

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第9期

Vol.39 No.9

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

长三角区域非道路移动机械排放清单及预测 黄成, 安静宇, 鲁君 (3965)

基于 COPERT 模型的江苏省机动车时空排放特征与分担率 李荔, 张洁, 赵秋月, 李慧鹏, 韩军赞 (3976)

上海典型燃烧源铅和汞大气排放趋势分析 杨静, 陈龙, 刘敏, 孟祥周, 张希 (3987)

广东省秸秆燃烧大气污染物及 VOCs 物种排放清单 孙西勃, 廖程浩, 曾武涛, 张永波, 梁小明, 叶代启 (3995)

重庆市北碚城区气溶胶中水溶性无机离子的质量浓度及其粒径分布 李彦沛, 郝庆菊, 温天雪, 吉东生, 刘子锐, 王跃思, 江长胜 (4002)

济南市夏、冬季 PM_{2.5} 中化学组分的季节变化特征及来源解析 刘晓迪, 孟静静, 侯战方, 李静, 邢继钊, 魏本杰, 张二勋, 刘加珍, 董杰 (4014)

聊城冬季一重污染过程 PM_{2.5} 污染特征及成因分析 张敬巧, 吴亚君, 张萌, 王涵, 陈振兴, 胡君, 李慧, 范晓龙, 柴发合, 王淑兰 (4026)

夏季青岛大气气溶胶中不同形态磷的浓度、来源及沉降通量 王楠, 马森, 石金辉, 高会旺, 姚小红 (4034)

晋城市冬季环境中挥发性有机物的污染特征及来源解析 杨帆, 闫雨龙, 戈云飞, 李如梅, 李颖慧, 余化龙, 彭林 (4042)

北京冬季降尘重金属富集程度及综合污染评价 熊秋林, 赵文吉, 李大军, 周涛 (4051)

合肥市典型交通干道大气苯系物的特征分析 孟凡昊, 秦敏, 梁帅西, 谢品华, 夏晖晖, 段俊, 方武, 唐科, 李昂, 魏楨, 王凤 (4060)

填埋场作业面 NMOCs 臭氧生成潜势及高贡献物质 李昊, 刘彦君, 陈坦, 闫秋鹤, 代辉祥, 王洪涛, 陆文静 (4070)

北京市混凝土搅拌站风蚀扬尘排放特征 李贝贝, 韩凯丽, 秦建平, 王鑫, 宋博, 黄玉虎, 张春来 (4078)

基于源解析的傍河水源地污染风险季节性变化特征分析 高翔, 左锐, 郭学茹, 孟利, 刘鑫, 王朕, 滕彦国, 王金生 (4086)

透水路面-生物滞留池组合道路的城市面源污染控制效果评估 官曼莉, 左俊杰, 任心欣, 赵洪涛, 罗茜, 廖云杰, 李叙勇 (4096)

黄河兰州段水体中有色溶解性有机质组成、空间分布特征及来源分析 赵夏婷, 李珊, 王兆炜, 谢晓芸 (4105)

黄河干流宁夏段溶解性有机物组分特征及其与金属离子的相关性 席玥, 王婷, 倪晋仁, 韩鹏, 仪马兰, 郑彤, 蒋咏, 马若琦, 崔锋 (4114)

伊洛河和浑太河春季水体光学吸收特征的对比 李柳阳, 邵田田, 张鑫, 宋炎炎, 苏东辉, 王涛 (4122)

马莲河流域化学风化的季节变化和影响因素 王雨山, 韩双宝, 邓启军, 祁晓凡 (4132)

柳江盆地浅层地下水硝态氮水特征和成因分析 徐进, 何江涛, 彭颖, 曾颖 (4142)

地下水氮污染原位修复缓释碳源材料的研发与物化-生境协同特性 张雯, 尹琳, 周念清 (4150)

三峡水库干流沉积物及消落带土壤磷形态及其分布特征 张志永, 万成炎, 胡红青, 彭建华, 侯娟, 丁庆秋, 袁玉洁 (4161)

蓄水前后三峡库区香溪河沉积物磷形态分布特征及释放通量估算 刘心愿, 宋林旭, 纪道斌, 刘德富, 李欣, 黄佳维, 赵冲, 唐咏春, 平明明 (4169)

铅改性沸石添加对重污染河道底泥磷释放和钝化的影响 何思琪, 张薇, 林建伟, 詹艳慧, 李娟英, 邢云青, 高春梅, 黄宏, 梁舒静 (4179)

洱河流域乡镇尺度上人类活动对净氮输入量的影响 李影, 刘宏斌, 雷秋良, 胡万里, 王洪媛, 翟丽梅, 任天志, 连慧妹 (4189)

我国典型潮间带沉积物-水界面无机氮源汇效应 聂家琴, 王东启, 陈杰, 李杨杰, 陈姝, 陈振楼 (4199)

东太湖水产养殖对沉积物中氨氧化原核生物的影响 储瑜, 何肖微, 曾中, 赵大勇, 孙强, 曹萍, 吴庆龙 (4206)

处理采矿废水湿地沉积物中厌氧氨氧化过程 汪海波, 马丁, 岳正波, 陶巍, 陈天虎, 王进 (4215)

华东地区某饮用水源地中磺胺类抗性基因的分布特征 胡亚茹, 姜蕾, 张天阳, 雷丹丹, 姜巍巍, 张东, 林匡飞, 崔长征 (4222)

制革废水处理过程中磺胺类抗生素和抗性细菌的分布特征 花莉, 李璐, 杨春燕 (4229)

人工湿地不同基质和粒径对污水净化效果的比较 赵林丽, 邵学新, 吴明, 姜小三, 陆琳莹 (4236)

城市污水管网中不同生化作用的基质流向 姚翔译, 石炬, 桑浪涛, 金鹏康, 王晓昌 (4242)

微絮凝对腐殖酸超滤过程膜污染的减缓特性 王旭东, 石彩霞, 廖正伟, 贺毓淑, 王磊 (4249)

