

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第6期

Vol.39 No.6

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

北京市二次有机气溶胶生成潜势的日变化规律 刘俊, 楚碧武, 贺泓 (2505)

太原冬季 PM_{2.5} 影响霾污染的关键尺度谱特征 杨素英, 余欣洋, 赵秀勇, 李义宇, 孙洪娉, 田芷洁, 李岩, 吴尚, 王梓航 (2512)

盘锦市冬季 PM_{2.5} 水溶性离子特征及来源分析 张蕾, 姬亚芹, 王士宝, 赵静琦, 张军, 李越洋, 张伟 (2521)

广州市天河区 2016 年雨季挥发性有机物污染特征及来源解析 古颖纲, 虞小芳, 杨闻达, 田智林, 李梅, 程鹏 (2528)

热带树木燃烧颗粒物中脱水糖和醋非烯的排放特征 金诚妙, 崔敏, 韩勇, 陈颖军, 唐娇, 李军, 张干 (2538)

天津地区污染天气分析中垂直扩散指标构建及运用 蔡子颖, 韩素芹, 张敏, 姚青, 刘敬勇 (2548)

亚热带农田和林地大气氨湿沉降与混合沉降比较 朱潇, 王杰飞, 沈健林, 肖润林, 王娟, 吴金水, 李勇 (2557)

京津冀地区黄标车政策的总量减排效益评估 卢亚灵, 周佳, 程曦, 张伟, 蒋洪强 (2566)

北京北运河河流生态系统健康评价 顾晓昀, 徐宗学, 刘麟菲, 殷旭旺, 王汨 (2576)

长江武汉段丰水期水体和沉积物中多环芳烃及邻苯二甲酸酯类有机污染物污染特征及来源分析 董磊, 汤显强, 林莉, 邴超, 黎睿, 吴敏 (2588)

福建省敖江下游抗生素抗性基因分布特征 张丹丹, 郭亚平, 任红云, 周昕原, 黄福义, 张娴 (2600)

三峡库区支流河口沉积物重金属分布特征及风险评价 方志青, 陈秋禹, 尹德良, 王志康, 孙涛, 王永敏, 谢德体, 王定勇 (2607)

三峡水库蓄水至 175 m 后干流沉积物理化性质与磷形态分布特征 潘婵娟, 黎睿, 汤显强, 夏振尧, 李青云, 杨文俊, 许文年 (2615)

基于水化学和稳定同位素的白洋淀流域地表水和地下水硝酸盐来源 孔晓乐, 王仕琴, 丁飞, 梁慧雅 (2624)

天目湖沙河水库热分层变化及其对水质的影响 孙祥, 朱广伟, 笄文怡, 余茂蕾, 杨文斌, 朱梦圆, 许海, 国超旋, 余丽, 李恒鹏, 李慧贇 (2632)

重庆雪玉洞洞穴滴水水文地球化学时空变化特征及其环境意义 曾泽, 蒋勇军, 吕现福, 曾思博, 胡刘焯, 雷佳琪 (2641)

岩溶地表河旱季有色溶解有机质组成及来源: 以金佛山碧潭河为例 刘跃, 贺秋芳, 刘宁坤, 刘九程, 王正雄, 段世辉 (2651)

托来河流域不同海拔降水稳定同位素的环境意义 李永格, 李宗省, 冯起, 肖莲柱, 吕越敏, 桂娟, 袁瑞丰, 张百娟 (2661)

五里峡水库初级生产力对水气界面二氧化碳和甲烷排放速率时空变化的影响 彭文杰, 李强, 宋昂, 靳振江 (2673)

西南山区典型河道型水库藻类功能群时空演替特征及其影响因素: 以紫坪铺水库为例 张耀文, 李洪, 李嘉, 宋洋, 张陵蕾, 李永, 蒲迅赤, 黄文典 (2680)

四明湖水库浮游植物功能类群的季节演替及其影响因子 郑诚, 陆开宏, 徐镇, 郑志明, 朱津永 (2688)

营养盐添加对水华蓝藻——卵孢金胞藻生长和竞争影响的原位实验 王梦梦, 张玮, 张军毅, 尚光霞, 杜彩丽, 王丽卿 (2698)

植物配置与进水碳氮比对沉水植物塘水质净化效果的影响 刘森, 陈开宁 (2706)

江汉平原水稻灌排单元沟渠中氮磷变化特征及其环境风险 华玲玲, 张富林, 翟丽梅, 刘宏斌, 范先鹏, 王洪霞 (2715)

冀西北典型北方小城镇污水处理厂中抗生素的分布和去除 柴玉峰, 张玉秀, 陈梅雪, 王瑞, 柳蒙蒙, 郑嘉熹, 魏源送 (2724)

臭氧-粉末炭联用作为预处理缓解膜污染的效果与机制 董秉直, 高昊旸, 胡孟柳 (2732)

中试 SAD-ASBR 系统处理含盐废水的启动与工艺特性 于德爽, 唐佳佳, 张军, 王晓霞, 赵红, 韩长民, 孙捷 (2740)

海藻酸钙/聚 N-异丙基丙烯酰胺半互穿网络凝胶球的除磷性能 曾学阳, 骆华勇, 张耀坤, 荣宏伟, 曾子君, 钟广汇 (2748)

玉米淀粉废水短程硝化快速启动及其稳定性 龙北生, 刘迅雷, 刘红波, 杨靖新, 袁树森 (2756)

硝化细菌的培养及包埋固定化中试 杨宏, 胡银龙 (2763)

不同运行策略下厌氧氨氧化的脱氮性能 安芳娇, 彭永臻, 董志龙, 邵兆伟, 赵智超, 黄剑明, 陈永志 (2770)

高含固污泥厌氧消化中蛋白质转化规律 詹瑜, 施万胜, 赵明星, 许之扬, 阮文权, 宋联, 朱葛 (2778)

污泥富磷堆肥前后重金属赋存形态及释放能力变化 李玉, 方文, 祁光霞, 魏勇红, 刘建国, 李润东 (2786)

丝状菌污泥膨胀对脱氮除磷功能菌群的影响 高晨晨, 游佳, 陈轶, 郑兴灿, 尚巍, 张文安 (2794)

同步去除并富集磷酸盐生物膜驯化过程中微生物种群分析 孟璇, 潘杨, 章豪, 廖恒弘, 徐林建, 冯鑫, 单捷 (2802)

四环素对人粪便好氧堆肥过程及微生物群落演替的影响 时红蕾, 王晓昌, 李倩, 刘源 (2810)

长期定位有机物料还田对关中平原夏玉米-冬小麦轮作土壤 NO 排放的影响 袁梦轩, 王晋峰, 谭跃慧, 魏静, 杨学云, 顾江新 (2819)

菌渣还田量对紫色水稻土净温室气体排放的影响 祁乐, 高明, 周鹏, 王富华, 高泳钦, 陈仕奇, 吴思琪, 邓静霖, 文婷 (2827)

¹³C 脉冲标记法定量冬小麦光合碳分配及其向地下的输入 孙昭安, 陈清, 韩笑, 吴文良, 孟凡乔 (2837)

西南喀斯特区植被恢复对土壤氮素转化通路的影响 杨怡, 欧阳运东, 陈浩, 肖孔操, 李德军 (2845)

江苏海岸带土壤重金属来源解析及空间分布 吕建树, 何华春 (2853)

黄河下游典型区域土壤重金属来源解析及空间分布 于元赫, 吕建树, 王亚梦 (2865)

典型小城市土壤重金属空间异质性及风险评价: 以临安市为例 郑晴之, 王楚栋, 王诗涵, 林子也, 赵科理, 吴东涛, 傅伟军 (2875)

西南某铅锌矿区农田土壤重金属空间主成分分析及生态风险评价 周艳, 陈楠, 邓绍坡, 王金忠, 张胜田, 龙涛, 李群, 林玉锁, 吴运金 (2884)

典型山核桃产区土壤重金属空间异质性及风险评价 张红桔, 赵科理, 叶正钱, 许斌, 赵伟明, 顾晓波, 张华锋 (2893)

生物炭添加对湿地植物生长及氧化应激响应的影响 黄磊, 陈玉成, 赵亚琦, 肖广全, 杨志敏 (2904)

厌氧条件水稻土铁对砷释放的影响 王欣, 钟松雄, 陈志良, 何宏飞, 董家华, 陈晓丽 (2911)

矿业活动影响区稻田土壤和稻米中重金属含量及健康风险 田美玲, 钟雪梅, 张云霞, 余元元, 庞瑞, 周浪, 宋波 (2919)

硅酸钙和生物腐殖肥复配对葱生长和镉吸收的影响 刘德玲, 尹光彩, 陈志良, 林亲铁, 刘千钧, 钟松雄, 黄玲, 张建强 (2927)

吉林四平设施土壤和蔬菜中重金属的累积特征 李莲芳, 朱昌雄, 曾希柏, 李红娜, 叶婧, 李峰, 吴翠霞 (2936)

喷施锌肥对油菜镉生物可给性的影响 王林, 谷朋磊, 李然, 徐应明, 孙约兵, 梁学峰, 代晶晶 (2944)

贵州草海底栖动物汞分布及其对沉积物汞的响应特征 许议元, 曾玲霞, 何天容, 陈梦瑜, 钱晓莉, 李振吉 (2953)

废旧轮胎翻新过程中多环芳烃排放及健康风险 付建平, 赵波, 黎玉清, 刘沙沙, 尹文华, 黄锦琼, 周长风, 张素坤, 贺德春, 韩静磊 (2963)

县级尺度的重庆市碳排放时空格局动态 孙秀峰, 施开放, 吴健平 (2971)

颗粒尺寸对纳米氧化物环境行为的影响 严玉鹏, 唐亚东, 万彪, 王小明, 刘凡, 冯雄汉 (2982)

防晒剂的海洋环境行为与生物毒性 朱小山, 黄静颖, 吕小慧, 杜永芬, 蔡中华 (2991)

《环境科学》征订启事 (2527) 《环境科学》征稿简则 (2723) 信息 (2826, 2852, 2910)

重庆雪玉洞洞穴滴水水文地球化学时空变化特征及其环境意义

曾泽, 蒋勇军*, 吕现福, 曾思博, 胡刘婵, 雷佳琪

(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)

