概况

漓江发源于兴安县猫儿山, 属珠江水系的桂江上游段, 由北向南经兴安、桂林、阳朔, 桂林断面以上河段主要为花岗岩、碎屑岩非岩溶区, 桂林至阳朔河段主要为覆盖型及裸露型岩溶区. 地理坐标



此图改自文献^[7]

图1 研究区水文地质图与取样点位置

Fig. 1 Hydrogeological map of the study area and the locations of sampling sites

为 $E109^{\circ}45' \sim 111^{\circ}02'$, $N24^{\circ}16' \sim 26^{\circ}21'$, 全长 164 km, 流域总面积 12 680 km², 流域以漓江为轴线, 呈南北向狭长带状分布(图 1), 属于雨热同期的中亚热带季风气候区, 年平均气温为 16.5 ~ 20.0℃, 雨量充沛, 年平均降雨量 2 000 mm 左右, 2016 年年降雨量 2 417.4 mm. 漓江的地表径流来源于流域内的地表水和地下水, 在雨季发洪水时地表水向地下渗透, 枯水期地下水补给河槽^[9]. 漓江土壤类型为山地黄壤, 水陆交错带土层薄石砾含量高. 水陆交错带植被主要乔木有枫杨、孝顺竹和阴香; 灌木主要有黄荆和水杨梅; 草本植物主要有狗牙根、葎草、水蓼等^[10]. 漓江是闻名世界的喀斯特地貌风景游览区, 又是桂林市工农业和生活用水的主要水源地, 同时大量生产生活废水排入漓江. 不同段受不同人类活动影响. 漓江支流甘棠江流经灵川县, 受到工业活动影响; 干流桂林段至阳朔段城市及城镇分布密集, 此段又是漓江旅游的主要路线, 受旅游业及城市发展的综合影响; 支流潮田河流域内以村庄为主, 受农业活动影响显著; 遇龙河流域内以村庄为主, 但是该段旅游业发达, 所以人类活动以旅游业为主. 漓江阳朔断面的监测数据显示, 2005 年以来, 漓江水质不断恶化, 以 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 为例, 2005 年 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的浓度为 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 到 2012 年, 增至 $0.18 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 增加了 2.6 倍^[11].

1.2 样品的采集与前处理

根据漓江流域地质背景、生态环境和人类活动等方面的差异, 在主要断面及支流汇入处布设了 13 个取样点, 分别为漓江上游华江(L1)、峡背(L2; 灵渠与大溶江汇合后)、灵川(L3; 漓江支流甘棠江)、大面圩(L4; 甘棠江水汇入漓江后)、漓江干流桂林水文站(L5)、父子岩(L6 干流良丰河水汇入漓江后)、漓江支流良丰河(L7)、潮田河水文站(L8; 漓江支流潮田河)、省里(L9; 干流潮田河水汇入漓江后)、下游干流杨堤(L10)、遇龙河(L11)、遇龙河支流(L12)、阳朔水文站(L13), 见图 1. 于 2016 年 7 月 28 日、8 月 28 日、9 月 13 日、10 月 15 日、10 月 30 日及 11 月 15 日采集阴离子、阳离子和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 水样, 为避免采样过程中发生污染, 采样前先用待采水样洗涤采样瓶 3 ~ 5 次. 现场利用多参数水质分析仪(法国 PONSEL)测定水样 pH、水温(T)和电导率(EC), 见表 1, 其精度分别为 0.01 pH 单位, 0.01°C , $1 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$; 用德国 Merck 公司生产的碱度计现场滴定 HCO_3^- , 精度为 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. 降雨量数据及雨水样品阴离子和阳离子浓度数据均来自

桂林市环境监测中心站. 桂林 2016 年 7、8、9、10 月上旬及下旬和 11 月上旬降雨量分别为 183.0、242.0、0、0、95.6 及 161.6 mm, 因此本研究将 2016 年 7、8 及 11 月作为多雨期, 9 月及 10 月为少雨期.

1.3 样品分析

阴离子(SO_4^{2-} 、 NO_3^- 及 Cl^-)测试工作在广西/国土资源部岩溶动力学重点实验室完成, 采用 ICS-900 离子色谱仪进行分析. 阳离子(K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 及 Mg^{2+})和 SiO_2 测试工作在西南大学地理科学学院岩溶环境重庆市重点实验室完成, 采用 ICP-OES Optima 2100DV(Perkin Elmer 公司)检测. 阴阳离子分析误差 $< 5\%$. $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 样品现场取样后, 立即加入 2 滴 HgCl_2 溶液(抑制生物活动), 装样时尽量避免样品瓶中有气泡, 同时用 parafilm 封口膜密封瓶口, 并送国家海洋局第三海洋研究所测试中心采用 GasBench II-IRMS 测试, 碳同位素标准物质 IAEA-CO-1($\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} = +2.492\text{‰}$)、IAEA-CO-8($\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} = -5.764\text{‰}$), $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 以 V-PDB 标准给出, 分析精度为 $\pm 0.08\text{‰}$.

2 结果与分析

2.1 水化学特征

漓江地表水体阳离子当量浓度($\text{TZ}^+ = 2\text{Ca}^{2+} + \text{Na}^+ + 2\text{Mg}^{2+} + \text{K}^+$) 在 $0.47 \sim 4.48 \text{ meq} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间, 平均为 $2.00 \text{ meq} \cdot \text{L}^{-1}$ 远高于世界河水平均值($\text{TZ}^+ = 1.25 \text{ meq} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[12]); 阴离子当量浓度($\text{TZ}^- = \text{HCO}_3^- + 2\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^- + \text{Cl}^-$) 在 $0.51 \sim 4.31 \text{ meq} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间, 平均为 $1.99 \text{ meq} \cdot \text{L}^{-1}$, 阴阳离子当量浓度基本达到平衡(阴阳离子电荷平衡之差 $< 5\%$). 从阳离子浓度均值来看, $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$, Ca^{2+} 为主要的阳离子, 平均占阳离子组成的 80%, 其次是 Mg^{2+} , 平均占阳离子组成的 12%; 从阴离子浓度均值来看, $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$, HCO_3^- 为主要阴离子, 平均占阴离子组成的 81%, 其次是 SO_4^{2-} , 平均占阴离子组成的 9%. 水化学类型为 HCO_3-Ca 型, 这两种离子主要来源于碳酸盐岩的风化溶解, 反映了水化学特征主要受控于流域的地质背景. 同时, 相对偏高的 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Na^+ 反映出漓江地表水体可能受到人类活动的影响.

漓江地表河水电导率多雨期(7、8、11 月)低于少雨期(9、10 月), 变化范围在 $45 \sim 448 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 之间; pH 在 $7.04 \sim 9.75$ 之间, 水温在 $17.3 \sim 33.9^{\circ}\text{C}$ 间变化. 如图 2, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子浓度分别

表 1 漓江地表水体部分测试数据
Table 1 Part of the testing data of the Lijiang River surface water