UV 强化草酸络合 Fe³⁺ 活化过硫酸盐氧化降解苯胺 韩东晖, 李瑛, 李开明, 应光国 (4257)

焦化废水 A/O² 和 A/O/H/O 处理工艺中多环芳烃的削减行为分析 吴海珍, 孙胜利, 刘国新, 韦景悦, 吴超飞, 韦朝海, 钟练文, 彭亚环 (4265)

长期侧流提取对 EBPR 系统除磷及其磷回收性能的影响 俞小军, 李杰, 周猛, 宋璐, 李维维, 王亚娥, 马娟, 吕慧 (4274)

NaCl 盐度对 A²/O 工艺缺氧区胞外聚合物及生物絮凝性的影响 张兰河, 田蕊, 郭静波, 贾艳萍, 张海丰, 李正, 陈子成 (4281)

温度和 pH 值对铁盐型氨氧化过程氮素转化的影响 陈方敏, 金润, 袁琨, 李祥, 黄勇, 顾澄伟 (4289)

游离氨 (FA) 对氨氧化菌 (AOB) 活性抑制动力学试验 孙洪伟, 于雪, 高宇学, 李维维, 祁国平, 许涓 (4294)

HRT 对厌氧氨氧化协同异养反硝化脱氮的影响 安芳娇, 赵智超, 黄利, 黄剑明, 邵兆伟, 陈永志 (4302)

长期储存亚硝化絮状污泥活性的恢复 李田, 魏凡凯, 汪裕昌, 沈耀良, 吴鹏, 宋吟玲 (4310)

广西西江流域农田土壤重金属含量特征及来源解析 宋波, 张云霞, 庞瑞, 杨子杰, 宾娟, 周子阳, 陈同斌 (4317)

紫色土壤有机碳活性组分对生物炭施用量的响应 罗梅, 田冬, 高明, 黄容 (4327)

秸秆及生物炭还田对油菜/玉米轮作系统碳平衡和生态效益的影响 李娇, 田冬, 黄容, 徐国鑫, 黎嘉成, 高明, 王子芳 (4338)

低积累水稻品种联合腐殖酸、海泡石保障重镉污染稻田安全生产的潜力 谢晓梅, 方至萍, 廖敏, 黄宇, 黄小辉 (4348)

臭氧和干旱交互作用对杨树叶片抗氧化酶活性的影响 周慧敏, 李品, 高峰, 冯兆忠, 张殿波 (4359)

再生水不同灌水水平对土壤酶活性及耐热大肠菌群分布的影响 韩洋, 李平, 齐学斌, 崔丙健, 常迪, 马欢欢 (4366)

黄淮海地区鸡粪有机肥重金属含量特征及环境风险 李发, 徐应明, 王林, 梁学峰, 孙约兵, 纪艺凝, 栾润宇 (4375)

村镇生活垃圾重金属含量及其来源分析 靳琪, 高红, 岳波, 黄启飞, 王瑜堂, 吴小丹, 於俊颖, 杨惠媛 (4385)

《环境科学》征订启事 (3986) 《环境科学》征稿简则 (4050) 信息 (4085, 4104, 4337)

马莲河流域化学风化的季节变化和影响因素

王雨山¹, 韩双宝¹, 邓启军¹, 祁晓凡²

(1. 中国地质调查局水文地质环境地质调查中心, 保定 071051; 2. 中国地质大学(北京)水资源与环境学院, 北京 100083)

摘要: 为查明黄土高原马莲河流域不同季节河水化学的变化特征、来源及主要控制因子, 2016 年 1~12 月在流域下游雨落坪水文站采集时间序列水样 40 组, 分析了主要离子组成并计算了化学风化速率。结果表明, 河水总溶解固体(TDS)均值 1 154.0 mg·L⁻¹, 远高于长江、黄河和珠江。阳离子以 Na⁺ 为主, 均值 202.8 mg·L⁻¹, 其次为 Ca²⁺ 和 Mg²⁺, 阴离子以 SO₄²⁻ 为主, 均值 431.2 mg·L⁻¹。主要离子质量浓度的季节变化明显, 总体规律是雨季前降低, 雨季后增高, 在融冰期和暴雨期分别突增和骤降。离子来源主要为岩石化学风化, 蒸发岩、硅酸盐和碳酸盐贡献比例均值分别为 67.1%、13.7% 和 19.2%。矿物含量和风化速率的不同决定了各风化作用对气候变化的差异响应; 蒸发岩因其高风化速率对季风气候响应积极, 雨季风化作用增强; 雨季前期河水流量低, 较长的水岩作用时间有利于硅酸盐风化进行; 碳酸盐风化作用在雨季晚期和后期明显增强, 可能因其在黄土中含量较高, 雨季后降雨吸收了更多的土壤 CO₂ 形成 H₂CO₃ 增进了碳酸盐的溶解。蒸发岩、碳酸盐风化速率和流量显著正相关, 流量是控制流域化学风化的主要因素。

关键词: 马莲河; 水化学; 季节变化; 蒸发岩; 化学风化

中图分类号: X142 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)09-4132-10 DOI: 10.13227/j.hj.kx.201801096

Seasonal Variations in River Water Chemical Weathering and Its Influence Factors in the Malian River Basin

WANG Yu-shan¹, HAN Shuang-bao¹, DENG Qi-jun¹, QI Xiao-fan²

(1. Center for Hydrogeology and Environmental Geology Survey, China Geological Survey, Baoding 071051, China; 2. School of Water Resources and Environment, China University of Geoscience, Beijing 100083, China)