摘要: 为揭示不同类型的洞穴滴水水文地球化学指标季节变化特征及其对外界气候变化的响应机制, 从 2015 年 3 月至 2017 年 3 月对重庆丰都雪玉洞内的 4 处滴水点的地球化学指标进行两年的动态监测, 结果表明, 4 个滴水点的水化学类型主要为 HCO_3^- - Ca^{2+} 型, 且常年处于沉积状态, 但不同类型的滴水点在滴量及离子浓度方面差异明显; 受制于基岩溶蚀作用、稀释作用、先期沉积作用(PCP)等地球化学进程, 4 个滴水点的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 、EC、pH、 $p\text{CO}_2$ 、SIc 等地球化学指标具有显著的季节变化规律, 可以很好地响应外部气候环境变化; 不同类型滴水点的 Mg/Ca 比变化规律并不一致, 这与每个滴水点的运移路径不同及 PCP 强度不同有关; 4 个滴水点的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 受到土壤 CO_2 浓度及水动力条件的影响, 与外界气温降水量均表现出一定的相关性, 但在以管道流为主的滴水点中, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 往往在短时间尺度上表现出雨量效应。

关键词: 雪玉洞; 洞穴滴水; 地球化学特征; Mg/Ca; $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$

中图分类号: X143 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)06-2641-10 DOI: 10.13227/j.hjx.201709080

Spatial and Temporal Variation Characteristics of Drip Water Hydrogeochemistry in the Xueyu Cave of Chongqing and Its Implications for Environmental Research

ZENG Ze, JIANG Yong-jun*, LÜ Xian-fu, ZENG Si-bo, HU Liu-chan, LEI Jia-qi

(Chongqing Key Laboratory of Karst Environment, School of Geographical Sciences, Southwest University, Chongqing 400715, China)

Abstract: Geochemical indexes of drip water were monitored to unveil their seasonal variability and response mechanism to the external climate from March 2015 to March 2017 at four sites in Xueyu Cave, Chongqing municipality. The results showed that four drips show a significant difference in ion concentration and discharge despite all sites having simple HCO_3^- - Ca^{2+} waters and being super-saturated with respect to calcite. Being subject to geochemical processes, such as bedrock dissolution, dilution, and prior calcite precipitation (PCP), the geochemistry indexes, such as Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , EC, pH, $p\text{CO}_2$, and SIc, at the four sites showed extraordinary seasonal variations and could perfectly respond to external climate events. Due to the difference of migration pathways and PCP intension, different types of drip water had diverse seasonal variations in Mg/Ca. Affected by soil CO_2 content and hydrodynamic conditions, the $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ of all sites had correlations with external temperature or precipitation. On a short time scale, the $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ values reflected the precipitation amount in the site with its flow path controlled by conduit flow.

Key words: Xueyu Cave; drip water; geochemical feature; Mg/Ca; $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$

在中低纬度地区, 洞穴沉积物凭借其特有的高分辨率一直是重建古气候, 研究古环境演变的重要载体^[1], 其丰富的代用指标如 $\delta^{13}\text{C}$ ^[2]、 $\delta^{18}\text{O}$ ^[3]、微量元素^[4]、荧光层^[5]等, 都可反映温度、降水、植被、水动力条件等古环境信息。

洞穴滴水作为形成洞穴沉积物和外界环境的媒介, 通常来源于大气降水, 在其穿透土壤层与基岩层的过程中, 其携带的生态环境信号会受到包括当地土壤与基岩的组成^[6]、入渗途径的类型(管道流、裂隙流以及它们不同比例组成的中间态)^[7]、水-岩-气作用的强度与类型^[8]及方解石前期沉积作用(prior calcite precipitation, PCP)^[9, 10]等多因素的影响, 最后通过滴水脱气沉积在洞穴沉积物中得以保

留^[11]。上述过程的复杂性与多变性使得洞穴沉积物气候代用指标的解译仍存在很大争议^[12, 13]。因此, 对洞穴滴水的地球化学指标进行研究, 分析各类代用指标在年际、季节尺度上随地表气候的变化特征, 对应用洞穴沉积物进行古气候重建、了解过去全球变化以及环境演化特征以及揭示未来短尺度内气候和环境变化的趋势等具有重要意义^[14, 15]。

国外对洞穴滴水的监测工作开展较早, Baker

收稿日期: 2017-09-09; 修订日期: 2017-11-30

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFC0502306); 国家自然科学基金项目(41472321); 重庆市自然科学基金项目(CSTC2016JCYJYS0003)

作者简介: 曾泽(1992~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为资源环境与 GIS 应用, E-mail: 364667193@qq.com

* 通信作者, E-mail: jiangyj@swu.edu.cn

等^[16]在法国 Crotte de Villars 洞穴中的研究发现滴水的滴率、pH、电导率、 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 等监测指标均对外界气温降水的变化有显著响应, Tooth 等^[17]在爱尔兰西南部的 Crag 洞研究发现滴水的水化学性质受到稀释效应、活塞效应、方解石前期沉积效应的影响, 表现出季节性的规律变化. Spötl 等^[18]在 Obir 洞穴的监测中发现冬季由洞内外气温差引起的通风效应导致滴水 CO_2 脱气加剧, 使滴水中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 、 Mg/Ca 、 Sr/Ca 显著增大. Faimon 等^[19]通过对滴水滴量、电导率及 pH 高精度的监测指出在同一个洞穴中由于渗流途径的不同存在“敏感”点与“非敏感”点, 导致它们对外界气候变化的响应也有所不同.

国内方面, 王新中等^[20]在北京石花洞针对滴水 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 等离子浓度的研究发现土壤组分的季节性淋溶对滴水的水化学组成有重要影响, 初步阐释了 Mg/Ca 比的变化机制及对降雨的指示意义. 张美良^[21]等在桂林盘龙洞的监测发现洞穴水的化学特性还受到大气降水、洞顶基岩厚度、入渗水的滞留时间等因素的控制. 王世杰等^[22]对贵州七星洞的研究指出滴水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 不仅继承上覆植被、土壤的环境信息, 还受到基岩层各种水文地球化学进程的影响. 综合来看, 目前对滴水的监测大多关注滴水水化学性质随时间序列的变化, 而 Finch 等^[23]的研究发现即使在同一洞穴中, 生长在同一时期的石笋却呈现出不同的气候记录信息, 这说明不同滴水点由于其上覆土壤层厚度、基岩厚度及渗流路径的不同可能携带完全不一样甚至相反的气候信号.

因此, 因此在同一个洞穴中针对多个滴水点进行多指标监测, 分析不同滴水点的各类代用指标对气候信息的响应过程对于理解这种气候记录的差异性至关重要.

本文选取重庆丰都雪玉洞为研究地点, 于 2015 年 3 月至 2017 年 3 月对洞内 4 处滴水点的各项水文水化学指标进行了为期两年的观测, 借此探究不同滴水点的地球化学变化特征及其对外界气候变化可能存在的不同的响应机制, 以期对洞穴沉积物的古环境信息解译机制提供进一步的理论参考.

1 材料与方法

1.1 研究区概况

丰都雪玉洞 (N29°47'00", E107°47'13") 位于长江一级支流龙河下游, 洞口海拔 233 m, 高出龙河水水平面 55.5 m^[24], 距离丰都新县城 12 km, 因洞内次生沉积物种类丰富且色泽雪白如玉而得名. 夏季受西南季风和东南季风双重影响, 多年平均降雨量为 1 072 mm, 降雨集中在 4 ~ 10 月, 多年平均气温为 17.5℃, 属于典型亚热带湿润季风气候^[25]. 雪玉洞发育在川东平行岭谷方斗山背斜北西翼的三叠系飞仙关组 (T₁f) 薄至中厚层灰岩中 (如图 1), 岩层产状为 310°∠43°. 洞穴顶板岩层厚 150 ~ 250 m, 上覆植被以常绿阔叶林和灌丛为主, 土壤厚度极不均匀, 在坡地上通常只有 20 cm 左右, 而在顶部洼地地区通常大于 80 cm^[26]. 大气降水是整个洞穴系统唯一补给源, 其流域面积为 13 km² 左右. 内部已探明长度约为 1 644 m, 根据高程可分为 3 层, 底层

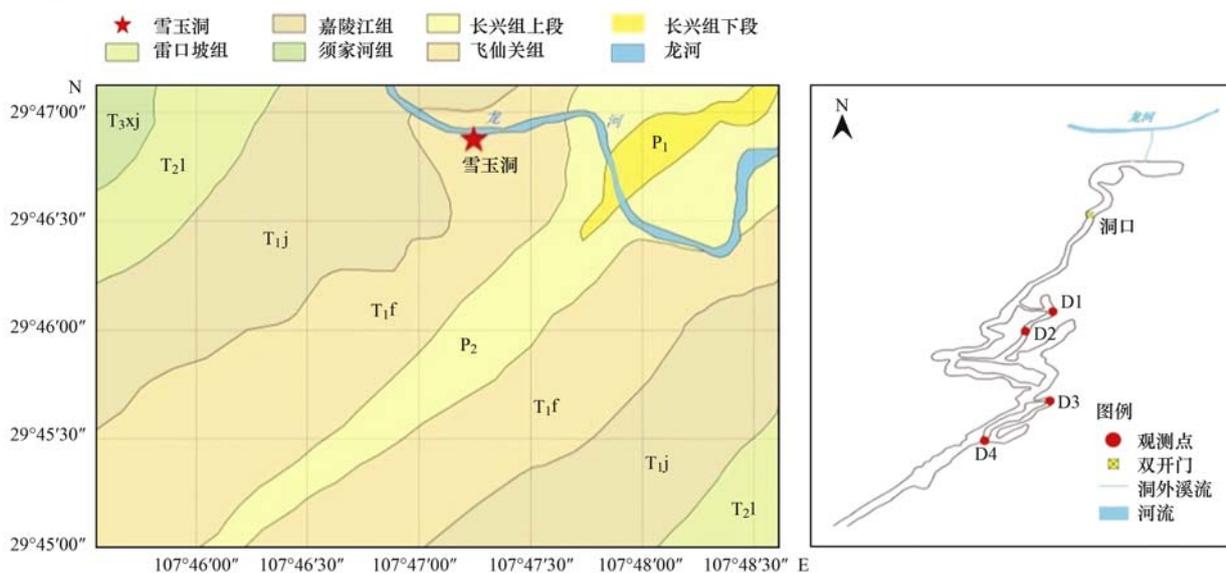


图 1 雪玉洞地层图及监测点位置示意

Fig. 1 Stratigraphic map of Xueyu Cave and sampling sites

发育有一条地下河, 洞内温度稳定在 17.2℃, 相对湿度为 76.7% ~ 100%^[27]. 地下河出口是进入雪玉洞的唯一洞口, 此次研究基于前人基础, 在洞内选取了 4 个滴水点 (D1、D2、D3、D4) 进行监测 (如图 1), 其中 D1、D2 点位于洞穴中层, 其上覆基岩较薄, 离洞口距离较近, D3、D4 点位于洞穴上层, 其上覆基岩较厚, 离洞口距离较远^[28].