日期 (年-月-日)	采样点	T /°C	pH	EC / $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	Ca^{2+} / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Mg^{2+} / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Si / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	SO_4^{2-} / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	HCO_3^- / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Slc	NICB /%	$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ /‰
2016-07-28	L1	27.50	7.41	49	9.21	0.99	3.18	3.07	30.5	-1.44	1.53	-11.96
	L2	29.00	7.80	75	12.11	1.16	2.53	3.51	36.6	-0.83	1.09	-11.03
	L3	33.60	8.50	234	35.53	2.17	3.01	7.45	79.3	0.65	1.99	-8.06
	L4	29.70	8.33	91	15.04	1.10	2.30	5.01	48.8	-0.13	-4.30	-11.23
	L5	33.90	8.70	165	24.04	1.65	2.99	8.88	67.1	0.61	0.29	-9.45
	L6	30.70	7.59	137	23.63	1.55	0.13	7.00	67.1	-0.48	1.97	-9.69
	L7	32.10	7.54	312	56.38	5.50	0.22	10.72	183.0	0.19	-1.09	-7.61
	L8	29.70	8.09	221	40.20	4.17	0.53	8.26	122.0	0.45	2.22	-11.77
	L9	32.70	9.00	161	25.42	2.01	2.74	8.47	67.1	0.86	4.50	-10.39
	L10	31.20	8.14	163	27.24	1.94	0.49	7.65	85.4	0.17	-1.71	-10.07
	L11	31.50	7.88	293	49.62	5.04	2.30	6.82	164.7	0.48	-0.86	-9.93
	L12	30.70	7.48	115	15.43	1.57	0.30	6.01	42.7	-0.94	4.48	-9.35
	L13	30.90	7.83	226	37.61	5.84	0.22	7.27	134.2	0.18	-0.46	-10.04
2016-08-28	L1	25.40	8.12	60	7.78	1.05	1.16	2.81	24.4	-0.94	3.00	-10.46
	L2	27.50	7.80	76	11.81	1.26	1.16	0.63	42.7	-0.79	-0.68	-11.21
	L3	27.70	7.71	127	28.16	1.21	0.55	7.62	73.2	-0.32	4.14	-10.31
	L4	28.20	7.81	103	18.06	1.26	2.26	5.04	54.9	-0.51	0.27	-10.60
	L5	25.62	7.24	185	30.98	2.17	1.88	10.22	85.4	-0.75	0.05	-10.07
	L6	26.37	7.33	173	24.63	1.72	2.50	8.34	79.3	-0.76	-2.48	-10.18
	L7	27.85	7.55	241	50.23	4.30	2.41	9.36	164.7	0.14	-1.74	-10.39
	L8	24.21	8.19	215	38.26	4.12	2.64	7.86	128.1	0.47	-1.79	-11.95
	L9	27.76	9.00	183	30.11	1.33	2.59	10.85	67.1	0.87	4.71	-9.89
	L10	28.09	8.79	179	30.83	2.21	0.36	8.77	85.4	0.82	4.33	-9.88
	L11	26.54	8.16	288	50.76	7.40	0.33	6.55	176.9	0.73	1.37	-11.36
	L12	26.31	7.86	101	13.32	2.01	0.27	4.52	36.6	-0.74	4.31	-10.43
	L13	27.40	8.21	250	42.90	5.77	0.45	7.52	152.5	0.62	-1.70	-11.10
2016-09-13	L1	24.24	8.36	50	9.52	0.82	3.13	2.59	30.5	-0.49	-1.88	-10.54
	L2	24.57	7.50	94	14.37	1.15	2.62	3.30	48.8	-1	-4.26	-11.00
	L3	24.79	7.62	169	29.36	1.01	1.44	8.98	79.3	-0.41	-1.26	-10.62
	L4	25.66	7.38	113	19.86	1.09	1.47	6.02	54.9	-0.9	0.49	-10.53
	L5	26.32	8.53	256	23.14	2.06	1.73	10.88	54.9	0.23	1.74	-8.96
	L6	25.94	7.84	201	37.23	2.09	1.38	10.42	109.8	0.03	-1.81	-10.02
	L7	25.80	8.76	217	52.90	3.80	1.81	12.61	164.7	1.25	-2.57	-11.16
	L8	25.50	8.30	293	35.25	3.15	1.57	12.37	97.6	0.43	-0.39	-9.62
	L9	25.40	8.43	178	33.65	2.47	1.26	8.44	103.7	0.54	-0.19	-11.05
	L10	27.00	7.70	252	49.12	2.45	1.10	11.18	152.5	0.19	-4.00	-10.90
	L11	27.05	8.36	276	50.10	6.35	0.93	7.18	164.7	0.89	0.21	-10.61
	L12	27.85	7.84	137	18.91	2.11	1.44	9.27	61.0	-0.46	-4.97	-10.47
	L13	27.28	8.28	250	44.57	6.48	1.30	8.96	152.5	0.73	-0.74	-10.75
2016-10-15	L1	22.00	9.75	96	7.21	1.08	7.85	4.20	24.4	0.36	1.06	-10.76
	L2	21.50	7.41	103	16.68	1.60	5.96	4.98	54.9	-1.04	0.01	-9.58
	L3	25.10	8.59	156	28.76	1.24	4.83	8.23	79.3	0.55	0.57	-9.29
	L4	22.40	8.32	128	22.51	1.59	4.39	6.15	73.2	0.1	-1.92	-8.94
	L5	23.90	8.80	176	30.26	1.73	4.28	9.13	91.5	0.79	-0.76	-8.30
	L6	24.80	8.16	196	31.69	1.97	4.49	10.29	97.6	0.29	-1.11	-9.05
	L7	25.60	7.81	359	58.17	6.34	5.61	14.25	176.9	0.38	4.52	-8.09
	L8	24.70	8.32	218	39.58	4.35	6.36	8.69	134.2	0.6	-2.41	-11.00
	L9	24.70	9.06	210	34.86	2.43	4.22	11.54	109.8	1.16	-1.17	-9.04
	L10	24.70	8.72	210	36.25	2.37	3.76	10.62	97.6	0.8	4.02	-8.24
	L11	25.20	8.23	291	49.87	7.05	4.02	7.84	164.7	0.68	2.36	-9.46
	L12	25.30	7.69	165	19.99	2.30	5.10	10.33	67.1	-0.54	-2.93	-9.29
	L13	24.80	7.83	278	48.02	6.01	4.62	9.07	164.7	0.27	0.30	-9.16

续表 1

日期 (年-月-日)	采样点	T / $^{\circ}\text{C}$	pH	EC / $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	Ca^{2+} / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Mg^{2+} / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Si / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	SO_4^{2-} / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	HCO_3^{-} / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Slc	NICB /%	$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ /‰
2016-10-30	L1	17.30	7.50	55	6.98	1.03	8.33	4.12	24.4	-1.7	-4.74	-8.36
	L2	20.54	7.04	86	15.68	1.39	6.98	4.82	48.8	-1.53	0.23	-10.17
	L3	19.00	8.03	224	43.20	1.69	5.23	13.26	109.8	0.18	2.64	-9.29
	L4	18.90	7.47	140	24.77	1.78	5.52	7.04	79.3	-0.66	-1.80	-9.36
	L5	20.60	7.20	209	33.39	2.13	5.39	10.10	97.6	-0.74	0.15	-9.10
	L6	19.91	8.42	232	38.82	2.48	6.31	13.98	103.7	0.51	2.49	-9.43
	L7	21.73	8.12	404	65.77	6.76	5.22	15.12	201.3	0.72	3.25	-8.70
	L8	19.15	8.67	209	30.49	2.86	5.41	4.62	97.6	0.67	0.68	-10.93
	L9	21.11	8.99	209	34.64	2.43	4.78	11.12	103.7	1.02	-0.24	-8.60
	L10	20.94	8.10	195	34.80	2.32	4.68	9.85	97.6	0.17	2.92	-8.48
	L11	20.42	7.69	320	54.03	7.29	3.94	8.42	189.1	0.21	-0.56	-9.32
	L12	25.40	8.13	179	23.03	3.16	5.21	12.38	79.3	-0.02	-3.62	-10.78
	L13	23.95	8.47	222	47.34	3.06	4.04	10.46	146.4	0.88	-0.13	-8.87
2016-11-17	L1	18.93	7.28	45	6.27	1.00	3.97	2.96	24.4	-1.92	-4.71	-9.45
	L2	19.18	7.24	106	16.40	0.88	1.74	1.75	48.8	-1.32	2.93	-10.83
	L3	21.95	7.86	331	45.61	1.81	2.79	8.69	122.0	0.19	4.00	-9.52
	L4	19.69	7.88	145	25.55	1.76	2.90	2.59	85.4	-0.21	0.48	-9.00
	L5	20.84	7.66	220	33.58	1.18	0.66	4.80	97.6	-0.23	-1.65	-9.14
	L6	20.84	7.50	243	37.19	2.48	2.88	13.04	103.7	-0.37	-1.27	-8.87
	L7	20.55	7.56	448	65.69	6.77	2.37	16.61	213.5	0.24	1.98	-7.91
	L8	23.16	8.24	214	35.60	4.04	3.34	8.46	115.9	0.38	-0.58	-10.65
	L9	22.39	8.40	270	38.10	1.89	2.07	2.40	122.0	0.61	2.25	-8.63
	L10	20.96	7.81	254	40.56	2.71	2.46	16.37	115.9	0.01	0.60	-8.42
	L11	22.62	8.20	338	56.96	6.46	3.25	1.32	183.0	0.74	4.27	-9.49
	L12	22.08	7.52	165	20.51	2.65	2.01	9.50	73.2	-0.73	-3.16	-9.73
	L13	22.73	8.38	306	42.04	6.32	2.76	2.30	158.6	0.75	1.06	-8.50

在 $6.27 \sim 65.77 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.82 \sim 7.40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间变化, 少雨期略高于多雨期; K^{+} 和 Na^{+} 离子浓度分别变化于 $0.58 \sim 5.82 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.19 \sim 11.11 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间, 表现出污染迹象, 季节变化不明显; HCO_3^{-} 浓度介于 $24.4 \sim 213.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间, 少雨期略高于多雨期; SO_4^{2-} 和 NO_3^{-} 离子浓度分别介于 $0.63 \sim 16.61 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.41 \sim 17.65 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间, 表现出污染迹象, 多雨期高于少雨期; Cl^{-} 浓度介于 $0.46 \sim 11.08 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间, 季节变化不明显。

从空间变化上看, 主要溶解离子 (Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^{-}) 质量浓度存在较为一致的空间分布特征, 表现为岩溶区 (L7、L11) > 岩溶区与非岩溶区的混合区 (L3、L4、L5、L6、L8、L9、L10) > 非岩溶区 (L1、L2、L12), 这主要与流域碳酸盐岩空间分布不均有关^[7]; 从 K^{+} 、 Na^{+} 和 Cl^{-} 的质量浓度来看, 干流桂林至阳朔段 (L5、L6、L9、L10、L13) 及支流 (L7) 高于其他支流及干流华江至桂林段, 这与流域桂林以上人类活动强度较小, 而桂林至阳朔段沿途人口密集, 人类活动 (尤其农业活动) 多有关; SO_4^{2-} 和 NO_3^{-} 离子浓度均在 L3、L5、L6、L7、L8、L9、L10、L11、L13 等人类活动密集的区域较高,