Abstract: In order to discern temporal variations, sources, and controlling factors of river water chemistry in the Malian River Basin, time series samples were collected from the Yuluoping hydrological station in 2016. The compositions of major cations and anions were analyzed and a forward model was used to calculate the weathering rates of evaporite, silicate, and carbonate. Results showed that river water was brackish with average total dissolved solids of 1 154.0 mg·L⁻¹, indicating significant differences from other main rivers in China. Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, and SO₄²⁻ were the major ions present in water, with mean concentrations of 202.8, 86.0, 78.6, and 431.2 mg·L⁻¹ respectively. Water chemistry exhibited distinct seasonal variations, with major ions gradually declining during the pre-monsoon period and increasing in the post-monsoon period. An abrupt rise in concentrations of major ions during the ice melting interval was observed, as well as a sharp drop during stormy events. Dissolved loads were mainly derived from chemical weathering, with the contribution ratios of evaporite, silicate, and carbonate being 67.1%, 13.7%, and 19.2% respectively. Chemical processes showed different responses to climate forcing, attributed to variations in mineral content in the watershed and dissolution kinetics. The dominant contribution of evaporite in the monsoon season was due to its rapid dissolution, while silicate weathering increased during the pre-monsoon period, with longer water rock interaction times when water discharge was lower. During the post-monsoon season, carbonate weathering was enhanced due to its high content in loess and due to more CO₂ absorption by rain from soil. The average chemical weathering rates of evaporite, silicate, and carbonate were 30.6, 6.2, and 8.7 kg·(km²·d)⁻¹, respectively. A strong correlation between evaporite weathering rates and river discharge was evident; a correlation was also observed between carbonate weathering rates and river discharge, indicating that water discharge played a dominant role in chemical weathering, rather than temperature or precipitation.

Key words: Malian River; hydrochemistry; seasonal variation; evaporite; chemical weathering

河流作为陆地化学风化产物的主要搬运载体^[1], 其离子化学特征标记了水与环境的作用历史, 在一定程度上反映了流域化学风化程度和元素地球化学行为^[2], 利用河流水化学组分来揭示流域化学风化过程及其碳汇效应成为当前全球变化研究的一个重要方面^[3~5]。目前, 国内外学者在全球范围

内开展了不同空间尺度、不同气候和岩性分布条件下河流水化学研究^[6~10], 并取得丰富成果。在我

收稿日期: 2018-01-10; 修订日期: 2018-03-13

基金项目: 国家自然科学基金项目(41502259); 中国地质调查局项目(DD20160288)

作者简介: 王雨山(1984~), 男, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为流域水环境化学, E-mail: cug_wys@sina.com

国, Hu 等^[11]和陈静生等^[14]系统分析了长江、黄河等主要河流的水化学特征及其与流域气候、地质岩性的关系, 发现中国河水的离子组成受控于碳酸盐和蒸发岩风化.

研究表明, 化学风化对河流水化学的形成和分布有着重要控制作用. 然而, 流域化学风化是一个受气候、水文、岩性、构造和植被等多因素综合制约的复杂过程^[15~17]. 已有研究多在某个时间段或特殊时期取样, 通过利用有限样品, 并结合不同步的水文气象数据来分析化学风化过程, 可能存在较大偏差. 近年来, 一些研究开始利用时间序列监测数据来讨论河水离子化学特征的动态变化, 肖琼等^[18]对嘉陵江温塘峡段河水开展月际取样, 发现雨季硫酸对碳酸盐的风化作用增强. Zhang 等^[19]通过在黄河龙门站每周取样, 分析了河水离子组成的时间变化以及碳酸盐、硅酸盐风化 CO_2 消耗速率和流量、物理侵蚀的关系. 何姜毅等^[20]基于为期两年的唐乃亥、青铜峡站点水质监测数据, 探讨了黄河上游河水化学的时空变化及主要控制因素. 这些研究有利于深入认识流域化学风化过程, 但相对于流域风化影响因素的复杂性, 研究结果还远远不足, 特别是在气候的季节性变化对化学风化的影响方面考虑较少. 为此, 选取岩性、地貌类型较为单一的黄土高原典型小流域——马莲河流域, 通过在流域下游控制断面开展一个水文年的水化学动态监测, 以河水离子组成的季节变化为线索, 揭示黄土高原小流域现代风化过程及其对气候变化的响应, 旨在为水资源合理利用提供科学依据并丰富流域化学风化的基础研究.

1 研究区概况

马莲河位于鄂尔多斯盆地西南部, 发源自宁夏麻黄山和陕西白于山, 由北至南径流, 干流位于甘肃省庆阳市境内, 流经环县、庆城、合水、宁县等地后汇入泾河, 为泾河一级支流. 中途主要受合道川、柔远河、合水川、九龙河等支流的补给, 干流总长 375 km, 流域面积 $1.9 \times 10^4 \text{ km}^2$, 多年平均径流量 $4.5 \times 10^8 \text{ m}^3$. 径流量年季分布不均, 7~9 月径流量占全年的 60%. 河流多年平均含沙量 $294 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 年均输沙量 $1.3 \times 10^8 \text{ t}$, 占泾河年均输沙量的 50% 以上^[21]. 马莲河上游属中温带半干旱区, 下游属暖温带半湿润区, 多年平均气温 $8 \sim 12^\circ\text{C}$. 年平均降雨量 480~660 mm, 由东南向西北递减, 水面蒸发 1 380~1 750 mm. 庆阳市石油资源丰富,

开采历史较长, 同时主要城镇和耕地多沿马莲河分布. 受工矿企业排污、生活垃圾和农业活动影响, 马莲河水污染问题突出^[22].

研究区为典型黄土高原地貌, 流水侵蚀强烈, 残塬、梁、峁、沟分布, 呈现千沟万壑地表特征. 地表为黄土覆盖, 分布面积 95% 以上, 厚度最大可达 200 m, 河谷阶地堆积第四系冲洪积物, 厚度一般不超过 10 m, 岩性为泥质砂砾石、粉黏、粉砂等. 马莲河下游两侧及支流局部地区可见白垩系环河组泥质砂岩、细砂岩出露, 柔远河上游小面积分布新近系泥岩(图 1). 地下水类型以白垩系碎屑岩裂隙水为主, 黄土孔隙水和第四系松散岩类孔隙水零星分布且水量贫乏. 白垩系含水层总厚度可达 600 m, 垂向上可分为上部环河组含水层和下部洛河组含水层. 据前人研究, 白垩系地下水以补给马莲河为主^[23].