1.2 样品采集与保存

在 2015 年 3 月至 2017 年 3 月期间, 每月下旬进洞一次进行样品的采集与相关水文地球化学指标的现场测定 (2016 年 7 月 9 日丰都县遭受特大暴雨, 通往雪玉洞景区的桥被洪水冲毁, 景区被迫关闭并于 9 月再次对外开放, 因此 7、8 月未能采集到样品). 每个采样点收集 4 瓶水样以测试阴阳离子, $\delta^{18}\text{O}$ 同位素和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 同位素 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 同位素采样工作于 2016 年 6 月截止). 水样采集前, 先将清洗过的采样瓶现场润洗 3 次以上. 用高密度聚乙烯塑料瓶采集阴阳离子, 并向阳离子瓶中加入 1:1 的 HNO_3 酸化至 $\text{pH} < 2$, 以保持阳离子活性. 用 10 mL 棕色避光玻璃瓶采集同位素样品, 向测试 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的瓶中加入 2 滴饱和 HgCl_2 , 避免微生物活动引起样品同位素分馏. 最后将所有样品瓶口密封, 带回实验室置于冰箱中避光冷藏. 现场使用德国产的多参数水质分析仪 (WTW3430) 测定水体温度、 pH 值和电导率 (EC), 精度分别为 0.1℃、0.001 和 $1 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. 使用德国 Merck 公司产的碱度计滴定水中 HCO_3^- 和 Ca^{2+} 浓度, 测量精度为 $0.01 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 使用秒表通过 10 mL 量杯收集滴水计算滴量, 单位为 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. 气象数据使用洞外安装的美国 Davis 公司生产的 VantagePro2 野外气象站自动监测数据, 采样间隔为 15 min, 其中气温和降水量的精度为 0.1℃ 和 0.01 mm.

1.3 样品实验分析

Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 等阳离子使用美国 Perkin-Elmer 公司生产的 Optima2100DV 电感耦合等离子发射光谱仪 (ICP-OES) 进行测定, 检测精度可达 $0.0001 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 相对误差 $< 2\%$. 阴离子中 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 使用瑞士 Metrohm 公司产 761 型离子色谱仪测定, 其精度可达 $1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 绝对误差 $< 1\%$. Cl^- 以铬酸钾作指示剂, 采用 AgNO_3 滴定法测定, 精度为 $0.01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 以上阴阳离子分析测试在西南大学地球化学与稳定同位素实验室和水化学实验室进行. $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 样品测试在中国农业科学院环境稳定同位素实验室进行, 结果以 V-PDB 标准

给出, 分析精度为 $\pm 0.08\%$; $\delta^{18}\text{O}$ 同位素样品测试在中国地质科学院岩溶地质研究所进行, 结果以 V-SMOW 标准给出, 分析精度为 $\pm 0.2\%$. 方解石饱和指数 (SIc) 和 CO_2 分压 ($p\text{CO}_2$) 通过水温、 pH 值以及 7 种主要离子 (Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 HCO_3^-) 计算, 使用 WATSPEC 软件完成^[29]. 其中 $p\text{CO}_2$ 计算公式为:

$$p\text{CO}_2 = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{K_{\text{H}}K_1} \quad (1)$$

式中, $[\text{HCO}_3^-]$ 、 $[\text{H}^+]$ 分别为水中 HCO_3^- 、 H^+ 活度; K_{H} 为亨利常数, K_1 为碳酸电离常数; 在得到 $p\text{CO}_2$ 计算结果后将其单位转换为体积分数.

SIc 计算公式为:

$$\text{SIc} = \lg\left(\frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]}{K_c}\right) \quad (2)$$

式中, $[\text{Ca}^{2+}]$ 、 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 分别为水中 Ca^{2+} 、 CO_3^{2-} 活度; K_c 为方解石溶于水的平衡常数.

2 结果与分析

2.1 滴水水文特征

4 个点均为常年滴水点, 但每个点之间的水文特征差异明显. 其中 D1、D2 点的滴量年际变化范围较大, 以 D1 最为显著, 两点滴量分别为 $1 \sim 63 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 $1 \sim 11.5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 而 D3、D4 点的滴量变化范围则相对较小, 分别为 $0.9 \sim 5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 $1 \sim 3.5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. 根据 Baker 等^[30] 通过滴水点的最大滴量及对应的 CV 值 (变异系数) 对滴水水文类型进行划分的方法, 再结合 4 个滴水点各自滴量的变化特征可将 4 个滴水点分为两类: I 类“敏感”滴水点, 包括 D1 和 D2; II 类“稳定”滴水点, 包括 D3 和 D4 (如图 2). 对比两类滴水点滴量变化的时间序列可发现 (如图 3), I 类滴水点通常对降雨响应迅速, 其滴量基本能对当月降雨量有较好反映, 尤其是在 2015 年 6 月月降水量达到 369 mm 时, 两个点的滴量都达到了该年度内的峰值. 而到旱季时, 随着降雨量的减少, 两个点的滴量也迅速减少至 $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 左右. 而 II 类滴水点滴量小且稳定, 两个滴水点的滴量在整个观测期间都稳定在 $2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 左右, 只是在雨季时有略微增加, 表现出对降雨响应不敏感的水文特征. 此外, 2016 年 3 ~ 6 月期间, 降水量呈逐月增加的趋势, I 类滴水点在 4 月滴量便开始明显增加, 而 II 类滴水点中的 D3 在 5 月才从 $1.5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 增加到 $5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 表现出对降雨响应的滞后性.

洞穴滴水的滴速滴量对降雨的响应过程受到多因素控制,包括地表植被类型与密度,土层及基岩层厚度,以及下渗通道及路径等^[31]. Baker 等^[16]和王新中等^[20]的研究也发现在雨季初期,由于前期的长期干旱导致土壤水分处于非饱和状态,降雨优先被土壤层吸收,滴水对雨季前期的降雨通常无响应.这与雪玉洞前两个滴水点(D1、D2)所观测到的现象不符,推测可能是因为雪玉洞上覆土壤层较薄^[32],加之其运移途径较短,降水能快速地穿透岩层到达滴水点所致.此外,很多研究证明滴水在基岩中的补给途径通道复杂且不均一,导致外部降水信号在到达滴水点时会有延迟或减弱,这也解释了D3点滴量5月才开始上升的现象^[11,19,33]. D1、D2对降雨响应敏感,在雨季滴量波动范围大,说明其渗流途径以较大空隙组成的管道流为主^[19,34]. D3点滴量在雨季略有上升,对降雨的响应有滞后现象,说明渗流途径管道流与裂隙流并存,而D4的滴量常年保持稳定,说明其补给主要来源于裂隙流^[10]. 滴水滴量的监测说明不同洞穴滴水点对降水变化的响应存在空间差异性,进一步研究滴水的水化学特征有助于加深对其携带的气候信息的认识.

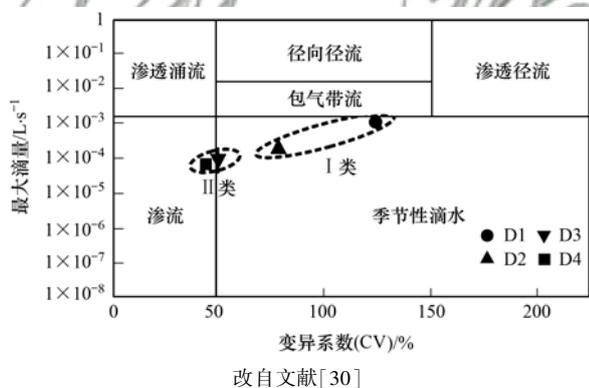
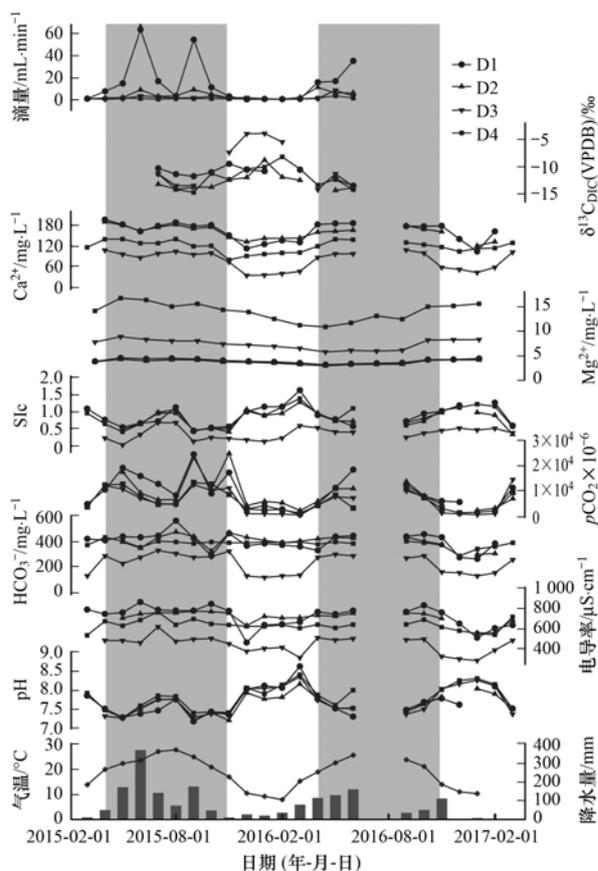


图2 滴水水文特征类型分布

Fig. 2 Distribution diagram of drip characteristics

2.2 滴水水化学特征

雪玉洞滴水的主要阴阳离子为 Ca^{2+} 、 HCO_3^- , 经计算4个监测点 Ca^{2+} 占阳离子总量的平均值为88%, HCO_3^- 占阴离子总量的平均值为87%, 因此滴水的水化学类型为 HCO_3^- - Ca^{2+} 型, 但不同类型的滴水点其水化学组成仍有区别. I类滴水点中D1、D2的 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 的浓度变化范围和均值非常靠近(如表1), 其 Ca^{2+} 的平均浓度分别为 $162 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 与 $159 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 明显高于II类中的D3($78 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)和D4($118 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 与此对应I类滴水点中D1、



图中灰色阴影为雨季(4~10月)

图3 滴水水文地球化学指标及 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 变化特征

Fig. 3 Variations of hydrogeochemical indexes and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ in drip waters

D2的 HCO_3^- 的平均浓度为 $402 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $401 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 也高于II类中的D3($226 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)和D4($383 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). 而 Mg^{2+} 离子却表现出了相反的现象, D1、D2的 Mg^{2+} 平均浓度为 $4.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $3.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 低于D3($7.4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)和D4($14.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). 这与前人在雪玉洞的研究结果类似^[35], 出现这种差异与它们各自的水运移通道、地下水滞留时间长短不同有关^[36].