说明两者可能同时受人类活动的影响。

2.2 溶解无机碳同位素特征

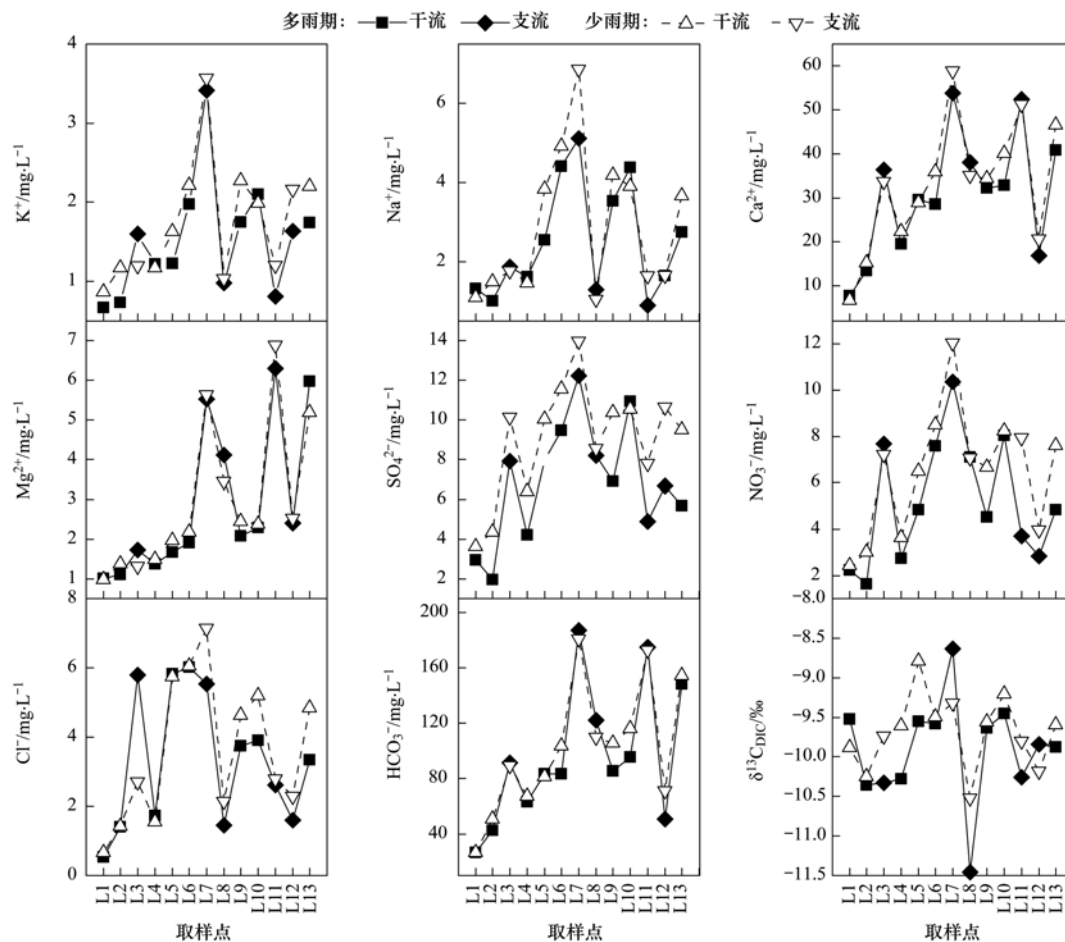
漓江地表水体 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 分布在 $-11.95\text{‰} \sim -7.61\text{‰}$ 之间, 平均为 -9.83‰ 。多雨期 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值介于 $-11.96\text{‰} \sim -7.61\text{‰}$; 少雨期在 $-11.16\text{‰} \sim -8.09\text{‰}$ 间变化, 从均值来看少雨期大于多雨期, 主要因为少雨期流速缓慢, 水质较清, 同时, 9 月及 10 月水体温度适宜 (平均为 23.62°C), 水生生物生长繁茂 (图 3), 水生植物对碳酸氢根的光合作用使无机碳同位素分馏, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值相对偏正^[13], 其中岩溶区 (L7 和 L11) 及混合区 (L3、L4、L6、L9、L10、L13) $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值的季节变化幅度较大 (图 2)。

3 讨论

3.1 地表水化学组成的自然过程与人类活动的影响

3.1.1 岩石风化的影响

漓江水化学组分中最主要的阴阳离子 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 HCO_3^{-} 浓度有一致的变化趋势 (图 2)。河水的化学组成一般来源于大气输入、水-岩相互作用及人类活动的影响^[14~16], 大气输入的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 HCO_3^{-} 是非常少的^[17, 18], 2016 年 7 ~ 11 月雨水



多雨期数据为 7、8 及 11 月的平均值, 少雨期数据为 9 月和 10 月的平均值

图 2 漓江主要溶解离子及 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 变化特征

Fig. 2 Change features of main ions and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ in Lijiang River



(a) 9月

(b) 11月

图 3 省里 (L9) 2016 年 9 月及 11 月水生植物

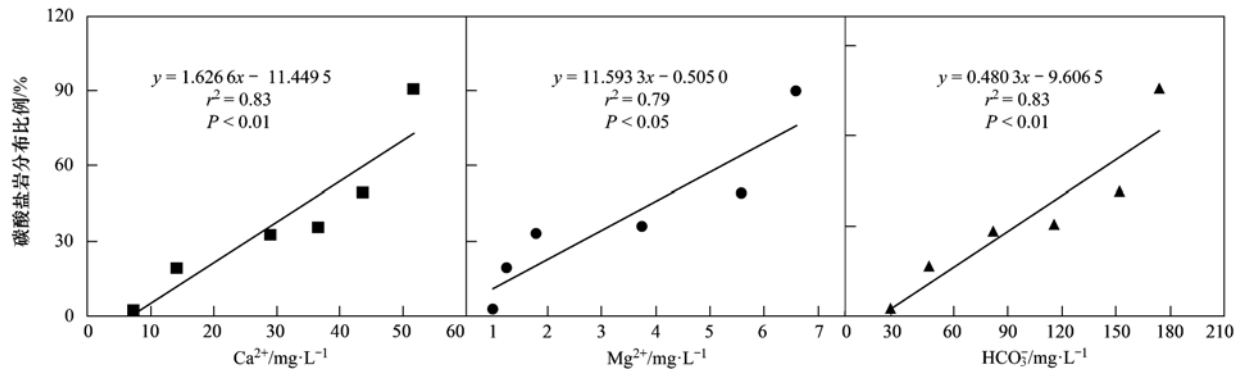
Fig. 3 Aquatic plants of Shengli (L9) in September and November in 2016

样的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 平均浓度分别为 $1.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.32 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 远小于各采样点 Ca^{2+} 及 Mg^{2+} 浓度。 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 HCO_3^- 浓度分别与流域碳酸盐岩空间分布比例呈显著正相关关系 (图 4), 随着碳酸盐岩分布比例的增加而增大, 说明 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 HCO_3^- 主要受控于流域的岩性。同时河水中 Ca^{2+} 平均浓度 ($27.56 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 远大于 Mg^{2+} 平均浓度 ($2.46 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 这与漓江流域碳酸盐岩以灰岩为

主一致。

3.1.2 人类活动的影响

从图 2 中可以看出, 水体中 K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 等离子浓度呈现相似的空间变化规律, Cl^- 是保守元素, 基本上没有分馏, 主要来自海盐沉降, 但是也会受到人类活动的影响^[19]。2016 年 7~11 月采集的雨水样的 K^+ 、 Na^+ 及 Cl^- 浓度 (平均浓度分别为 0.17 、 0.38 、 $0.68 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 远小于各采样点 K^+ 、



碳酸盐岩分布比例数据来源于文献[7]; Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 浓度值为所有对应样品的平均值

图4 漓江 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 与碳酸盐岩分布比例相关关系

Fig. 4 Correlation of Ca^{2+} , Mg^{2+} , and HCO_3^- with distribution of carbonate rocks in Lijiang River

Na^+ 及 Cl^- 浓度,说明漓江水体中 K^+ 、 Na^+ 及 Cl^- 极少部分来源于大气降水外,其沿流程的波动变化均源自人类活动的干扰.此外, Cl^- 与 Na^+ 、 K^+ 分别存在一定的相关性(相关系数分别为 $R^2 = 0.63$ 、 $R^2 = 0.49$),揭示它们具有相似的来源,可能与人类活动有关.如前文所述漓江流域 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 相对偏高,河水溶质中 SO_4^{2-} 来源通常包括石膏溶解、硫化物氧化、大气降水以及人为输入^[8],然而研究区未见明显的石膏和煤系地层,因此 SO_4^{2-} 主要来源于降水和人为输入.而 NO_3^- 主要源于人类活动中施用氮肥和排放的氮氧化物,氮肥中 NH_4^+ 通过硝化反应转化为硝酸根,化石燃料的燃烧过程中排放的氮氧化物在大气中反应生成硝酸,这些酸性物质最后通过降雨或河流的冲刷作用最终溶解于河流^[20, 21].2016年7~11月采集的雨水样的 NO_3^- 与 SO_4^{2-} 质量浓度(平均分别为 $1.09 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $2.62 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),远小于各采样点 NO_3^- 与 SO_4^{2-} 质量浓度,此外, NO_3^- 、 SO_4^{2-} 有着较好的相关性(图5),指示 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 有相似的来源,即人为输入.

主要溶解离子 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 HCO_3^- 浓度在主要断面及支流汇入处没有明显的季节差异, NO_3^- 和 SO_4^{2-} 浓度在桂林至阳朔段主要断面及支流存在显著的季节差异,说明该变化不是降雨造成,而与桂林至阳朔段,城市及城镇分布密集,旅游业发达有关,即人类活动使桂林至阳朔段主要断面及支流 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 浓度增加.于爽等^[22]对我国长江和珠江流域河流的研究表明 SO_4^{2-} 及 NO_3^- 主要受到工业活动造成酸雨影响.