图 1 马莲河流域和采样点位置示意

Fig. 1 Location map of study area and sampling sites within the Malian River basin

2 材料与方法

2016 年 1~12 月在马莲河下游雨落坪水文站开展一个水文年的河水化学动态监测, 采样频率 10 d 一次, 并于特殊时间段加密. 7 月 11~14 日发生连续暴雨, 河水流量达到全年最高, 期间逐日采集水样, 共采集河水化学样品 40 组. 同时在雨落坪站采集河床沉积物样品 6 组, 包括河底泥沙以及河岸基岩, 用于易溶盐分析. 河水取自河流中部河床水面 0.3 m 以下, 利用便携式多参数水质分析仪

(HACH HQ40D)现场测试电导率、温度、pH等参数(精度分别为 $5\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 、 0.1°C 、 $0.01\ \text{pH}$ 单位).样品经 $0.45\ \mu\text{m}$ 过滤膜过滤后置于清洗过的聚乙烯瓶,阴阳离子分装.阳离子样品用 HNO_3 酸化至 $\text{pH}<2$ 后保存,阴离子样品原样低温保存.易溶盐样品采集量 $1\ 000\ \text{g}$,取约 $100\ \text{g}$ 样风干与蒸馏水按 $1:5$ 混合摇匀,在振荡器上振荡 $30\ \text{min}$ 后过滤,得到浸出液并测试常量离子组分.

HCO_3^- 质量浓度在采样当天用酸碱滴定法测定,误差 $\pm 5\%$ 以内.其它测试由中国地质调查局水文地质环境地质调查中心实验室完成,其中 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 采用PE2380型原子吸收光谱仪测定(误差 $<1.0\%$), Cl^- 、 SO_4^{2-} 采用ICS2000型离子色谱仪测定(误差 $<2.0\%$),TDS采用干燥-重量法(误差 $<0.5\%$).试验所用试剂均采用优纯级,各样品重复测定3次取其平均值,所有样品阴阳离子平衡误差小于 5% ,TDS实测值和计算值相对误差也均小于 5% ,样品检测合格率 100% .

水文站流量数据来自黄河水利委员会西峰水文水资源勘测局,其中1~3月、11~12月枯水期10 d测流一次,其余逐日测量,降雨数据取自宁县国家一般气候站(区站号为53937).

3 结果与讨论

3.1 水化学特征

根据马莲河水化学数据(表1),2016年河水pH值 $7.68\sim 8.31$,均值 7.96 ,呈弱碱性.水温变化范围 $0\sim 25.8^\circ\text{C}$,1月最低,7月最高.电导率(EC)值 $1\ 423.6\sim 2\ 259.3\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,均值 $1\ 770.8\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,TDS范围 $979.4\sim 1\ 501.1\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,均值 $1\ 154.0\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,呈现出冬季高而夏季低的特征.可以看出,马莲河水TDS值远大于长江、黄河及珠江流域^[24-26],这是因为马莲河流域位于典型的蒸发岩背景区,除黄土中含盐岩、芒硝外,河床切割的白垩系地层为干旱气候条件下湖相沉积,同样含有硫酸盐类矿物,这些蒸发岩为流域化学风化提供了物质基础.

河水主要阳离子质量浓度大小依次为: $\text{Na}^+>\text{Ca}^{2+}>\text{Mg}^{2+}>\text{K}^+$,均值分别为 202.8 、 86.0 、 78.6 和 $7.3\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,毫克当量浓度分别占阳离子之和的 $44.1\%\sim 48.0\%$ 、 $18.9\%\sim 24.2\%$ 、 $30.9\%\sim 35.3\%$ 和 $0.8\%\sim 1.1\%$.主要阴离子质量浓度大小依次为: $\text{SO}_4^{2-}>\text{HCO}_3^->\text{Cl}^->\text{NO}_3^-$,均值分别为 431.2 、 314.6 、 187.4 和 $16.5\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,毫克当量浓

度分别占阴离子总和的 $42.4\%\sim 48.4\%$ 、 $24.3\%\sim 28.5\%$ 、 $23.9\%\sim 29.0\%$ 、 $0.8\%\sim 1.9\%$.有研究认为水体 NO_3^- -N地球化学背景值为 $2.0\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[27],马莲河水 NO_3^- -N质量浓度 $2.1\sim 5.3\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,大于背景值,表明可能受到人类活动的影响.按照舒卡夫水化学分类,河水化学类型多为 $\text{SO}_4\cdot\text{Cl}\cdot\text{HCO}_3$ - $\text{Na}\cdot\text{Mg}\cdot\text{Ca}$ 型,局部时段为 $\text{SO}_4\cdot\text{HCO}_3\cdot\text{Cl}\cdot\text{Na}\cdot\text{Mg}\cdot\text{Ca}$ 型和 $\text{SO}_4\cdot\text{Cl}\cdot\text{HCO}_3$ - $\text{Na}\cdot\text{Mg}$ 型,明显受蒸发岩输入的控制.

河床沉积物浸出液中阴离子以 SO_4^{2-} 为主,质量浓度 $296.5\sim 554.1\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, HCO_3^- 和 Cl^- 分别为 $64.2\sim 159.6\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $58.9\sim 156.5\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.阳离子以 Na^+ 为主,质量浓度 $63.2\sim 178.3\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 分别为 $43.8\sim 79.2\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $38.7\sim 60.1\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.由于硅酸盐矿物溶解度很低^[28],溶滤试验中提供的 Na^+ 有限,浸出液中的 Na^+ 应主要来自岩盐和芒硝的溶解.另外,相对 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 和 Cl^- 的质量浓度较低,这表明硫酸盐是河床沉积物中主要的易溶盐成分.