滴水中的 Mg^{2+} 来源于上覆土壤的淋滤和下伏基岩的溶蚀. 此外, 滴水中的 Mg^{2+} 含量还受岩溶水运移路径、基岩组成、水-岩反应时间的影响^[37]. Wu等^[35]的研究指出雪玉洞的基岩 Mg/Ca 摩尔分数为0.59%~3.53%, 属于低镁方解石. 根据前水文特征的分析, D1、D2两个点属于快速运移的管道流, 岩溶水在岩层中的滞留时间较短, 其地下水循环较快, 加之白云石溶解度低, 因此 Mg^{2+} 含量较低^[6], 而D3、D4以裂隙流为主, 尤其是D4, 其水-岩接触时间较长, 白云石溶解较为充分, 因此D4的 Mg^{2+} 含量最高, D3次之. 同时, 由于水和方

解石之间 Mg 元素的分配系数为:

$$K_{Mg} = [Mg/Ca]_{\text{Calcite}} / [Mg/Ca]_{\text{Fluid}} \quad (3)$$

其值在雪玉洞常年恒定的气温 17.5℃ 中约为 0.021 4^[38], 远远小于 1, 导致岩溶水在沉积过程中 Ca²⁺ 优先于 Mg²⁺ 沉积, 进入固态. D3、D4 水分的滞留时间较 D1、D2 长, 过饱和的水在向下运移的过程中更容易发生 CO₂ 脱气和 PCP 作用^[6, 39], 导

致其 pCO₂、Ca²⁺ 和 HCO₃⁻ 下降, pH 上升.

经计算, 4 个滴水点方解石饱和指数 SIc 全年大于 0, 处于沉积趋势, 值得注意的是 D3 点 SIc 明显小于其它 3 个点, 这说明 D3 点的滴水在到达滴水点之前已发生了较大程度的沉积作用, 同时也解释了 D3 点的 Ca²⁺ 和 HCO₃⁻ 低于其它 3 个点的原因.

表 1 滴水水文地球化学指标平均值

Table 1 Average value of geochemical indexes in drip waters

滴水点分类	地点	统计指标	pH	EC /μS·cm ⁻¹	Ca ²⁺ /mg·L ⁻¹	Mg ²⁺ /mg·L ⁻¹	HCO ₃ ⁻ /mg·L ⁻¹	滴水 pCO ₂ × 10 ⁻⁶	SIc
I	D1	平均值	7.677	719	162	4.1	402	9.535	0.873
	D2	平均值	7.651	710	159	3.8	401	9.088	0.786
II	D3	平均值	7.823	441	78	7.4	226	5.989	0.359
	D4	平均值	7.811	594	118	14.1	383	6.194	0.849

3 讨论

3.1 滴水水化学指标与气候因子的关系

如图 3 所示, 在两年的监测中, 滴水的水化学指标呈现出明显的季节变化特征, 与洞外气温降水的变化存在同步性. 在雨季, 随着温度和降雨量的上升, 4 个滴水点滴水 pCO₂、Ca²⁺、Mg²⁺、HCO₃⁻、EC 上升, 而 pH、SIc 下降, 而在旱季, 滴水 pCO₂、Ca²⁺、Mg²⁺、HCO₃⁻、EC 下降, 而 pH、SIc 上升. 滴水来源于大气降水, 地表水与土壤水的垂直入渗^[17], 其 pCO₂ 受制于土壤层的 CO₂ 含量, 水-岩-气作用过程以及地下水在表层岩溶带的滞留时间等因素, 并直接控制着 pH 的变化^[34, 40]. 王晓晓等^[32]的研究发现雪玉洞上覆 CO₂ 浓度存在夏高冬低的趋势, 在夏季, 植物根呼吸和微生物活性增强, 土壤层 CO₂ 浓度升高, 随着降水的增加, 降水携带大量的 CO₂ 下渗进入洞穴, 导致滴水的 CO₂ 分压上升, pH 降低, 溶蚀能力增强, 导致滴水点的 Ca²⁺、Mg²⁺ 等离子浓度偏高^[18]. SIc 反映的是方解石的溶蚀沉积趋势, 它也受控于滴水的 pH 大小, SIc 虽常年大于 0, 但在雨季低于旱季, 这是因为夏季洞穴 CO₂ 浓度保持在一个高值^[41], 滴水与洞穴空气的 CO₂ 分压差不大, 且滴速较快, 故脱气与沉积现象并不明显.

4 个滴水点的 Ca²⁺、Mg²⁺ 和 HCO₃⁻ 浓度在每年的旱季(11 月 ~ 次年 3 月)浓度出现了不同程度的降低. 这是因为在旱季由于气温的降低, 土壤层中根呼吸和微生物活性减弱, 土壤 CO₂ 浓度降低, 导致下渗水的 pCO₂ 分压减低, 溶蚀能力减弱, 从

而滴水 Ca²⁺、Mg²⁺ 浓度降低^[17]. 此外加之降水量的减少, 地下水在表层岩溶带的滞留时间较雨季变长(旱季滴水的滴率比雨季低), 表层岩溶带中很多雨季被水充满的孔隙此时重新被空气填满, 与此同时洞穴 CO₂ 也处于较低状态^[41], 滴水在到达洞穴顶板后发生强烈的脱气作用, 导致 SIc 迅速升高, 引起 CaCO₃ 的快速沉积, 进一步导致 Ca²⁺ 和 HCO₃⁻ 浓度的降低^[7, 10]. 值得注意的是, 有研究发现旱季期间由于水-岩作用时间的延长导致 Ca²⁺ 较雨季反而有所上升^[42], 这与本研究的结果相反, 这是因为滴水中离子浓度除了受到水-岩作用影响外还受到稀释作用、PCP 作用、溶液 pH 等多种因素的影响, 在本研究中, 旱季时由于滴水强烈脱气的原因其 pCO₂ 分压较雨季大幅下降, 导致 CaCO₃ 的溶解性大幅降低^[43], 引起 CaCO₃ 不断从滴水中析出, 此时 PCP 过程对滴水中 Ca²⁺ 的“抑制”作用远远大于水-岩作用时间延长对 Ca²⁺ 的“促进”作用, 从而使 Ca²⁺ 和 HCO₃⁻ 浓度降低.

在 2015 年 6 月, 研究区发生了暴雨洪灾的极端天气, 仅一个月的降雨量就达到了 369.1 mm, 滴水点中除 D4 外其他 3 个点的 Ca²⁺ 都出现了不同程度的降低, 而对比当月滴量发现 3 个点都有大幅度地上升, 这表明 Ca²⁺ 的降低是因为降水的稀释作用引起的^[44]. 而不同滴水点其上覆岩层的厚度, 岩溶裂隙发育情况的不同则导致了其稀释程度的不同. 与 Ca 元素行为不同的是 3 个点 Mg²⁺ 的含量却保持在一个稳定值, 并没有表现出稀释效应, 相反 D4 的 Mg²⁺ 却出现了下降, 这种现象的产生或许跟降雨时期土壤中 Mg 元素的淋溶有关^[8, 37], 高强度的

降雨加大了对土壤营养元素的冲刷,从而抵消了稀释效应引起 Mg^{2+} 的降低,而 D4 点由于活塞效应的影响,运移通道上的“老水”被迅速推下来,其水-岩接触时间大大减少,从而导致了 Mg^{2+} 的降低.上述现象说明洞穴滴水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度对当地特大降水事件有明显的响应,但是不同滴水点由于其运移路径结构的不同其响应机制并不一样,在研究时应加以多指标的监测以区分其主导因素.

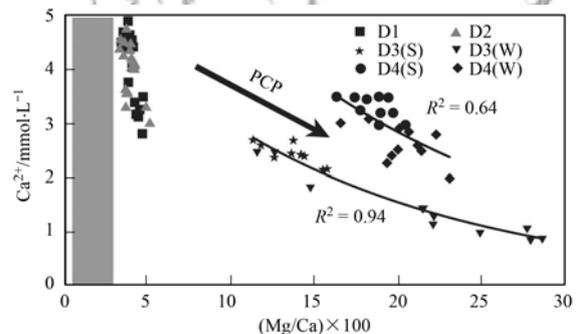
综合以上的研究发现,滴水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 等离子浓度和 EC、pH、 pCO_2 、SIc 等地球化学指标的变化受控于水-岩-气作用、PCP 作用和稀释作用等地球化学进程的强度.而这些地球化学进程的发生、持续时间及强度直接取决于洞外的气温和降水条件的变化,因此雪玉洞滴水的水化学指标可以快速地响应洞外的气候变化情况,这种短时间尺度的变化可能随沉积作用被记录在石笋中,为高分辨率古气候的重建提供了物质基础.