3.2 硫酸、硝酸参与岩石风化的水化学证据及比例计算

河流 DIC 由 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、溶解 CO_2 组成,通

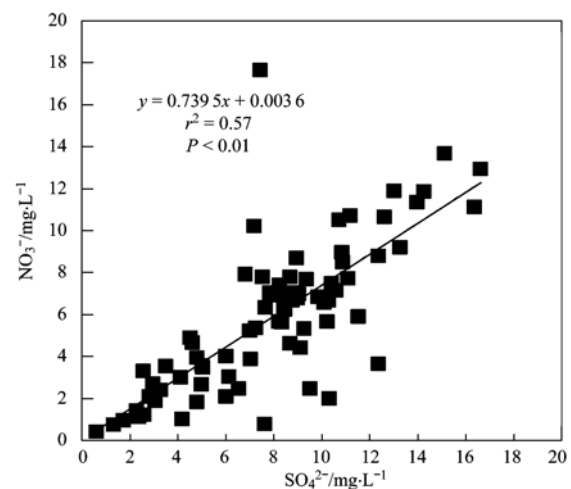
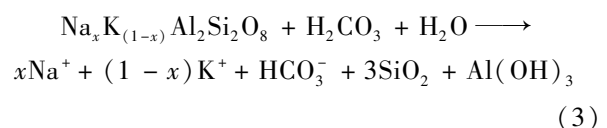
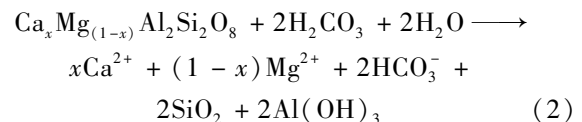
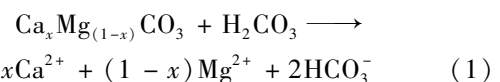


图5 NO_3^- 与 SO_4^{2-} 的相互关系

Fig. 5 Correlation between NO_3^- and SO_4^{2-}

常在 pH 介于 6.4 ~ 10.3 时, HCO_3^- 占绝大部分^[23].漓江地表水体 pH 在 6.68 ~ 9.12 间,本研究用 HCO_3^- 来表示 DIC.如前所述,流域水化学特征主要受控于流域的地质背景.碳酸盐岩、硅酸盐岩的风化溶解其溶解方程式如下:



硅酸盐溶解产生的 HCO_3^- 按可溶性硅浓度的一半计算[方程(2)、(3)],其对河水 HCO_3^- 的贡献很小,平均为 2.18%;硅酸盐风化产生的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 按可溶性硅浓度的 1/5 计算,其对河水 Ca^{2+} 、

Mg^{2+} 的贡献也很小, 平均为 1.56%. 说明控制流域物质组成及地球化学循环的主要过程还是碳酸盐岩风化^[24].

碳酸盐岩溶解主要产物为 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- [方程(1)], 且 $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$ 的当量应 1. 如图 6 所示 $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$ 的当量比值大于 1, 即有额外的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 来源. $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^- + \text{HCO}_3^-]$ 比值平均为 1.01. 已有研究表明: 除碳酸对碳酸盐岩或者硅酸盐岩的溶蚀外, 硫酸、硝酸等外源酸也参与了碳酸盐岩的风化致使地下水中 $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$ 当量比发生变化^[25]. 其反应式如下:

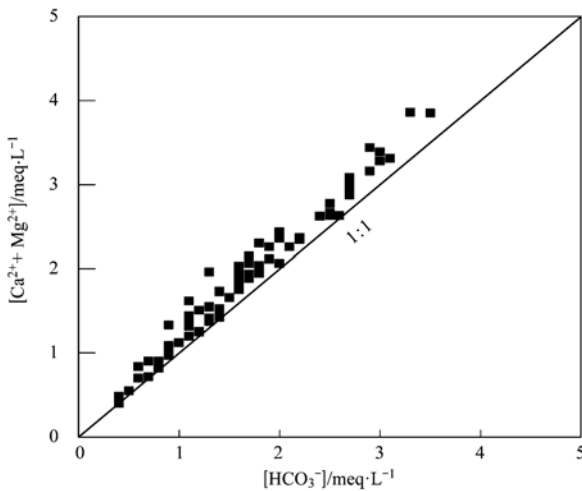
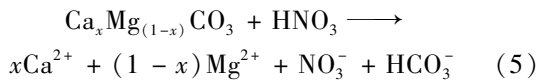
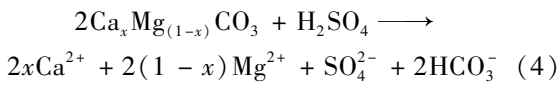
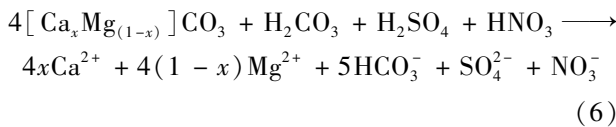


图 6 $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]$ 与 $[\text{HCO}_3^-]$ 的当量比值关系

Fig. 6 Equivalent ratios of $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]$ vs. $[\text{HCO}_3^-]$

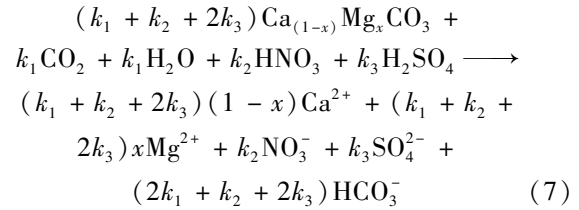
假设碳酸、硫酸、硝酸等溶蚀碳酸盐岩, 方程(1)、(4)及(5)可改写如下:



如方程(6)中 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ 与 $(\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-)$ 摩尔分数应为 0.57, 然而 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ 与 $(\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-)$ 的摩尔分数在 0.42 ~ 0.59 间, 平均为 0.51, 说明碳酸、硫酸、硝酸并非按照等摩尔溶蚀碳酸盐岩. 其溶解比例及其对流域 DIC 的贡献比例可根据张兴波^[26] 的水化学划分方法来计算.

假设 k_1 (mol) 碳酸、 k_2 (mol) 硝酸、 k_3 (mol) 硫

酸参与了碳酸盐岩的溶蚀, 方程(6)可改写为:



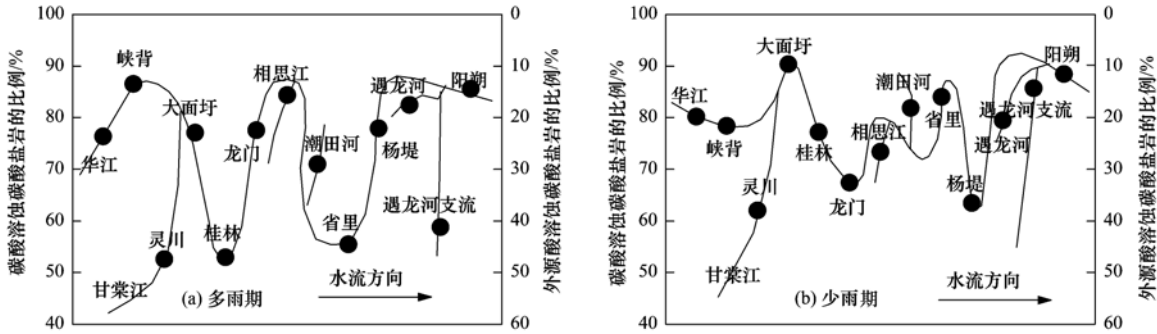
那么漓江地表水体中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 量浓度分别为:

$$\begin{aligned} [\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]_{\text{carb}} &= k_1 + k_2 + 2k_3 \\ [\text{HCO}_3^-]_{\text{carb}} &= 2k_1 + k_2 + 2k_3 \\ [\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]_{\text{carb}} &= [\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]_{\text{river}} - \\ & [\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]_{\text{sili}} - [\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]_{\text{rain}} \\ [\text{HCO}_3^-]_{\text{carb}} &= [\text{HCO}_3^-]_{\text{river}} - [\text{HCO}_3^-]_{\text{sili}} - \\ & [\text{HCO}_3^-]_{\text{rain}} \end{aligned}$$

大气降水对河流 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 贡献, 可以通过 Cl^- 离子海盐校正求得, 用氯离子参考值 $(\text{Cl}^-)_{\text{ref}}$ 以反映海盐沉降对径流 Cl^- 的最大输送^[27]. $(\text{Cl}^-)_{\text{ref}}$ (唐文魁等^[28] 的研究表明桂江流域 $(\text{Cl}^-)_{\text{ref}}$ 为 $37.3 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 参照标准海水中其他离子的浓度比值进行海盐校正, 其中 $\text{Cl}^-/\text{Na}^+ = 1.15$, $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+ = 0.02$, $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+ = 0.11$, $\text{HCO}_3^-/\text{Na}^+ = 0.004$ ^[29].