3.2 主要离子的季节变化

为便于考察河水主要离子的季节变化,按照年内降雨分布和水文情势划分了时段.监测数据表明,研究区2016年降雨量 $520.8\ \text{mm}$.其中1~5月降雨较少,总降雨量 $86.4\ \text{mm}$,仅占年降雨量的 16.6% .期间河水流量相对稳定,3月30日出现 $11.8\ \text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ 的高值,随后回落.6~9月中旬为雨季,期间降雨总量达到 $374.2\ \text{mm}$,河水流量明显增高,7月11日流域发生暴雨,日降雨量 $28.9\ \text{mm}$,河水流量出现年度峰值 $321.0\ \text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$.10~12月,流量逐渐降低并趋于稳定.根据以上特征,总体上分为雨季前期(1~5月)、雨季(6~9月)、雨季后期(10~12月).其中对特殊气候期又进行了划分,3月20日至4月20日由于气温上升导致积雪和冻土溶解,河水流量增加,定义为融冰期.7月11~14日因暴雨影响,河水流量达到全年最高,定义为暴雨期.在此之前的雨季(6月1日至7月10日)定义为雨季早期,以后的雨季(7月15日至9月20日)定义为雨季晚期.

除了 NO_3^- 外,其它主要离子呈现出明显的季节变化(图2).雨季前期,各离子质量浓度总体上逐渐下降直至稳定,这是因河水流量的增加而发生了稀释.融冰期离子质量浓度有一个突增,这种现象在季节性冻融地区较为常见^[29],是由于冰雪消融促进了离子质量浓度较高的土壤水或地下水大量

表 1 马莲河雨落坪水文站水化学和流量数据

Table 1 Hydrochemistry indicators and river discharge from the Yuluoping station in Malian River

编号	取样日期 (年-月-日)	流量 /m ³ ·s ⁻¹	T /°C	pH	EC /μS·cm ⁻¹	TDS /mg·L ⁻¹	K ⁺ /mg·L ⁻¹	Na ⁺ /mg·L ⁻¹	Ca ²⁺ /mg·L ⁻¹	Mg ²⁺ /mg·L ⁻¹	HCO ₃ ⁻ /mg·L ⁻¹	SO ₄ ²⁻ /mg·L ⁻¹	Cl ⁻ /mg·L ⁻¹	NO ₃ ⁻ /mg·L ⁻¹
R3-1	2016-01-10	5.9	0.0	8.06	2222.4	1476.4	9.5	261.2	115.6	99.2	376.1	514.9	218.8	17.3
R3-2	2016-01-20	4.3	0.1	8.13	2259.3	1501.1	9.9	278.6	108.8	101.2	378.6	497.8	243.9	19.3
R3-3	2016-01-30	3.7	1.3	8.05	2084.6	1289.4	8.6	239.4	93.1	93.4	355.3	494.8	215.5	13.7
R3-4	2016-02-09	3.6	0.6	8.02	1968.2	1256.9	7.9	215.8	92.8	91.9	345.2	476.1	183.9	21.6
R3-5	2016-02-19	5.4	1.9	7.87	1880.9	1133.2	7.3	202.3	88.2	87.4	334.1	459.3	176.6	17.6
R3-6	2016-02-29	5.2	1.8	8.11	1836.1	1208.5	7.1	201.0	84.7	86.1	323.9	450.6	174.3	11.2
R3-7	2016-03-10	5.6	4.9	7.99	1772.6	1120.7	6.6	196.3	79.3	80.5	320.8	428.1	162.7	22.4
R3-8	2016-03-20	9.4	7.3	7.93	1744.5	1058.0	7.0	202.2	81.5	73.2	297.5	421.7	161.9	22.0
R3-9	2016-03-30	11.8	11.6	7.86	1871.8	1216.3	8.5	218.5	95.8	78.1	319.7	450.6	178.0	10.5
R3-10	2016-04-10	5.2	14.0	7.96	1938.0	1280.4	8.6	241.7	93.6	83.3	337.7	436.4	190.5	19.3
R3-11	2016-04-20	5.3	10.6	8.01	1793.9	1085.7	8.3	210.3	89.2	75.7	300.6	414.2	185.4	16.5
R3-12	2016-04-30	4.4	13.5	8.21	1725.3	1145.8	7.9	202.8	82.6	79.6	293.8	402.0	172.1	12.4
R3-13	2016-05-10	7.3	15.2	8.07	1737.7	1153.2	7.7	205.3	75.5	79.1	297.0	407.3	177.2	14.3
R3-14	2016-05-20	4.0	14.0	7.94	1502.8	1109.2	7.2	203.4	78.3	78.8	281.9	400.9	169.5	9.9
R3-15	2016-05-30	6.3	15.3	8.03	1526.6	1098.7	7.3	209.2	74.4	79.3	289.7	396.4	180.1	14.9
R3-16	2016-06-10	11.5	22.1	7.83	1526.9	1061.5	7.0	198.1	70.1	73.3	290.9	410.1	181.5	20.9
R3-17	2016-06-20	3.4	21.1	7.68	1529.8	1041.3	7.2	192.6	73.2	74.9	299.8	404.0	177.1	13.2
R3-18	2016-06-30	3.9	18.7	7.82	1504.4	1022.4	6.5	185.5	72.6	67.3	294.2	398.9	179.3	14.0
R3-19	2016-07-10	16.6	25.8	7.8	1504.3	1019.6	6.9	189.6	70.2	69.5	295.7	413.1	174.2	15.7
R3-20	2016-07-11	321.0	22.5	7.86	1455.7	1050.3	6.8	177.4	72.5	64.7	288.3	413.3	170.0	11.8
R3-21	2016-07-12	93.8	23.3	7.83	1427.5	979.4	6.1	166.8	77.1	62.2	284.4	417.7	158.2	9.3
R3-22	2016-07-13	26.3	24.5	7.75	1423.6	986.8	6.0	170.4	78.4	64.6	279.1	415.3	158.8	13.6
R3-23	2016-07-14	23.6	21.9	7.99	1515.0	1036.1	6.7	183.4	80.2	65.1	283.0	426.8	185.1	14.1
R3-24	2016-07-20	31.7	21.7	7.83	1778.1	1094.6	6.5	198.7	82.7	70.7	295.9	435.9	198.6	13.7
R3-25	2016-07-30	5.2	23.8	7.73	1775.9	1120.6	6.8	196.2	79.5	76.2	290.8	436.1	191.9	17.2
R3-26	2016-08-10	7.8	24.4	7.83	1760.1	1090.5	7.3	191.3	78.6	70.8	289.4	440.6	189.4	15.6
R3-27	2016-08-20	12.1	23.8	7.76	1764.6	1106.8	6.9	185.3	79.2	75.2	293.0	434.0	195.6	23.4
R3-28	2016-08-30	4.6	21.9	8.14	1728.9	1087.3	7.0	186.5	76.1	74.9	287.7	419.4	184.5	16.5
R3-29	2016-09-10	7.2	20.2	7.85	1755.3	1125.5	7.1	182.9	80.7	75.5	295.6	435.5	179.1	17.2
R3-30	2016-09-20	22.6	19.6	7.92	1718.4	1050.8	6.8	181.6	81.2	73.4	298.9	415.5	177.2	16.4
R3-31	2016-09-30	4.3	16.4	7.71	1720.1	1127.9	6.6	175.3	85.3	70.6	304.4	418.0	179.0	15.4
R3-32	2016-10-10	6.7	18.8	8.02	1755.2	1096.7	6.9	179.8	90.8	74.2	325.3	410.0	182.9	17.8
R3-33	2016-10-20	4.5	10.9	7.92	1817.6	1201.5	7.0	195.3	94.2	80.9	318.8	418.3	193.6	17.0
R3-34	2016-10-30	8.5	10.8	8.25	1809.9	1103.7	7.2	189.2	91.3	84.3	321.0	418.0	189.1	20.6
R3-35	2016-11-10	7.2	8.0	7.85	1821.7	1198.2	6.8	197.5	95.4	80.6	343.0	406.9	190.0	19.1
R3-36	2016-11-20	5.8	5.2	8.12	1839.8	1200.3	7.1	193.8	93.9	82.0	330.8	419.0	189.3	20.2
R3-37	2016-11-30	5.3	4.0	8.29	1938.0	1281.9	7.0	214.6	97.1	84.2	343.9	438.7	209.2	19.6
R3-38	2016-12-10	6.6	1.6	8.31	1996.1	1258.2	6.7	221.4	101.2	85.3	355.1	447.0	223.5	16.9
R3-39	2016-12-20	5.4	0.7	8.13	2027.8	1312.6	7.3	233.9	100.3	89.7	353.5	451.9	222.2	17.8
R3-40	2016-12-30	4.2	0.3	8.09	2071.3	1373.3	7.1	238.3	106.3	90.4	370.6	453.0	228.0	19.4