3.2 滴水中的 Mg/Ca 比与气候因子的关系

在古气候学以往的研究中,石笋中的 Mg/Ca 比常作为洞穴“温度计”^[45],但是越来越多的研究表明由石笋母体-滴水中 Mg/Ca 比的变化引起石笋中 Mg/Ca 比变化幅度远远超过由洞内温度变化引起的石笋 Mg/Ca 比的变化^[8, 38].换言之,洞穴沉积物的 Mg/Ca 比直接反映滴水中 Mg/Ca 比的变化.因此,了解滴水中 Mg/Ca 比的季节变化特征及其影响因素尤其重要. Fairchild 等^[6]在意大利和法国的两个洞穴中滴水微量元素的监测中发现 Mg/Ca 比取决于外部干湿条件的变化,旱季水分少,滞留时间长, $CaCO_3$ 在水流到达洞穴前优先沉积(PCP),导致滴水中的 Mg/Ca 比值升高. McDonald 等^[10]在 Wombeyan 洞的监测也印证了上述观点,发现滴水 Mg/Ca、Sr/Ca 的增大与 2002~2003 年的厄尔尼诺带来的干旱使 PCP 作用增强有关. Tooth 等^[17]和 Sherwin 等^[46]的研究则证明洞穴水 Mg/Ca 受到降水量、上覆土壤的淋滤作用以及发生在流经路径上的稀释作用和碳酸盐先期沉积作用等因素共同影响,直接反映了外部环境干湿条件的变化.

4 个滴水点的 Mg/Ca 比表现出了不一样的变化特征(如图 4),其中 D1、D2 点 Mg/Ca 比较低,且全年稳定 0.04 左右(为数据讨论方便, Mg/Ca 比采取了放大 100 倍的处理方式,且都采用量比的方式),而 D3、D4 的 Mg/Ca 比则与 pH、SIc 一样,在冬季较高而夏季偏低.这种现象或许跟岩溶水在岩层中的滞留时间及 PCP 作用有关.为了验证此猜

测,对滴水的 Mg/Ca 比和 $\delta^{18}O$ 进行了对比分析(如图 5),发现 Mg/Ca 比较高的地方,其滴水对应的 $\delta^{18}O$ 变化幅度更小,反之则反.在岩溶水下渗的过程中,裂隙流(如 D3、D4)因其复杂的构造特点而具有较强的“缓冲”能力,在形成滴水以前“老水”和“新水”往往发生了较强的混合作用,其滴水点的 $\delta^{18}O$ 变幅往往较小,因此滴水 $\delta^{18}O$ 的变幅表征了岩溶水在岩层中的滞留时间^[47],而滞留时间越长的点因水-岩-气作用时间的延长其滴水往往具有较高的 Mg/Ca 比^[48],从而形成了图 5 中的“金字塔”结构.同时为了更好地验证 PCP 作用的存在,对 4 个点的 Mg/Ca 比与 Ca^{2+} 进行了相关性分析^[6, 49](图 4),发现其中 D1、D2 点 Mg/Ca 比非常接近雪玉洞基岩的 Mg/Ca 比,且在 Ca^{2+} 变化的情况下 Mg/Ca 比基本保持不变,这种 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 同步升高或降低的现象说明 D1、D2 点阳离子变化主要是由水-岩-气作用的加强或减弱及稀释效应引起的,而 PCP 作用并不明显^[34].相反的是 D3、D4 的 Mg/Ca 比远高于基岩,且在冬季时随着 Ca^{2+} 浓度的下降而上升,这是因为在冬季时,降水减少带来的干旱条件使滴水在运移路径上脱气沉积作用加剧,由于 $K_{Mg} \ll 1$, Ca^{2+} 优先于 Mg^{2+} 进入固态,虽然 Mg^{2+} 浓度也在下降,但 Ca^{2+} 下降的幅度远大于 Mg^{2+} 下降的幅度,从而导致了 D3、D4 点中 Mg/Ca 比的相对增加.



D3(S)为 D3 点雨季数据, D3(W)为 D3 点旱季数据, D4 以此类推, D1、D2 点因旱季雨季 Mg/Ca 比差距不明显故没有旱季雨季之分, 图中 Mg/Ca 比为量比, 灰色阴影部分为基岩的 Mg/Ca 量比

图 4 Mg/Ca 比与 Ca^{2+} 的相互关系

Fig. 4 Correlation between Ca^{2+} and Mg/Ca

结合以上的分析发现,雪玉洞不同类型的滴水点的 Mg/Ca 比对外界气温降雨的响应并不一样,具体表现为 D1、D2 的 Mg/Ca 比并不反映外界环境的变化,而 D3、D4 点的 Mg/Ca 比则夏低冬高,与外界的干湿变化情况有着良好的对应关系.这说明岩溶水在洞穴顶板内所经历的各种水文地球化学过程强度的不同决定了不同滴水点间水化学组成的不

同，因此在利用洞穴沉积物的 Mg/Ca 进行古气候重建时，需要对其对应补给的滴水进行多指标地观测达到相互支撑的目的，以保证解译的可靠性。

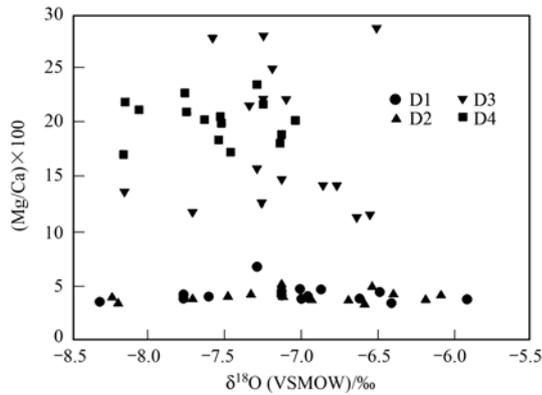


图5 δ¹⁸O 与 Mg/Ca 比的相互关系

Fig. 5 Correlation between δ¹⁸O and Mg/Ca

3.3 滴水 δ¹³C_{DIC} 与气候因子的关系

对 2015 年 7 月到 2016 年 6 月 4 个滴水点的 δ¹³C_{DIC} 值分析表明，4 个点的 δ¹³C_{DIC} 值均存在雨季偏负，旱季偏正的特点，但滴水点之间因其类型的不同

同表现出了显著的空间差异(图 6)。其中 I 类滴水点的 δ¹³C_{DIC} 值变化范围较小 (D1: -9.43‰ ~ -13.45‰; D2: -8.71‰ ~ -14.29‰)，而 II 类滴水点 δ¹³C_{DIC} 值在旱季则出现了显著偏正，导致其 δ¹³C_{DIC} 值年际变化范围较大 (D3: -3.82‰ ~ -14.16‰; D4: -8.12‰ ~ -14.68‰)，在 Lambert 等^[50]对 DeSoto 洞穴滴水的研究以及 Wu 等^[51]对盘龙洞滴水的研究中也得到了类似的结果。与滴水 δ¹⁸O 不同的是，滴水的 δ¹³C_{DIC} 的影响因素多，影响机制复杂，因此其对应沉积物的 δ¹³C 值在古气候重建研究中应用并不广泛，只是在长时间尺度上作为洞穴上覆植被变化的指示工具。近年来对洞穴滴水的监测加深了对滴水 δ¹³C_{DIC} 及其控制因素的理解。Frisia 等^[40]对 Ernesto 洞穴的监测中发现土壤 CO₂ 浓度与滴水 δ¹³C_{DIC} 存在良好的反相关关系，指出土壤 CO₂ 浓度是滴水 δ¹³C_{DIC} 的主控因子。Li 等^[52]对重庆芙蓉洞的监测也发现洞穴滴水 δ¹³C_{DIC} 夏季较冬季偏轻，可能反映夏季洞穴滴水有较多的有机碳分解来源。而 Spötl 等^[18]在 Obir 洞穴的研究中指出

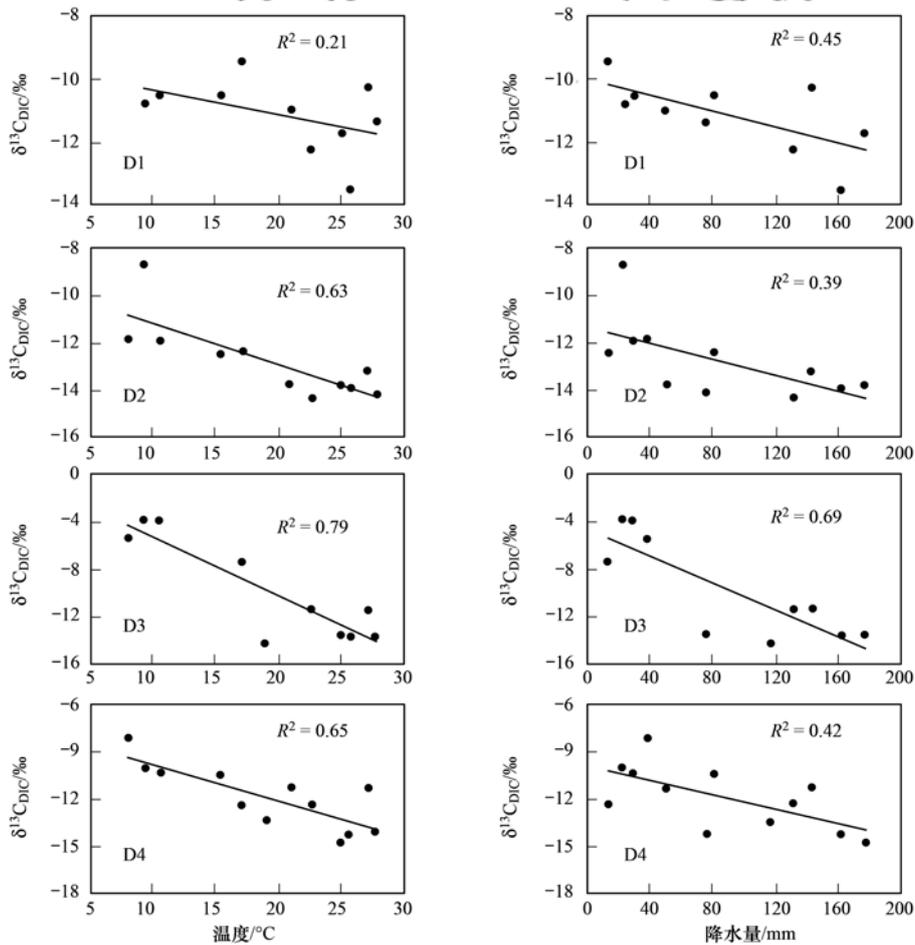


图6 δ¹³C_{DIC} 与温度降水的相关性

Fig. 6 Correlation between δ¹³C_{DIC} and temperature and precipitation

由于冬季干旱条件的加剧,加之较低的空气 CO_2 分压,使 CO_2 脱气加剧,导致滴水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 在冬季偏重. 总之,滴水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值主要受到土壤 CO_2 浓度及其 $\delta^{13}\text{C}$ 值(与气候间接相关),水动力条件所控制的充水/充气环境(与气候直接相关)的影响.