则 $k_1 = [\text{HCO}_3^-]_{\text{carb}} - [\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]_{\text{carb}}$, 但是不能够分别计算出 k_2 和 k_3 的值. 所以根据各采样点实测的 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度, 可以计算碳酸溶蚀碳酸盐岩的量 (k_1). 利用 k_1 值可以计算各采样点碳酸溶蚀碳酸盐岩的比例 $[k_1/(k_1 + k_2 + 2k_3)]$ 及产生的 DIC (HCO_3^- 碳酸) 占地表水中总 DIC 的比例 $([\text{HCO}_3^-]_{\text{碳酸}}/[\text{HCO}_3^-]_{\text{river}})$, 硝酸和硫酸溶蚀碳酸盐岩的比例 $[(k_2 + 2k_3)/(k_1 + k_2 + 2k_3)]$ 及产生的 DIC (HCO_3^- 硝酸+硫酸) 占地表水中总 DIC 的比例 $([\text{HCO}_3^-]_{\text{硝酸+硫酸}}/[\text{HCO}_3^-]_{\text{river}})$. 计算结果如图 7、8.

碳酸溶蚀碳酸盐岩的比例介于 32.10% ~ 98.01% 之间, 平均为 75.89%, 产生的 DIC 所占比例在 47.66% ~ 98.12% 之间, 平均为 83.58%, 反映碳酸溶解碳酸盐岩仅是流域水-岩作用的一部分, 还存在其他酸参与作用. 从时间来看, 少雨期碳酸溶蚀碳酸盐岩的能力略强, 平均为 75.69%, 多雨期平均为 76.08%, 这是由于漓江流域属于典型的喀斯特地貌分布区, 溶隙、洞穴及岩溶管道等十分发育, “三水(雨水、地表水及地下水)”转化非常迅速所造成的. 相对高强度的降水迅速沿地表排泄,



多雨期数据为7、8及11月的平均值, 少雨期数据为9月和10月的平均值

图7 漓江多雨期与少雨期碳酸及外源酸溶蚀碳酸盐岩的比例

Fig. 7 Proportions of carbonate rocks corroded by carbonic acid and exogenous acid during the rainy period and brief rain period in the Lijiang River

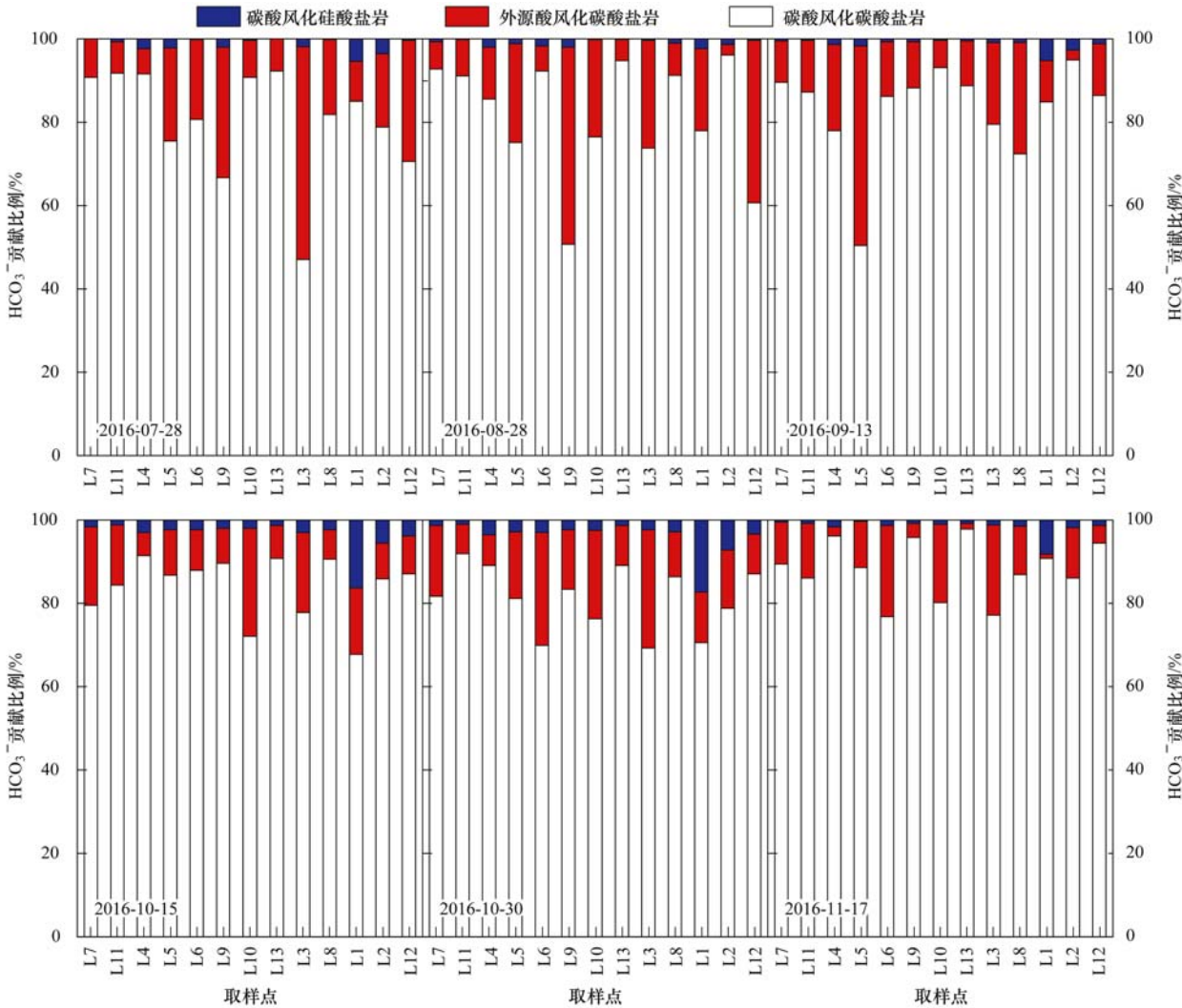


图8 不同时期岩石风化对 HCO_3^- 贡献

Fig. 8 Contribution of rock weathering to HCO_3^- in different periods

而低强度的降水由地表下渗, 水流在地下停留时间长, 水-岩作用更充分. 从空间来看, 碳酸溶蚀碳酸盐岩比例在人类活动强度较小及岩性以非碳酸盐岩为主的华江、峡背较高, 平均为82.17%, 华江和峡

背监测点, 虽然分布大面积硅酸盐岩, 但因风化速率较低, 主要水-岩作用是方程(1); 位于灵川县城甘棠江流域岩性以覆盖型碳酸盐岩为主, 但是受工业活动的影响(SO_4^{2-} 和 NO_3^- 浓度最大值分别达到

13.26 mg·L⁻¹ 及 17.65 mg·L⁻¹), 碳酸、硫酸和硝酸对碳酸盐岩溶蚀能力相当, 主要水-岩作用是方程式(1)、(4)及(5); 桂林至阳朔, 城市及城镇分布密集, 并且此段为旅游观光的主要路线, 碳酸溶蚀碳酸盐岩的比例相对较小, 平均为 73.66%, 此外支流良丰河、遇龙河及潮田河岩性以裸露型碳酸盐岩为主, 良丰河流域位于奇峰镇, 潮田河流域位于大圩镇, 遇龙河流域位于阳朔县城, 远离市区, 碳酸溶蚀碳酸盐岩比例相对较高, 平均为 77.76%。整体来看, 漓江流域水-岩作用以碳酸溶蚀碳酸盐岩为主。

硫酸和硝酸溶蚀碳酸盐岩的比例介于 1.99% ~ 67.90% 之间, 平均为 24.11%, 产生的 DIC 的贡献比例在 1.00% ~ 50.41% 之间, 平均为 14.24%。从时间来看, 多雨期硝酸、硫酸溶蚀碳酸盐岩的能力较强, 平均为 24.31%, 少雨期平均为 23.88%, 这可能是由于多雨期地表径流大, 酸性物质随降雨和径流冲刷作用流入河中, 加大硝酸、硫酸溶蚀碳酸盐岩。从空间上来看, 硫酸和硝酸溶蚀碳酸盐岩的比例由上游到下游波动式增大, 最高出现于灵川县城, 平均为 42.12%, 最低出现于漓江上游华江, 平均为 19.83%, 这是由于漓江上游, 人类活动强度较小, 灵川受工业活动影响大, 桂林至阳朔段, 人类活动密集, 同时受人类农业、工业和旅游业活动的影响。

3.3 硫酸、硝酸溶蚀碳酸盐岩的碳同位素验证

经水化学计算证实漓江地表水体碳酸、硝酸和硫酸共同参与碳酸盐岩的溶蚀以及碳酸溶蚀硅酸盐岩, DIC 是碳酸、硝酸和硫酸溶蚀碳酸盐岩及碳酸溶蚀硅酸盐岩的结果。碳酸溶蚀碳酸盐岩[方程

(1)] 生成 2 mol HCO₃⁻, 1 mol 来自溶解的土壤 CO₂, 1mol 来自碳酸盐岩, 2015 年 9 月测得漓江碳酸盐岩 δ¹³C 为 -0.6‰, 曹建华等^[30] 对桂江流域土壤研究表明, 土壤中 CO₂ 的 δ¹³C 值范围为 -29.35‰ ~ -18.26‰, 平均为 -24.26‰。土壤 CO₂ 溶于土壤水或地下水中, 在 10 ~ 30℃ 条件下会发生 -1.2‰ 左右的分馏^[31], 故溶解 CO₂ 的 δ¹³C 大约为 -30.6‰ ~ -19.5‰, 平均为 -25.5‰, 因此碳酸溶蚀碳酸盐岩时 δ¹³C_{DIC} 约为 -13.5‰。硫酸、硝酸溶蚀碳酸盐岩[方程(4)、(5)] 产生的 HCO₃⁻ 全部来自碳酸盐矿物, δ¹³C_{DIC} 约为 -0.6‰。碳酸溶蚀硅酸盐岩, 产生的 HCO₃⁻ 全部来自土壤 CO₂, 故 δ¹³C_{DIC} 约为 -25.5‰。河水的 δ¹³C_{DIC} 值可以通过端元混合模型进行估算, 公式如下:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC-rock}} = f_{\text{sulf}}^{13}\text{C}_{\text{sulf}} + f_{\text{carb}}^{13}\text{C}_{\text{carb}} + f_{\text{sili}}^{13}\text{C}_{\text{sili}} \quad (8)$$