补给河水。进入雨季,多数离子的质量浓度随着河水流量的增加而降低。暴雨期除了 SO_4^{2-} 和 Ca^{2+} 外,其它离子质量浓度均突然降低,河水的稀释作用导致离子质量浓度的骤降,而 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 变幅较小推测其原因为一些矿物如石膏、方解石的大量溶解抵消了河水的稀释效应。9月下旬至年底的雨季后期,随着降雨的减少,离子质量浓度因蒸发浓缩而逐渐增高。 K^+ 质量浓度除融冰期突增和暴雨期骤降外,全年呈降低趋势,至雨季晚期和后期保持

相对稳定。 NO_3^- 质量浓度全年季节变化不明显,呈波动状,可能受到降雨稀释作用和人类活动的共同影响,在3月20日、6月10日和8月20日出现几个峰值。

3.3 离子来源分析

天然水体离子组分的来源主要有大气沉降、岩石风化(碳酸盐、硅酸盐、蒸发岩风化)和人类活动等^[30]。河水 Cl^- 浓度均值为 $5.3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 大气降雨中 Cl^- 浓度一般不超过 $30 \times 10^{-3} \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[31],

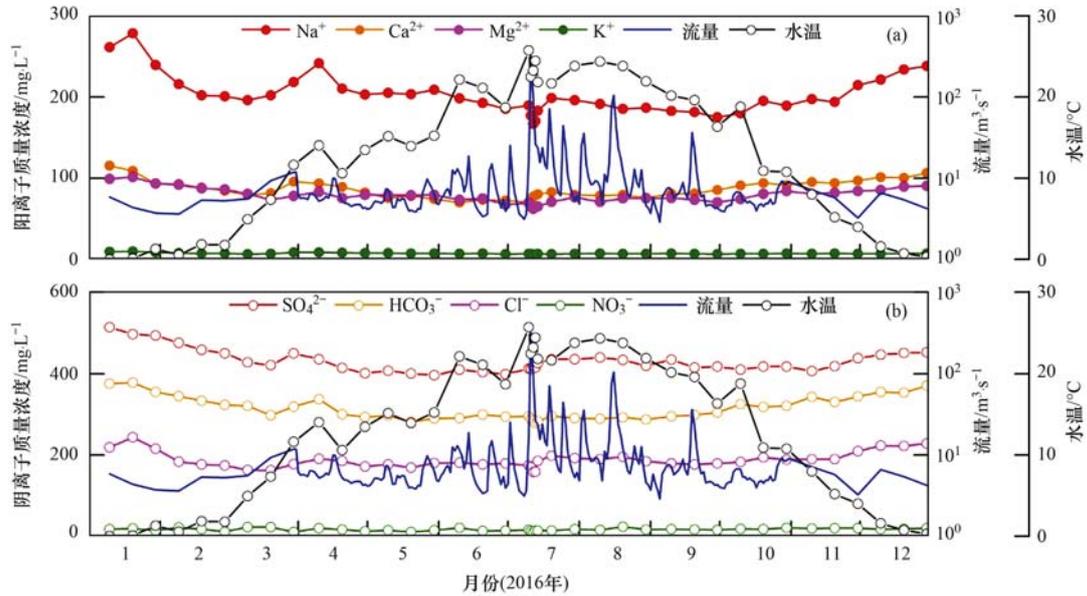


图2 主要离子质量浓度、河水流量和水温的季节变化

Fig. 2 Seasonal variations in main cations, anions, river water temperature, and discharge of the Malian River