为了更好地探究环境因子(气温、降水等)与滴水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的关系,对 4 个滴水点的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 和气温、降水量进行了相关性分析(如图 6). 通过分析得出, D2、D3、D4 点 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 与气温、降水量均表现出了一定的相关性,其中气温与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的相关关系更明显. 这是因为在夏季随着气温上升,降雨增多,根呼吸作用和微生物分解作用的加强,更多相对偏负的 $\delta^{13}\text{C}$ 的 CO_2 气体溶解到土壤水中,进入洞穴形成滴水;再加之表层岩溶带的充水环境,脱气沉积不易发生,导致滴水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 较冬季偏负^[40, 52],此时滴水也最大限度地继承了洞穴外部的环境信息,冬季则反之. 由此可见, D2、D3、D4 的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 响应的是地表土壤生物过程变化及水动力环境控制的脱气作用的变化,从而进一步说明气温与降水是控制 D2、D3、D4 点滴水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 变化的重要因素.

与上述现象不同的是, D1 点的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 只表现出了与降雨的相关性,而与气温的相关性并不显著,并且 D1 的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 季节变化幅度也最小,约为 4‰ 左右. 结合之前水文特征的分析可知, D1 属于对降雨快速响应的管道流,岩溶水在岩层中的滞留时间较短,其先期脱气沉积作用并不显著,导致其 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值在旱季仍能保持一个较为偏负的值. 另外,在 2015 年 10 月到 2016 年 3 月期间,气温与降雨并非同步变化,而 D1 点的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 表现出随着雨量增大而逐渐偏负的趋势,这可能是由于随着降雨量增大,土壤有机物被冲刷携带进入洞穴,在形成滴水的过程中被微生物分解利用释放出较多“轻碳”所致^[51]. 这说明在滴量变化显著,以管道水补给为主的滴水点中(如 D1),其 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 在短时间尺度上往往表现出雨量效应,更多反映的是当地降水量及地表湿润状况的变化.

4 结论

(1) 通过分析雪玉洞 4 个滴水点水文特征和水化学特征发现,虽然 4 个滴水点的水化学类型均为 HCO_3^- - Ca^{2+} 型,且常年都处于沉积状态,但受制于不同的下渗路径类型及水-岩-气作用时间的影响,不同滴水点的滴量和离子浓度仍表现出较大差异,具体表现为 D1、D2 点滴量较大且年内变化显著,

对应低 Mg^{2+} 高 Ca^{2+} 特征,而 D3、D4 点滴量较小且年内变化稳定,对应高 Mg^{2+} 低 Ca^{2+} 特征.

(2) 4 个滴水点的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 等离子浓度和 EC、pH、 $p\text{CO}_2$ 、SIc 等地球化学指标受到多种地球化学进程的控制,主要表现为 CO_2 溶于水对基岩的溶蚀作用,PCP 作用和稀释作用. 这些地球化学进程的发生,持续时间及强度直接取决于洞外的气温和降水条件的变化,因此说明雪玉洞滴水此类水化学指标的变化趋势可以反映洞外的气候变化情况.

(3) 与上述水化学指标不同的是,不同类型滴水点的 Mg/Ca 比对外界气温降雨的响应机制并不一样,表现为快速的滴水点(D1、D2)其 Mg/Ca 比较低且全年稳定,而由于滞留时间及 PCP 因素影响,慢速滴水点(D3、D4) Mg/Ca 比表现出夏低冬高的特征,反映了外界干湿条件的变化.

(4) 雪玉洞滴水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值季节变化显著,外界气温降水变化引起的土壤 CO_2 浓度的变化及水动力条件的变化是其主控因素,尤其在以管道流为主的滴水点中,由于其快速响应的特征, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值更多反映的是降雨量的变化.

参考文献:

- [1] Yuan D X, Cheng H, Edwards R L, *et al.* Timing, duration, and transitions of the last interglacial Asian monsoon [J]. *Science*, 2004, **304**(5670): 575-578.
- [2] Baker A, Ito E, Smart P L, *et al.* Elevated and variable values of ^{13}C in speleothems in a British cave system [J]. *Chemical Geology*, 1997, **136**(3-4): 263-270.
- [3] Wang Y J, Cheng H, Edwards R L, *et al.* A high-resolution absolute-dated late pleistocene monsoon record from Hulu Cave, China [J]. *Science*, 2001, **294**(5550): 2345-2348.
- [4] Roberts M S, Smart P L, Baker A. Annual trace element variations in a holocene speleothem [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1998, **154**(1-4): 237-246.
- [5] Tan M, Baker A, Genty D, *et al.* Applications of stalagmite laminae to paleoclimate reconstructions: Comparison with dendrochronology/climatology [J]. *Quaternary Science Reviews*, 2006, **25**(17-18): 2103-2117.
- [6] Fairchild I J, Borsato A, Tooth A F, *et al.* Controls on trace element (Sr-Mg) compositions of carbonate cave waters: implications for speleothem climatic records [J]. *Chemical Geology*, 2000, **166**(3-4): 255-269.
- [7] Oster J L, Montañez I P, Kelley N P. Response of a modern cave system to large seasonal precipitation variability [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, **91**: 92-108.
- [8] Wong C I, Banner J L, Musgrove M L. Seasonal dripwater Mg/Ca and Sr/Ca variations driven by cave ventilation: Implications for and modeling of speleothem paleoclimate records [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, **75**(12): 3514-3529.
- [9] Musgrove M L, Banner J L. Controls on the spatial and temporal

- variability of vadose dripwater geochemistry: Edwards aquifer, central Texas[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, **68** (5): 1007-1020.
- [10] McDonald J, Drysdale R, Hill D, *et al.* The hydrochemical response of cave drip waters to sub-annual and inter-annual climate variability, Wombeyan Caves, SE Australia [J]. *Chemical Geology*, 2007, **244**(3-4): 605-623.
- [11] Fairchild I J, Tuckwell G W, Baker A, *et al.* Modelling of dripwater hydrology and hydrogeochemistry in a weakly karstified aquifer (Bath, UK): Implications for climate change studies [J]. *Journal of Hydrology*, 2006, **321**(1-4): 213-231.
- [12] Dorale J A, Liu Z. Limitations of Hendy Test criteria in judging the paleoclimatic suitability of speleothems and the need for replication[J]. *Journal of Cave and Karst Studies*, 2009, **71** (1): 73-80.
- [13] Baker A, Smith C L, Jex C, *et al.* Annually laminated speleothems: a review[J]. *International Journal of Speleology*, 2008, **37**(3): 193-206.
- [14] 彭玲莉, 李廷勇. 岩溶洞穴滴水环境监测研究进展[J]. *中国岩溶*, 2012, **31**(3): 316-326.
Peng L L, Li T Y. Research progress of monitoring for dripping water environment in karst caves[J]. *Carsologica Sinica*, 2012, **31**(3): 316-326.
- [15] McDonald J, Drysdale R, Hill D. The 2002-2003 El Niño recorded in Australian cave drip waters: Implications for reconstructing rainfall histories using stalagmites [J]. *Geophysical Research Letters*, 2004, **31**(22): L22202.
- [16] Baker A, Genty D, Fairchild I J. Hydrological characterisation of stalagmite dripwaters at Grotte de Villars, Dordogne, by the analysis of inorganic species and luminescent organic matter[J]. *Hydrology and Earth System Sciences*, 2000, **4**(3): 439-449.
- [17] Tooth A F, Fairchild I J. Soil and karst aquifer hydrological controls on the geochemical evolution of speleothem-forming drip waters, crag cave, Southwest Ireland[J]. *Journal of Hydrology*, 2003, **273**(1-4): 51-68.
- [18] Spötl C, Fairchild I J, Tooth A F. Cave air control on dripwater geochemistry, obir caves (Austria): Implications for speleothem deposition in dynamically ventilated caves [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, **69**(10): 2451-2468.
- [19] Faimon J, Bodlákóvá R, Pracny P, *et al.* Transfer of climatic variables by dripwater: a case study from Kateřinská Cave (Moravian Karst) [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2016, **75**: 1151.
- [20] 王新中, 班凤梅, 潘根兴. 洞穴滴水地球化学的空间和时间变化及其控制因素——以北京石花洞为例[J]. *第四纪研究*, 2005, **25**(2): 258-264.
Wang X Z, Ban F M, Pan G X. Temporal and spatial variation of cave dripwater geochemistry in Shihua Cave, Beijing, China[J]. *Quaternary Sciences*, 2005, **25**(2): 258-264.
- [21] 张美良, 朱晓燕, 林玉石, 等. 桂林盘龙洞滴水的物理化学指标变化研究及其意义[J]. *地球与环境*, 2009, **37**(1): 1-10.
Zhang M L, Zhu X Y, Lin Y S, *et al.* Study on the variation of physical-chemical properties of dripping water in the Panlong Cave in Guilin and its significance[J]. *Earth and Environment*, 2009, **37**(1): 1-10.
- [22] 王世杰, 罗维均, 刘秀明, 等. 贵州七星洞系统中水文地球化学特征对滴水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的影响及其意义[J]. *地学前缘*, 2009, **16**(6): 66-76.
Wang S J, Luo W J, Liu X M, *et al.* Effects of hydrogeochemistry on $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ values of drip water in Qixing Cave, Guizhou, China and their implications[J]. *Earth Science Frontiers*, 2009, **16**(6): 66-76.
- [23] Finch A A, Shaw P A, Holmgren K, *et al.* Corroborated rainfall records from aragonitic stalagmites [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2003, **215**(1-2): 265-273.
- [24] 朱学稳, 张远海, 韩道山, 等. 重庆丰都雪玉洞群的洞穴特征和洞穴沉积物[J]. *中国岩溶*, 2004, **23**(2): 85-90.
Zhu X W, Zhang Y H, Han D S, *et al.* Cave characteristics and speleothems in Xueyu Cave group, Fengdu, Chongqing City[J]. *Carsologica Sinica*, 2004, **23**(2): 85-90.
- [25] 王翱宇. 洞穴岩溶动力系统运行规律与环境信息保存的研究——以重庆雪玉洞为例[D]. 重庆: 西南大学, 2010. 11-13.
Wang A Y. Study on operation regularity and environmental information reservation of cave karst dynamic system—a cave study of Xueyu Cave [D]. Chongqing: Southwest University, 2010. 11-13.
- [26] 蒲俊兵, 沈立成, 王翱宇, 等. 重庆丰都雪玉洞水文地球化学指标的时空变化研究[J]. *中国岩溶*, 2009, **28**(1): 49-54.
Pu J B, Shen L C, Wang A Y, *et al.* Space-time variation of hydro-geochemistry index of the Xueyu Cave system in Fengdu county, Chongqing[J]. *Carsologica Sinica*, 2009, **28**(1): 49-54.
- [27] Pu J B, Yuan D X, Zhao H P, *et al.* Hydrochemical and pCO_2 variations of a cave stream in a subtropical karst area, Chongqing, SW China: piston effects, dilution effects, soil CO_2 and buffer effects[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2014, **71** (9): 4039-4049.
- [28] Pu J B, Wang A Y, Yin J J, *et al.* Processes controlling dripwater hydrochemistry variations in Xueyu Cave, SW China: implications for speleothem palaeoclimate signal interpretations [J]. *Boreas*, 2015, **44**(3): 603-617.
- [29] Wigley T M L. WATSPEC: a computer program for determining the equilibrium speciation of aqueous solutions [M]. London: British Geomorphological Research Group Technical Bulletin, 1977. 48.
- [30] Baker A, Barnes W L, Smart P L. Variations in the discharge and organic matter content of stalagmite drip waters in Lower Cave, Bristol [J]. *Hydrological Processes*, 1997, **11** (11): 1541-1555.
- [31] Genty D, Deflandre G. Drip flow variations under a stalactite of the Pèrre Noël cave (Belgium). Evidence of seasonal variations and air pressure constraints [J]. *Journal of Hydrology*, 1998, **211**(1-4): 208-232.
- [32] 王晓晓, 殷建军, 徐尚全, 等. 雪玉洞上覆土壤 CO_2 变化及对表层岩溶泉水化学特征的影响[J]. *水土保持学报*, 2013, **27**(2): 85-89.
Wang X X, Yin J J, Xu S Q, *et al.* The variations of soil CO_2 and hydrochemistry of epikarst spring above Xueyu Cave [J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2013, **27**(2): 85-89.
- [33] Ban F M, Pan G X, Zhu J, *et al.* Temporal and spatial variations in the discharge and dissolved organic carbon of drip