式中, f_{sulf} 、 f_{carb} 、 f_{sili} 分别代表碳酸风化碳酸盐岩、硝酸和硫酸风化碳酸盐岩、碳酸风化硅酸盐岩对 DIC 的贡献比例; δ¹³C_{DIC-rock} 代表通过端元混合模型进行估算的 δ¹³C_{DIC}。

通过端元混合模型估算的 δ¹³C_{DIC-rock} 值与实测 δ¹³C_{DIC} 值如图 9。2016 年 7 月、2016 年 8 月及 2016 年 11 月 δ¹³C_{DIC} 值与 δ¹³C_{DIC-rock} 相比, 除个别监测点相差较大, 其余监测点比较接近。由于水动力条件强, 水气交换强烈, 水生植物直接利用水体 HCO₃⁻ 的比例很小, 因而水生植物对 δ¹³C_{DIC} 分馏不显著。而水生植物的光合作用使无机碳同位素分馏, δ¹³C_{DIC} 值相对偏正^[13, 32], 因此多雨期 δ¹³C_{DIC} 值与 δ¹³C_{DIC-rock} 值比较接近。此外, 已有研究表明雨季土

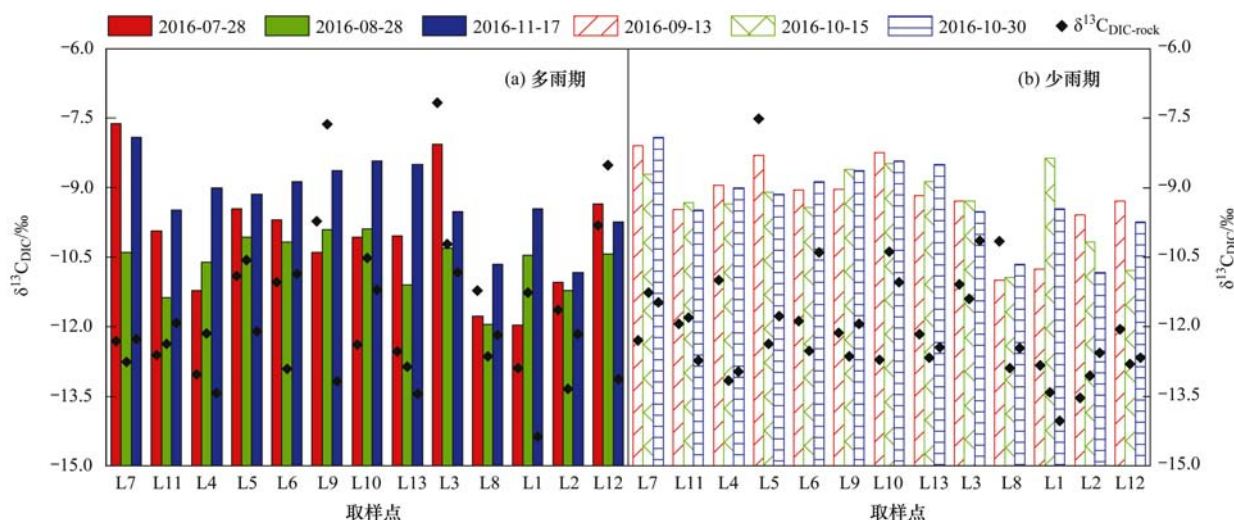


图 9 漓江 δ¹³C_{DIC} 与 δ¹³C_{DIC-rock} 变化特征

Fig. 9 Change features of δ¹³C_{DIC} and δ¹³C_{DIC-rock} in the Lijiang River

壤 CO_2 使水体中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值偏负^[33, 34]. 2016 年 10 月及 2016 年 11 月 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC-rock}}$ 值相比, 除个别点外, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值明显重于 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC-rock}}$, 这与水流缓慢, 水质清澈, 温度适宜, 水生生物生长繁茂有关, 水生植物对 HCO_3^- 光合作用使无机碳同位素分馏, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值相对偏正.

4 结论

(1) 漓江水化学类型为 HCO_3^- -Ca 型, Ca^{2+} 和 HCO_3^- 为主要的阳离子和阴离子, 分别占阳离子和阴离子总当量的 80% 和 81%. 在阴离子成分中, SO_4^{2-} 和 NO_3^- 仅次于 HCO_3^- , 并且在漓江桂林至阳朔段, 因城市及城镇分布密集, 旅游业发达, 人类活动影响强烈, 浓度较高.

(2) $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$ 当量比值在 1.01 ~ 1.51 之间, $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^- + \text{HCO}_3^-]$ 比值在 0.85 ~ 1.12 之间, 说明硫酸、硝酸参与了水-岩作用.

(3) 碳酸溶蚀碳酸盐岩的比例平均为 75.89%. 硫酸和硝酸溶蚀碳酸盐岩的比例平均为 24.11%. 多雨期硝酸、硫酸溶蚀碳酸盐岩的能力较强, 这可能是由于多雨期地表径流大, 酸性物质随降雨和径流冲刷作用流入河中, 加大硝酸、硫酸溶蚀碳酸盐岩. 硫酸和硝酸溶蚀碳酸盐岩的比例由上游到下游波动式增大, 最高出现于灵川县城, 平均为 42.12%, 最低出现于漓江上游华江, 平均为 19.83%, 这是由于漓江上游, 人类活动强度较小, 灵川受工业活动影响大, 桂林至阳朔段, 人类活动密集, 同时受人类农业、工业和旅游业活动的影响.

(4) 碳酸风化硅酸盐岩对 HCO_3^- 的贡献平均为 2.18%, 华江和峡背碳酸风化硅酸盐岩对 HCO_3^- 的贡献较其他点突出, 这与流域地质背景相符合; 硫酸和硝酸风化碳酸盐岩对 HCO_3^- 的贡献平均为 14.24%; 碳酸风化碳酸盐岩对 HCO_3^- 的贡献平均为 83.58%.

(5) 漓江地表水体 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 分布在 -11.95‰ ~ -7.61‰ 之间; 通过端元混合模型估算的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC-rock}}$ 介于 -14.24‰ ~ -7.23‰ 之间. 多雨期 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC-rock}}$ 值比较接近, 少雨期 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值明显重于 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC-rock}}$. $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC-rock}}$ 之间存在一定差异, 是由于受到水生植物光合作用的影响.

参考文献:

[1] Anderson S P, Drever J I, Frost C D, *et al.* Chemical weathering

in the foreland of a retreating glacier [J]. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 2000, **64**(7): 1173-1189.

[2] Semhi K, Suchet P A, Clauer N, *et al.* Impact of nitrogen fertilizers on the natural weathering-erosion processes and fluvial transport in the Garonne basin [J]. *Applied Geochemistry*, 2000, **15**(6): 865-878.

[3] 李军, 刘从强, 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.
Li J, Liu C Q, Li L B, *et al.* The impacts of chemical weathering of carbonate rock by sulfuric acid on the cycling of dissolved inorganic carbon in Changjiang River water [J]. *Geochimica*, 2010, **39**(4): 305-313.

[4] 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.

Jiang Y J, Yuan D X. Geochemical tracers to characterize effects of urbanization on karst groundwater quality from Nanshan underground river system, SW China [J]. *Quaternary Sciences*, 2014, **34**(5): 1044-1053.

[5] 孙平安, 于爽, 莫付珍, 等. 不同地质背景下河流水化学特征及影响因素研究: 以广西大溶江、灵渠流域为例[J]. *环境科学*, 2016, **37**(1): 123-131.

Sun P A, Yu S, Mo F Z, *et al.* Hydrochemical characteristics and influencing factors in different geological background: a case study in Darongjiang and Lingqu Basin, Guangxi, China [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(1): 123-131.

[6] 张连凯, 覃小群, 刘朋雨, 等. 硫酸参与的长江流域岩石化学风化与大气 CO_2 消耗[J]. *地质学报*, 2016, **90**(8): 1933-1943.

Zhang L K, Qin X Q, Liu P Y, *et al.* Chemical denudation rate and atmospheric CO_2 consumption by H_2CO_3 and H_2SO_4 in the Yangtze river catchment [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2016, **90**(8): 1933-1943.

[7] 原雅琼. 水生光合生物对漓江流域水化学和岩溶碳汇的影响[D]. 重庆: 西南大学, 2016. 1-69.

Yuan Y Q. Impacts of aquatic organisms on hydrochemical characteristics and karst carbon sink in Lijiang basin [D]. Chongqing: Southwest University, 2016. 1-69.

[8] 刘从强, 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.

Liu C Q, Jiang Y K, Tao F X, *et al.* Chemical weathering of carbonate rocks by sulfuric acid and the carbon cycling in Southwest in China [J]. *Geochimica*, 2008, **37**(4): 404-414.