低于平均值的0.6%，因此认为大气沉降对研究区河水离子组分影响很小。马莲河沿岸分布农田及城镇，人类活动有一定影响。假设河水中 NO_3^- 皆为人类活动起源，根据典型农业活动端元 NO_3^- 与其它离子比值^[32]，得出人类活动成因的阴离子占总阴离子的1.8%~4.2%。可以看出，同长江、珠江等河流相比^[33]，人类活动对离子组分的贡献较低。因此，岩石化学风化是马莲河流域河水离子组成的主要来源。

利用离子相关性分析可识别各种风化作用，统计分析发现 Na^+ 和 Cl^- 离子两者显著相关($R = 0.763$, $P < 0.01$) [图3(a)]，这表示岩盐的溶解是地下水中 Na^+ 和 Cl^- 离子的重要来源。 SO_4^{2-} 和 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 相关系数分别为0.734、0.706和0.739，表现出较好的相关性，以 $\text{Na}^+ - \text{Cl}^- + \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ (毫克当量)表示非岩盐来源的阳离子

之和，该指标和 SO_4^{2-} (毫克当量)相关系数为0.754 [图3(b)]，结合易溶盐试验结果，表明硫酸盐风化是河水离子组分的主要来源。碳酸盐风化会生成 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 HCO_3^- ，统计分析发现 HCO_3^- 与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 相关系数分别为0.908、0.878，表明除硫酸盐外，碳酸盐风化也是 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的重要来源。

根据不同矿物风化特征差异利用 $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ 和 $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ 端元图解进一步阐明各风化作用对水体化学组分相对贡献^[34]。为消除岩盐风化影响， Na^+ 经过岩盐校正。从图4中可以看出， $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ 和 $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ 在全年及雨季均显示出显著正相关，表明 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 具同源性。不同季节河水样品具有很好的分带性，雨季前期、融冰期和雨季早期样品具有低 $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ 、低 $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ 的特征，位于蒸发岩风化向硅酸盐风化过渡区，特别是雨季前期和早

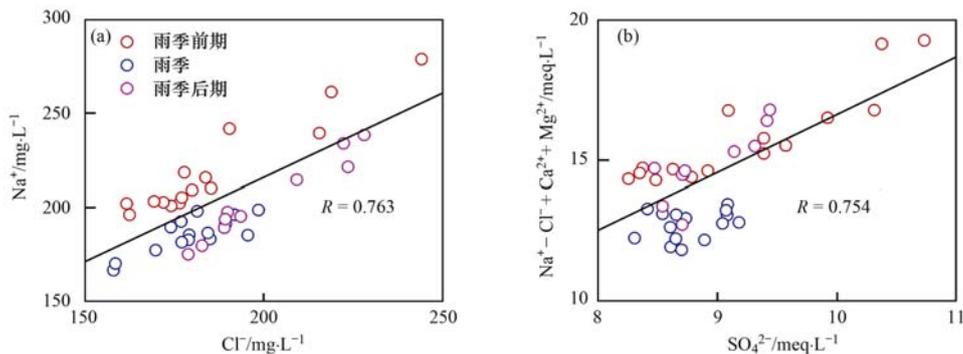
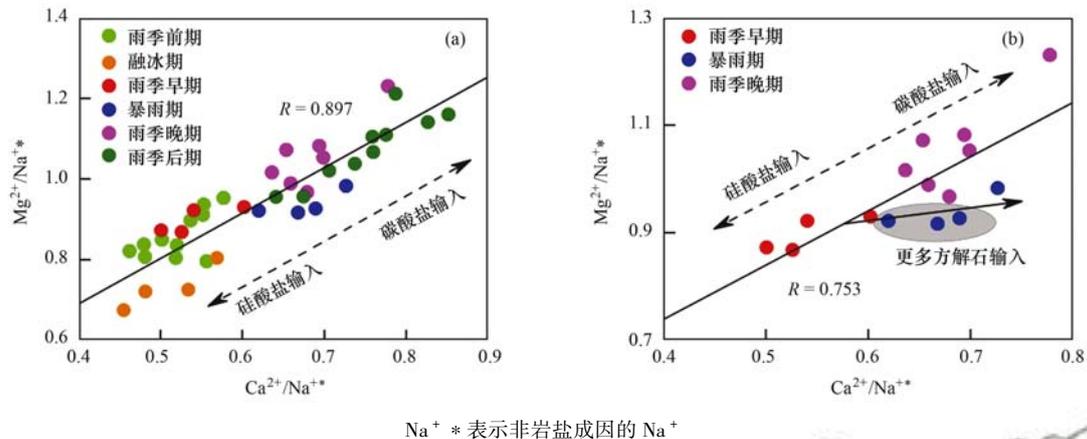


图3 Na^+ 与 Cl^- 、非岩盐来源阳离子与 SO_4^{2-} 关系

Fig. 3 Plots of Na^+ vs. Cl^- and non-halite source cations vs. SO_4^{2-}

期样品特征相似, 可能是因为两个时期具有相同的硅酸盐来源和较少的碳酸盐输入. 暴雨期、雨季晚期和雨季后期具有高 Mg^{2+}/Na^+ 、高 Ca^{2+}/Na^+ 的特征, 位于硅酸盐风化向碳酸盐风化过渡区, 表明相对于上半年, 下半年河水接受了更多的碳酸盐风

化. 由于黄土中碳酸盐特别是方解石含量较高^[35], 雨季降雨侵蚀黄土可能导致大量碳酸盐风化进入河流. 值得注意的是, 暴雨期样品向右偏移, 显示出暴雨期发生了更多的方解石溶解, 表明碳酸盐风化作用对暴雨的迅速响应.



$Na^+ *$ 表示非岩盐成因的 Na^+

图 4 2016 年全年及雨季 Mg^{2+}/Na^+ 和 Ca^{2+}/Na^+ 关系

Fig. 4 Plots of Mg^{2+}/Na^+ vs. Ca^{2+}/Na^+ across the whole year and during the monsoon season of 2016

3.4 化学风化贡献

上述分析可知, 马莲河流域河水离子组分来源主要为蒸发岩、碳酸盐和硅酸盐风化, 人类活动和大气沉降影响较小. 其中, 岩盐风化产物为 Na^+ 和 Cl^- , 硫酸盐风化产物为 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} , 碳酸盐风化产物为 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} , 硅酸盐矿物风化产物为 HCO_3^- 、 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} , 下面利用正演模型计算不同岩石风化作用对离子组分的贡献.