- waters in Beijing Shihua Cave, China [J]. *Hydrological Processes*, 2008, **22**(18): 3749-3758.
- [34] Baldini J U L, McDermott F, Fairchild I J. Spatial variability in cave drip water hydrochemistry: Implications for stalagmite paleoclimate records[J]. *Chemical Geology*, 2006, **235**(3-4): 390-404.
- [35] Wu K Y, Shen L C, Zhang T S, *et al.* Links between host rock, water, and speleothems of Xueyu Cave in Southwestern China: lithology, hydrochemistry, and carbonate geochemistry [J]. *Arabian Journal of Geosciences*, 2015, **8**(11): 8999-9013.
- [36] 赵瑞一, 吕现福, 刘子琦, 等. 岩溶泉水化学性质及 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 影响因素[J]. *环境科学*, 2015, **36**(7): 2430-2436.
Zhao R Y, Lü X F, Liu Z Q, *et al.* Influencing factors for hydrochemistry and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ of karst springs[J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(7): 2430-2436.
- [37] 谭明, 潘根兴, 王先锋, 等. 石笋与环境-石笋纹层形成的环境机理初探[J]. *中国岩溶*, 1999, **18**(3): 197-205.
Tan M, Pan G X, Wang X F, *et al.* Stalagmites and environment-preliminary study on the formation of laminated stalagmites[J]. *Carsologica Sinica*, 1999, **18**(3): 197-205.
- [38] Huang Y M, Fairchild I J. Partitioning of Sr^{2+} and Mg^{2+} into calcite under karst-analogue experimental conditions [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, **65**(1): 47-62.
- [39] 刘肖, 杨琰, 彭涛, 等. 河南鸡冠洞洞穴水对极端气候的响应及其控制因素研究[J]. *环境科学*, 2015, **36**(5): 1582-1589.
Liu X, Yang Y, Peng T, *et al.* Response and control factors of groundwater to extreme weather, Jiguan Cave, Henan Province, China[J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(5): 1582-1589.
- [40] Frisia S, Fairchild I J, Fohlmeister J, *et al.* Carbon mass-balance modelling and carbon isotope exchange processes in dynamic caves [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, **75**(2): 380-400.
- [41] 王翱宇, 蒲俊兵, 沈立成, 等. 重庆雪玉洞 CO_2 浓度变化的自然与人为因素探讨[J]. *热带地理*, 2010, **30**(3): 272-277.
Wang A Y, Pu J B, Shen L C, *et al.* Natural and human factors of CO_2 concentration variations in Xueyu Cave, Chongqing[J]. *Tropical Geography*, 2010, **30**(3): 272-277.
- [42] 庞征, 王天阳, 李凤全, 等. 金华北山洞穴滴水的水文水化学动态变化及意义[J]. *浙江师范大学学报(自然科学版)*, 2016, **39**(4): 449-456.
Pang Z, Wang T Y, Li F Q, *et al.* The change of hydrological and water chemistry of drip water in Jinhua North Mountain Caves and its implications[J]. *Journal of Zhejiang Normal University (Natural Sciences)*, 2016, **39**(4): 449-456.
- [43] 闫志为, 刘辉利, 张志卫. 温度及 CO_2 对方解石、白云石溶解度影响特征分析[J]. *中国岩溶*, 2009, **28**(1): 7-10, 41.
Yan Z W, Liu H L, Zhang Z W. Influences of temperature and pCO_2 on the solubility of calcite and dolomite [J]. *Carsologica Sinica*, 2009, **28**(1): 7-10, 41.
- [44] Liu Z H, Groves C, Yuan D X, *et al.* Hydrochemical variations during flood pulses in the south-west China peak cluster karst: impacts of $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ interactions [J]. *Hydrological Processes*, 2004, **18**(13): 2423-2437.
- [45] Goede A, Vogel J C. Trace element variations and dating of a Late Pleistocene Tasmanian speleothem [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 1991, **88**(1-2): 121-131.
- [46] Sherwin C M, Baldini J U L. Cave air and hydrological controls on prior calcite precipitation and stalagmite growth rates: Implications for palaeoclimate reconstructions using speleothems [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, **75**(14): 3915-3929.
- [47] Partin J W, Cobb K M, Adkins J F, *et al.* Trace metal and carbon isotopic variations in cave dripwater and stalagmite geochemistry from northern Borneo [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2013, **14**(9): 3567-3585.
- [48] Cruz Jr F W, Burns S J, Jercinovic M, *et al.* Evidence of rainfall variations in Southern Brazil from trace element ratios (Mg/Ca and Sr/Ca) in a Late Pleistocene stalagmite [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, **71**(9): 2250-2263.
- [49] Luo W J, Wang S J, Xie X N, *et al.* Temporal and spatial variations in hydro-geochemistry of cave percolation water and their implications for four caves in Guizhou, China [J]. *Chinese Journal of Geochemistry*, 2013, **32**(2): 119-129.
- [50] Lambert W J, Aharon P. Controls on dissolved inorganic carbon and $\delta^{13}\text{C}$ in cave waters from DeSoto Caverns: Implications for speleothem $\delta^{13}\text{C}$ assessments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, **75**(3): 753-768.
- [51] Wu X, Zhu X Y, Pan M C, *et al.* Dissolved inorganic carbon isotope compositions of drip water in Panlong cave, southwest China [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2015, **74**(2): 1029-1037.
- [52] Li T Y, Li H C, Xiang X J, *et al.* Transportation characteristics of $\delta^{13}\text{C}$ in the plants-soil-bedrock-cave system in Chongqing karst area [J]. *Science China Earth Science*, 2012, **55**(4): 685-694.