[9] 韩耀全, 周解, 吴祥庆. 漓江的自然地理与水质调查[J]. *广西水产科技*, 2007, (2): 8-16.

[10] 任远, 王冬梅, 信忠保. 漓江流域水陆交错带植被配置型式分类及生态特征[J]. *生态学报*, 2014, **34**(15): 4423-4434.
Ren Y, Wang D M, Xin Z B. Classification and ecological characteristics analysis of vegetation arrangement type in land-water ecotone of Li river [J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2014, **34**(15): 4423-4434.

[11] 申豪勇, 姜光辉, 郭芳, 等. 漓江桂林市区段三氮分布特征及影响因素分析[J]. *中国岩溶*, 2015, **34**(4): 369-374.

Shen H Y, Jiang G H, Guo F, *et al.* Distribution characteristics and influence factors of the ammonia, nitrite and nitrate in the Lijiang river, Guilin City [J]. *Carsologica Sinica*, 2015, **34**(4): 369-374.

[12] Meybeck M. Pathways of major elements from land to ocean

- through rivers[A]. In: Martin J M, Burton J D, *et al* (Eds.). River Inputs to Ocean Systems[C]. New York: United Nations Press, 1981. 18-30.
- [13] 章程, 汪进良, 蒲俊兵. 地下河出口河流水化学昼夜动态变化——生物地球化学过程的控制[J]. 地球学报, 2015, **36**(2): 197-203.
- Zhang C, Wang J L, Pu J B. Diel aqueous chemical cycling in a typical karst spring-fed stream: controls of biogeochemical processes[J]. Acta Geoscientia Sinica, 2015, **36**(2): 197-203.
- [14] 王亚平, 王岚, 许春雪, 等. 长江水系水文地球化学特征及主要离子的化学成因[J]. 地质通报, 2010, **29**(z1): 446-456.
- Wang Y P, Wang L, Xu C X, *et al*. Hydro-geochemistry and genesis of major ions in the Yangtze River, China[J]. Geological Bulletin of China, 2010, **29**(z1): 446-456.
- [15] Hindshaw R S, Tipper E T, Reynolds B C, *et al*. Hydrological control of stream water chemistry in a glacial catchment (Damma Glacier, Switzerland) [J]. Chemical Geology, 2011, **285**(1-4): 215-230.
- [16] Li S Y, Lu X X, He M, *et al*. Major element chemistry in the upper Yangtze river: A case study of the Longchuanjiang river [J]. Geomorphology, 2011, **129**(1-2): 29-42.
- [17] Jiang Y J. Sources of sulfur in the Nandong underground river system, southwest China: a chemical and isotopic reconnaissance [J]. Applied Geochemistry, 2012, **27**(8): 1463-1470.
- [18] Jiang Y J, Wu Y X, Yuan D X. Human impacts on karst groundwater contamination deduced by coupled nitrogen with strontium isotopes in the Nandong underground river system in Yunnan, China[J]. Environmental Science & Technology, 2009, **43**(20): 7676-7683.
- [19] 姚小红, 黄美元, 高会旺, 等. 沿海地区海盐和大气污染物反应的致酸作用[J]. 环境科学, 1998, **19**(3): 22-27.
- Yao X H, Huang M Y, Gao H W, *et al*. The mechanism of reaction between sea salt with atmospheric pollutants to acidify rainwater in coastal[J]. Environmental Science, 1998, **19**(3): 22-27.
- [20] 蒲俊兵, 袁道先, 扈志勇, 等. 高分辨率监测岩溶地下水 NO_3^- 的动态变化及对外界环境的响应[J]. 环境科学, 2011, **32**(3): 680-686.
- Pu J B, Yuan D X, Hu Z Y, *et al*. High-resolution research on the NO_3^- changes of karst groundwater and its responses to the outside environmental variations [J]. Environmental Science, 2011, **32**(3): 680-686.
- [21] 汪智军, 杨平恒, 旷颖仑, 等. 基于 ^{15}N 同位素示踪技术的地下河硝态氮来源时空变化特征分析[J]. 环境科学, 2009, **30**(12): 3548-3554.
- Wang Z J, Yang P H, Kuang Y L, *et al*. Temporal and spatial variations of the nitrate-nitrogen sources in an underground river using ^{15}N isotope technique[J]. Environmental Science, 2009, **30**(12): 3548-3554.
- [22] 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.
- Yu S, Sun P A, Du W Y, *et al*. Effect of hydrochemistry characteristics under impact of human activity: a case study in the upper reaches of the Xijiang river basin[J]. Environmental Science, 2015, **36**(1): 72-79.
- [23] Dreybrodt W. Processes in karst systems: physics, chemistry, and geology[M]. Berlin Heidelberg: Springer, 1988.
- [24] 刘再华. 岩石风化碳汇研究的最新进展和展望[J]. 科学通报, 2012, **57**(2-3): 95-102.
- Liu Z H. New progress and prospects in the study of rock-weathering-related carbon sinks [J], Chinese Science Bulletin, 2012, **57**(2-3): 95-102.
- [25] Jiang Y J. The contribution of human activities to dissolved inorganic carbon fluxes in a karst underground river system: evidence from major elements and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ in Nandong, Southwest China[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2013, **152**: 1-11.
- [26] 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.
- Zhang X B, Jiang Y J, Qiu S L, *et al*. Agricultural activities and carbon cycling in Karst areas in Southwest China: dissolving carbonate rocks and CO_2 sink [J]. Advances in Earth Science, 2012, **27**(4): 466-476.
- [27] Grosbois C, Négrel P, Fouillac C, *et al*. Dissolved load of the Loire River: chemical and isotopic characterization [J]. Chemical Geology, 2000, **170**(1-4): 179-201.
- [28] 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.
- Tao W K, Tao Z, Gao Q Z, *et al*. Biogeochemical processes of the major ions and dissolved inorganic carbon in the Guijiang river[J]. Environment Science, 2014, **35**(6): 2099-2107.
- [29] 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.
- [30] 曹建华, 周莉, 杨慧, 等. 桂林毛村岩溶区与碎屑岩区林下土壤碳迁移对比及岩溶碳汇效应研究[J]. 第四纪研究, 2011, **31**(3): 431-437.
- Cao J H, Zhou L, Yang H, *et al*. Comparison of carbon transfer between forest soils in karst and clastic areas and the karst carbon sink effect in maocun village of Guilin [J]. Quaternary Sciences, 2011, **31**(3): 431-437.
- [31] 贾国东, 陈法锦, 邓文锋. 北江河水溶解无机碳同位素的季节变化[J]. 地球科学-中国地质大学学报, 2012, **37**(2): 365-369.
- Jia G D, Chen F J, Deng W F. Seasonal variations of Dissolved inorganic carbon isotope in the Beijiang river[J]. Earth Science-Journal of China University of Geosciences, 2012, **37**(2): 365-369.
- [32] Jiang Y J, Hu Y J, Schirmer M. Biogeochemical controls on daily cycling of hydrochemistry and $\delta^{13}\text{C}$ of dissolved inorganic carbon in a karst spring-fed pool [J]. Journal of Hydrology, 2013, **478**: 157-168.
- [33] 赵敏, 曾成, 刘再华. 土地利用变化对岩溶地下水溶解无机碳及其稳定同位素组成的影响[J]. 地球化学, 2009, **38**(6): 565-572.
- Zhao M, Zeng C, Liu Z H. Influence of land use change on dissolved inorganic carbon and stable isotopic compositions of karst groundwater[J]. Geochimica, 2009, **38**(6): 565-572.
- [34] Fritz P, Fontes J C, Frape S K, *et al*. The isotope geochemistry of carbon in groundwater at Stripa [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1989, **53**(8): 1765-1775.

CONTENTS

Correlation Analysis of the Urban Heat Island Effect and Its Impact Factors in China	CAO Chang, LI Xu-hui, ZHANG Mi, <i>et al.</i> (3987)
Application of Satellite Remote Sensing in NO _x Emission Control	WU Wei-ling, XUE Wen-bo, WANG Yan-li, <i>et al.</i> (3998)
Control Models and Effect Evaluation of Air Pollution in Jing-Jin-Ji Urban Agglomeration	WANG Zhen-bo, LIANG Long-wu, LIN Xiong-bin, <i>et al.</i> (4005)
Pollution Characteristics of Aerosol Number Concentration in Winter and Spring in a Northern Suburb of Nanjing	WU Dan, ZHANG Fan, LIU Gang, <i>et al.</i> (4015)
Source Apportionment and Size Distribution of Aerosols at Lin'an Atmosphere Regional Background Station During Winter	SHI Shuang-shuang, WANG Hong-lei, ZHU Bin, <i>et al.</i> (4024)
Seasonal Variations in Particle Size Distribution and Water-soluble Ion Composition of Atmospheric Particles in Chengdu	TAO Yue-le, LI Qin-kai, ZHANG Jun, <i>et al.</i> (4034)
Seasonal Variation and Source Apportionment of Water-Soluble Ions in PM _{2.5} in Quanzhou City	ZHANG Yun-feng, YU Rui-lian, HU Gong-ren, <i>et al.</i> (4044)
Chemical Characteristics and Sources of Heavy Metals in Fine Particles in Beijing in 2011-2012	ZHOU Xue-ming, ZHENG Nai-jia, LI Ying-hong, <i>et al.</i> (4054)
Pollution Assessment and Source Analysis of Metals in PM _{2.5} in Haicang District, Xiamen City, China	ZHAO Li-si, YU Rui-lian, XU Ling-ling, <i>et al.</i> (4061)
Characteristics and Health Risk Assessment of Metallic Elements in PM _{2.5} Fraction of Road Dust	ZHANG Jing, ZHANG Yan-jie, FANG Xiao-zhen, <i>et al.</i> (4071)
Seasonal Variations in PM ₁₀ and Associated Chemical Species in Jiuxian Mountain in Fujian Province	WEI Ya, LIN Chang-cheng, HU Qing-hua, <i>et al.</i> (4077)
Characteristics of C2-C6 Hydrocarbons During the Winter Air Pollution Period in Beijing Urban Area	LI Yue, WEI Wei, YANG Gan, <i>et al.</i> (4084)
Analysis of Atmospheric Particulate Matter Pollution Characteristics by LIDAR in Beijing During Spring Festival, 2016	SHI Lin-lin, LI Ling-jun, LI Qian, <i>et al.</i> (4092)
Influence Factors and Sensitivity of Ozone Formation in Langfang in the Summer	LI Lei, ZHAO Yu-mei, WANG Xu-guang, <i>et al.</i> (4100)
Impact of Human Activities on Water-Rock Interactions in Surface Water of Lijiang River	ZHAO Hai-juan, XIAO Qiong, WU Xia, <i>et al.</i> (4108)
Distinguishing the Properties and Sources of the Dissolved Organic Matter in Karst Reservoir Water During Winter Using Three-Dimensional Fluorescence Spectrum Technology: A Case Study in Wulixia Reservoir of Guangxi Province	LU Xiao-xuan, PENG Wen-jie, LI Qiang, <i>et al.</i> (4120)
Analysis of Temporal and Spatial Variations in Trace Element Migration in Karst Critical Zone: An Example of Jiguan Cave, Henan	LIANG Sha, YANG Yan, ZHANG Na, <i>et al.</i> (4130)
Eutrophication and Characteristics of Cyanobacteria Bloom in the Summer in Guishi Reservoir	GOU Ting, MA Qian-li, WANG Zhen-xing, <i>et al.</i> (4141)
Spatial and Temporal Distribution of Chlorophyll a and Its Relationship to Algae and Environmental Factors in Aha Reservoir	LUO Yi-fu, LI Lei, LI Qiu-hua, <i>et al.</i> (4151)
Spatio-temporal Variations in Phytoplankton Community in Shahe Reservoir, Tianmuhu, China	SUN Xiang, ZHU Guang-wei, YANG Wen-bin, <i>et al.</i> (4160)
Spatio-temporal Variations, Contamination and Potential Ecological Risk of Heavy Metals in the Sediments of Chenghai Lake	YU Zhen-zhen, LIU En-feng, ZHANG En-lou, <i>et al.</i> (4169)
Characteristics of Phosphorus Output Through Runoff on a Red Soil Slope Under Natural Rainfall Conditions	ZUO Ji-chao, ZHENG Hai-jin, XI Tong-hang, <i>et al.</i> (4178)
Occurrence, Distribution and Health Risk of the Phthalate Esters in Riparian Soil in the Fluctuating Zone of the Three Gorges Reservoir	YANG Ting, HE Ming-jing, YANG Zhi-hao, <i>et al.</i> (4187)
Seasonal Distribution, Composition, and Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Organochlorine Pesticides in the Main Stream of the Luanhe River	WANG Yi-zhen, ZHANG Shi-lu, KONG Fan-qing, <i>et al.</i> (4194)
Occurrence and Human Exposure Risk Assessment of Organophosphate Esters in Drinking Water in the Weifang Binhai Economic-Technological Development Area	DONG Zheng, MA Yu-long, LI Jun-qi, <i>et al.</i> (4212)
Contamination Characteristics and Human Exposure to Organophosphate Flame Retardants in Road Dust from Suzhou City	LI Jing, WANG Jun-xia, XU Wan-ting, <i>et al.</i> (4220)
Cancer Risk of Human Intake of PAH-Contaminated Particles Based on Hand-to-Mouth Activities	TONG Rui-peng, YANG Xiao-yi, ZHANG Lei, <i>et al.</i> (4228)
Spatio-temporal Evolution of Groundwater Vulnerability Based on Spatial Autocorrelation	LIU Yu, LAN Shuang-shuang, ZHANG Yong-xiang, <i>et al.</i> (4236)
Preparation of Ag-AgI/CN/MA Composites and Their Visible-light Photocatalytic Performance	ZHANG Sai, ZHANG Li-li, HU Chun (4245)
Effect of <i>Eichhornia crassipes</i> on Ammonification and Denitrification Microorganisms in Eutrophic Freshwaters	LI Jie, JIANG Li-juan, WANG Xiao-lin, <i>et al.</i> (4253)
Utilization of Copper (II) Wastewater for Enhancing the Treatment of Chromium (VI) Wastewater in Microbial Fuel Cells	XIONG Xiao-min, WU Xia-yuan, JIA Hong-hua, <i>et al.</i> (4262)
Efficiency and Microecology of a Soil Infiltration System with High Hydraulic Loading for the Treatment of Swine Wastewater	SU Cheng-yuan, LIU Fan-fan, ZHONG Yu, <i>et al.</i> (4271)
Effects of Bacteria on the Growth of and Lipid Accumulation in <i>Chlorella pyrenoidosa</i> Cultivated in Municipal Wastewater	TU Ren-jie, JIN Wen-biao, HAN Song-fang, <i>et al.</i> (4279)
Enhanced Antibiotic Resistant Bacteria Removal from Wastewater Treatment Plant by Different Disinfection Technologies	LIU Ya-lan, MA Cen-xin, DING He-zhou, <i>et al.</i> (4286)
Coking Wastewater Treatment Efficiency and Comparison of Acute Toxicity Characteristics of the AnMBR-A-MBR and A ² -MBR Processes	ZHU Jia-di, LI Fei-fei, CHEN Li-jun (4293)
Stability of the CANON Process Based on Real-Time Control Technologies	SUN Yan-fang, HAN Xiao-yu, ZHANG Shun-jun, <i>et al.</i> (4302)
Improving Nitrogen and Phosphorus Removal from Reclaimed Water Using a Novel Sulfur/Iron Composite Filler	ZHOU Yan-qing, HAO Rui-xia, LIU Si-yuan, <i>et al.</i> (4309)
Start-up and Capacity Enhancement of a Partial Nitrification Pilot Reactor in Continuous Flow	ZHU Qiang, LIU Kai, DONG Shi-yu, <i>et al.</i> (4316)
Quick Start-up Performance of Combined ANAMMOX Reactor Based on Different Inoculated Sludge Types	LÜ Gang, LI Tian, XU Le-zhong, <i>et al.</i> (4324)
Effect of Two-Stage Aeration on Nitrogen Removal Performance of Aerobic Granular Sludge	WANG Wen-xiao, BIAN Wei, WANG Meng, <i>et al.</i> (4332)
Construction of a High Efficiency Anaerobic Digestion System for Vinegar Residue	ZHOU Yun-long, XU Zhi-yang, ZHAO Ming-xing, <i>et al.</i> (4340)
Comparison of Ecological Risk Assessment Based on the Total Amount and Speciation Distribution of Heavy Metals in Soil: A Case Study for Longyan City, Fujian Province	WANG Rui, CHEN Ming, CHEN Nan, <i>et al.</i> (4348)
Heavy Metal Contamination of Soils and Crops near a Zinc Smelter	CHEN Feng, DONG Ze-qin, WANG Cheng-cheng, <i>et al.</i> (4360)
Characteristics and Influencing Factors of CH ₄ Emissions from the Drawdown Area of the Three Gorges Reservoir	CHAI Xue-si, HAO Qing-ju, HUANG Zhe, <i>et al.</i> (4370)
Effects of Plastic Film Mulching on Nitrous Oxide Emissions from a Vegetable Field	FENG Di, HAO Qing-ju, ZHANG Kai-li, <i>et al.</i> (4380)
Effects of Bamboo Biochar on Greenhouse Gas Emissions During the Municipal Sludge Composting Process	XIANG Qiu-jie, YANG Yu-han, ZHANG Cheng, <i>et al.</i> (4390)
Removal of Cd from Soil by <i>Aspergillus fumigatus</i> in a Semi-solid Culture	CHEN Yao-ning, WANG Yuan-nan, LI Yuan-ping, <i>et al.</i> (4398)
Removal of Chlortetracycline and Morphological Changes in Heavy Metals in Swine Manure Using the Composting Process	WEN Qin-xue, CAO Yong-sen, CHEN Zhi-qiang (4405)
Remediation of Petroleum-Contaminated Soil Using a Bioaugmented Compost Technique	WU Man-li, CHEN Kai-li, YE Xi-qiong, <i>et al.</i> (4412)
Effects of Microbial Diversity on Soil Carbon Mineralization	AN Li-yun, LI Jun-jian, YAN Jun-xia, <i>et al.</i> (4420)
Ozone Deposition and Risk Assessment for a Winter Wheat Field; Partitioning Between Stomatal and Non-stomatal Pathways	XU Jing-xin, ZHENG You-fei, ZHAO Hui, <i>et al.</i> (4427)
Progress in the Studies of Precipitation Chemistry in Acid Rain Areas of Southwest China	ZHOU Xiao-de, XU Zhi-fang, LIU Wen-jing, <i>et al.</i> (4438)