CONTENTS

Diurnal Variation of SOA Formation Potential from Ambient Air at an Urban Site in Beijing	LIU Jun, CHU Bi-wu, HE Hong (2505)
Characteristics of Key Size Spectrum of PM _{2.5} Affecting Winter Haze Pollution in Taiyuan	YANG Su-ying, YU Xin-yang, ZHAO Xiu-yong, <i>et al.</i> (2512)
Characteristics and Source Apportionment of Water-soluble Ions in PM _{2.5} During Winter in Panjin	ZHANG Lei, JI Ya-qin, WANG Shi-bao, <i>et al.</i> (2521)
Characteristics and Source Apportionment of Volatile Organic Compounds in the Rainy Season of Guangzhou City	GU Ying-gang, YU Xiao-fang, YANG Wen-da, <i>et al.</i> (2528)
Emission Characteristics of Dehydrated Sugar and Acephenanthrylene in Particles from Tropical Forest Burning	JIN Cheng-miao, CUI Min, HAN Yong, <i>et al.</i> (2538)
Construction and Application of Vertical Diffusion Index for Analyzing Weather During Pollution Events in Tianjin	CAI Zi-ying, HAN Su-jin, ZHANG Min, <i>et al.</i> (2548)
Comparison Between Atmospheric Wet-only and Bulk Nitrogen Depositions at Two Sites in Subtropical China	ZHU Xiao, WANG Jie-fei, SHEN Jian-lin, <i>et al.</i> (2557)
Emission Reduction Benefits When Eliminating Yellow-label Vehicles in the Jing-jin-ji Region	LU Ya-ling, ZHOU Jia, CHENG Xi, <i>et al.</i> (2566)
Health Assessment of the Stream Ecosystem in the North Canal River Basin, Beijing, China	GU Xiao-yun, XU Zong-xue, LIU Lin-fei, <i>et al.</i> (2576)
Pollution Characteristics and Source Identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Phthalic Acid Esters During High Water Level Periods in the Wuhan Section of the Yangtze River, China	DONG Lei, TANG Xian-qiang, LIN Li, <i>et al.</i> (2588)
Characteristics of Antibiotic Resistance Genes in Downstream Areas of the Aojiang River, Fujian Province	ZHANG Dan-dan, GUO Ya-ping, REN Hong-yun, <i>et al.</i> (2600)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metals in the Sediments of the Estuary of the Tributaries in the Three Gorges Reservoir, SW China	FANG Zhi-qing, CHEN Qiu-yu, YIN De-liang, <i>et al.</i> (2607)
Assessment of Physico-chemical Properties and Phosphorus Fraction Distribution Characteristics in Sediments after Impounding of the Three Gorges Reservoir to 175 m	PAN Chan-juan, LI Rui, TANG Xian-qiang, <i>et al.</i> (2615)
Source of Nitrate in Surface Water and Shallow Groundwater Around Baiyangdian Lake Area Based on Hydrochemical and Stable Isotopes	KONG Xiao-le, WANG Shi-qin, DING fei, <i>et al.</i> (2624)
Thermal Stratification and Its Impacts on Water Quality in Shahe Reservoir, Liyang, China	SUN Xiang, ZHU Guang-wei, DA Wen-yi, <i>et al.</i> (2632)
Spatial and Temporal Variation Characteristics of Drip Water Hydrogeochemistry in the Xueyu Cave of Chongqing and Its Implications for Environmental Research	ZENG Ze, JIANG Yong-jun, LÜ Xian-fu, <i>et al.</i> (2641)
Distinguishing the Compositions and Sources of the Chromophoric Dissolved Organic Matter in a Typical Karst River During the Dry Season; A Case Study in Bitan River, Jinfo Mountain	LIU Yue, HE Qiu-fang, LIU Ning-kun, <i>et al.</i> (2651)
Environmental Significance of the Stable Isotopes in Precipitation at Different Altitudes in the Tuolai River Basin	LI Yong-ge, LI Zong-xing, FENG Qi, <i>et al.</i> (2661)
Spatial-Temporal Variations of CO ₂ and CH ₄ Flux Through a Water-air Interface Under the Effect of Primary Productivity in Wulixia Reservoir	PENG Wen-jie, LI Qiang, SONG Ang, <i>et al.</i> (2673)
Spatiotemporal Succession Characteristics of Algal Functional Groups and Its Impact Factors for a Typical Channel-Type Reservoir in a Southwest Mountainous Area	ZHANG Yao-wen, LI Hong, LI Jia, <i>et al.</i> (2680)
Seasonal Succession of Phytoplankton Functional Groups and Their Driving Factors in the Siminghu Reservoir	ZHENG Cheng, LU Kai-hong, XU Zhen, <i>et al.</i> (2688)
Effects of Nutrient Addition on the Growth and Competition of Bloom Forming Cyanobacterium <i>Chrysochloris ovalisporum</i> ; An In-situ Experiment	WANG Meng-meng, ZHANG Wei, ZHANG Jun-yi, <i>et al.</i> (2698)
Purification Effect of Submerged Macrophyte System with Different Plants Combinations and C/N Ratios	LIU Miao, CHEN Kai-ning (2706)
Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Concentration Dynamics in Natural Ditches Under an Irrigation-Drainage Unit in the Jiangnan Plain	HUA Ling-ling, ZHANG Fu-lin, ZHAI Li-mei, <i>et al.</i> (2715)
Distribution and Treatment of Antibiotics in Typical WWTPs in Small Towns in China	CHAI Yu-feng, ZHANG Yu-xiu, CHEN Mei-xue, <i>et al.</i> (2724)
Effects and Mechanism of the Combination of Ozone-PAC as a Pretreatment for the Reduction of Membrane Fouling	DONG Bing-zhi, GAO Hao-yang, HU Meng-liu (2732)
Start-up and Process Characteristics of Simultaneous ANAMMOX and Denitrification (SAD) in a Pilot-scale Anaerobic Sequencing Batch Reactor (ASBR)	YU De-shuang, TANG Jia-jia, ZHANG Jun, <i>et al.</i> (2740)
Phosphate Removal on Zirconium Alginate/Poly(<i>N</i> -isopropyl acrylamide) Hydrogel Beads with a Semi-interpenetrating Network	ZENG Xue-yang, LUO Hua-yong, ZHANG Yao-kun, <i>et al.</i> (2748)
Shortcut Nitrification Rapid Start and Stability of Corn Starch Wastewater	LONG Bei-sheng, LIU Xun-lei, LIU Hong-bo, <i>et al.</i> (2756)
Nitrifying Bacteria Culture in Entrapment Immobilization	YANG Hong, HU Yin-long (2763)
Performance of the Removal of Nitrogen During Anaerobic Ammonia Oxidation Using Different Operational Strategies	AN Fang-jiao, PENG Yong-zhen, DONG Zhi-long, <i>et al.</i> (2770)
Transformation of Protein in Sludge During High Solids Anaerobic Digestion	ZHAN Yu, SHI Wan-sheng, ZHAO Ming-xing, <i>et al.</i> (2778)
Changes in Heavy Metal Speciation and Release Behavior Before and After Sludge Composting Under a Phosphate-rich Atmosphere	LI Yu, FANG Wen, QI Guang-xia, <i>et al.</i> (2786)
Effect of Denitrification and Phosphorus Removal Microorganisms in Activated Sludge Bulking Caused by Filamentous Bacteria	GAO Chen-chen, YOU Jia, CHEN Yi, <i>et al.</i> (2794)
Microbial Population Dynamics During Domestication and Cultivation of Biofilm to Remove and Enrich Phosphate	MENG Xuan, PAN Yang, ZHANG Hao, <i>et al.</i> (2802)
Effects of Elevated Tetracycline Concentrations on Aerobic Composting of Human Feces: Composting Behavior and Microbial Community Succession	SHI Hong-lei, WANG Xiao-chang, LI Qian, <i>et al.</i> (2810)
Effect of Long-term Organic Amendments on Nitric Oxide Emissions from the Summer Maize-Winter Wheat Cropping System in Guanzhong Plain	YUAN Meng-xuan, WANG Jin-feng, TAN Yue-hui, <i>et al.</i> (2819)
Effects of Mushroom Residue Application Rates on Net Greenhouse Gas Emissions in the Purple Paddy Soil	QI Le, GAO Ming, ZHOU Peng, <i>et al.</i> (2827)
Estimation of Winter Wheat Photosynthesized Carbon Distribution and Allocation Belowground via ¹³ C Pulse-labeling	SUN Zhao-an, CHEN Qing, HAN Xiao, <i>et al.</i> (2837)
Effects of Vegetation Restoration on Soil Nitrogen Pathways in a Karst Region of Southwest China	YANG Yi, OUYANG Yun-dong, CHEN Hao, <i>et al.</i> (2845)
Identifying the Origins and Spatial Distributions of Heavy Metals in the Soils of the Jiangsu Coast	LÜ Jian-shu, HE Hua-chun (2853)
Source Identification and Spatial Distribution of Heavy Metals in Soils in Typical Areas Around the Lower Yellow River	YU Yuan-he, LÜ Jian-shu, WANG Ya-meng (2865)
Spatial Variation of Soil Heavy Metals in Lin'an City and Its Potential Risk Evaluation	ZHENG Jing-zhi, WANG Chu-dong, WANG Shi-han, <i>et al.</i> (2875)
Principal Component Analysis and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Farmland Soils around a Pb-Zn Mine in Southwestern China	ZHOU Yan, CHEN Qiang, DENG Shao-po, <i>et al.</i> (2884)
Spatial Variation of Heavy Metals in Soils and Its Ecological Risk Evaluation in a Typical <i>Carya cathayensis</i> Production Area	ZHANG Hong-ju, ZHAO Ke-li, YE Zheng-qian, <i>et al.</i> (2893)
Influence of Biochar Application on Growth and Antioxidative Responses of Macrophytes in Subsurface Flow Constructed Wetlands	HUANG Lei, CHEN Yu-cheng, ZHAO Ya-qi, <i>et al.</i> (2904)
Effect of Iron on the Release of Arsenic in Flooded Paddy Soils	WANG Xin, ZHONG Song-xiong, CHEN Zhi-liang, <i>et al.</i> (2911)
Concentrations and Health Risk Assessments of Heavy Metal Contents in Soil and Rice of Mine Contaminated Areas	TIAN Mei-ling, ZHONG Xue-mei, ZHANG Yun-xia, <i>et al.</i> (2919)
Effect of Calcium Silicate-biological Humus Fertilizer Composite on Uptake of Cd by Shallots from Contaminated Agricultural Soil	LIU De-ling, YIN Guang-cai, CHEN Zhi-liang, <i>et al.</i> (2927)
Accumulation Characteristics of Heavy Metals in Greenhouse Soil and Vegetables in Siping City, Jilin Province	LI Lian-fang, ZHU Chang-xiong, ZENG Xi-hai, <i>et al.</i> (2936)
Effect of Foliar Zinc Application on Bioaccessibility of Cadmium and Zinc in Pakchoi	WANG Lin, GU Peng-lei, LI Ran, <i>et al.</i> (2944)
Mercury Distribution of Benthonic Animals and Response to Mercury in Sediments in Caohai Wetland, Guizhou Province	XU Yi-yuan, ZENG Ling-xia, HE Tian-rong, <i>et al.</i> (2953)
Discussion of Emissions and Health Risk of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) from the Retreading Process of Waste Tires	FU Jian-ping, ZHAO Bo, LI Yu-qing, <i>et al.</i> (2963)
Spatiotemporal Dynamics of CO ₂ Emissions in Chongqing: An Empirical Analysis at the County Level	SUN Xiu-feng, SHI Kai-fang, WU Jian-ping (2971)
Impact of Size on Environmental Behavior of Metal Oxide Nanoparticles	YAN Yu-peng, TANG Ya-dong, WAN Biao, <i>et al.</i> (2982)
Fate and Toxicity of UV Filters in Marine Environments	ZHU Xiao-shan, HUANG Jing-ying, LÜ Xiao-hui, <i>et al.</i> (2991)