在忽略大气降雨和人类活动影响的情况下, 地下水中的 Cl^- 全部来自岩盐, 由此可以计算岩盐成因的 Na^+ 质量浓度. 硫酸盐作为含水介质中除岩盐外的主要矿物, 成为河水中阳离子的主要来源. 根据本次沉积物溶滤试验结果, 硫酸盐成因 Na^+/SO_4^{2-} 为 0.12, Mg^{2+}/Ca^{2+} 为 1.36, 以此计算硫酸盐风化产生的盐量. 河水中 Na^+ 扣除岩盐和硫酸盐成因后, 可得出硅酸盐风化产生的 Na^+ 质量浓度, 参考前人在黄河流域研究结果^[36], 取硅酸盐成因 Ca^{2+}/Na^+ 为 0.26, Mg^{2+}/Na^+ 为 0.16, 即可计算硅酸盐风化产生的离子组分. 扣除硫酸盐、硅酸盐成因 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} , 可得出碳酸盐风化产生的盐量. 根据以上分析, 建立方程如下:

$$[M]_{\text{岩盐}} = [Cl^-]_{\text{河水}} + [Na^+]_{\text{岩盐}} \quad (1)$$

$$[M]_{\text{硫酸盐}} = [SO_4^{2-}]_{\text{河水}} + [Na^+]_{\text{硫酸盐}} + [Ca^{2+}]_{\text{硫酸盐}} + [Mg^{2+}]_{\text{硫酸盐}} \quad (2)$$

$$[M]_{\text{硅酸盐}} = [HCO_3^-]_{\text{硅酸盐}} + [Na^+]_{\text{硅酸盐}} + [K^+]_{\text{硅酸盐}} + [Ca^{2+}]_{\text{硅酸盐}} + [Mg^{2+}]_{\text{硅酸盐}} \quad (3)$$

$$[M]_{\text{碳酸盐}} = [HCO_3^-]_{\text{碳酸盐}} + [Ca^{2+}]_{\text{碳酸盐}} + [Mg^{2+}]_{\text{碳酸盐}} \quad (4)$$

式中, $[M]_x$ 为 x 化学风化作用产生的盐量 ($mg \cdot L^{-1}$).

由此计算马莲河流域不同时段河水离子组分中蒸发岩风化贡献比例为 58.7% ~ 75.9%, 均值 67.1%, 碳酸盐贡献比例为 14.0% ~ 26.5%, 均值 19.2%, 硅酸盐风化贡献比例为 4.5% ~ 25.8%, 均值 13.7%. 从图 5 中可以看出, 蒸发岩风化是控制流域水化学组成的主要作用. 如前所述, 黄土高原蒸发岩含量较高, 并含有大量的方解石, 另外蒸发岩和碳酸盐的风化速率高于硅酸盐^[18], 矿物含量和风化性质的差异决定了风化过程具有显著的季节分异. 蒸发岩风化贡献全年除雨季外保持相对稳定, 在雨季贡献比例显著增高, 暴雨期增至全年最高, 显示由于蒸发岩具有较高的风化速率, 对降雨响应积极. 硅酸盐贡献在雨季前期高于其它时期, 特别是融冰期为全年最高. 这是因为雨季前期河水流速低, 相对于其它盐类, 较长的水岩作用时间更有利于硅酸盐风化. 融冰期大量地下水输入, 而地下水通常水岩作用时间较长, 硅酸盐来源离子质量浓度更高^[37]. 进入雨季硅酸盐风化贡献不断降低,

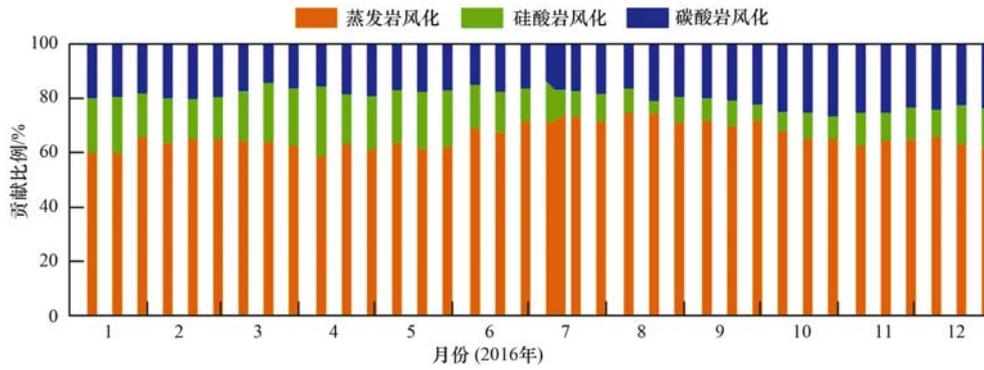


图 5 化学风化贡献比例的季节变化

Fig. 5 Contributions of three sources to total ions in different seasons

直至雨季后趋于稳定. 碳酸盐风化贡献从雨季前期至雨季早期不断降低, 其后呈增加趋势, 至雨季后期增至全年最高, 可能是因为雨季后降雨吸收更多的土壤 CO_2 形成 H_2CO_3 增强了对碳酸盐的溶解所致^[38].

3.5 影响因素

流域化学风化作用受一系列复杂气候和水文因

素影响, 一些研究表明, 河水径流量、物理侵蚀和温度是重要控制因素^[18, 19, 39~43]. 根据资料掌握程度, 分析了蒸发岩、碳酸盐和硅酸盐风化速率和水温、流量、降雨量的关系. 由于河水化学动态观测频率为 10 d 一次, 降雨量采用采样前 10 d 的累计降雨量. 风化速率计算公式如下:

$$\text{EWR} = [M]_{\text{蒸发岩}} \times Q/A \quad (5)$$

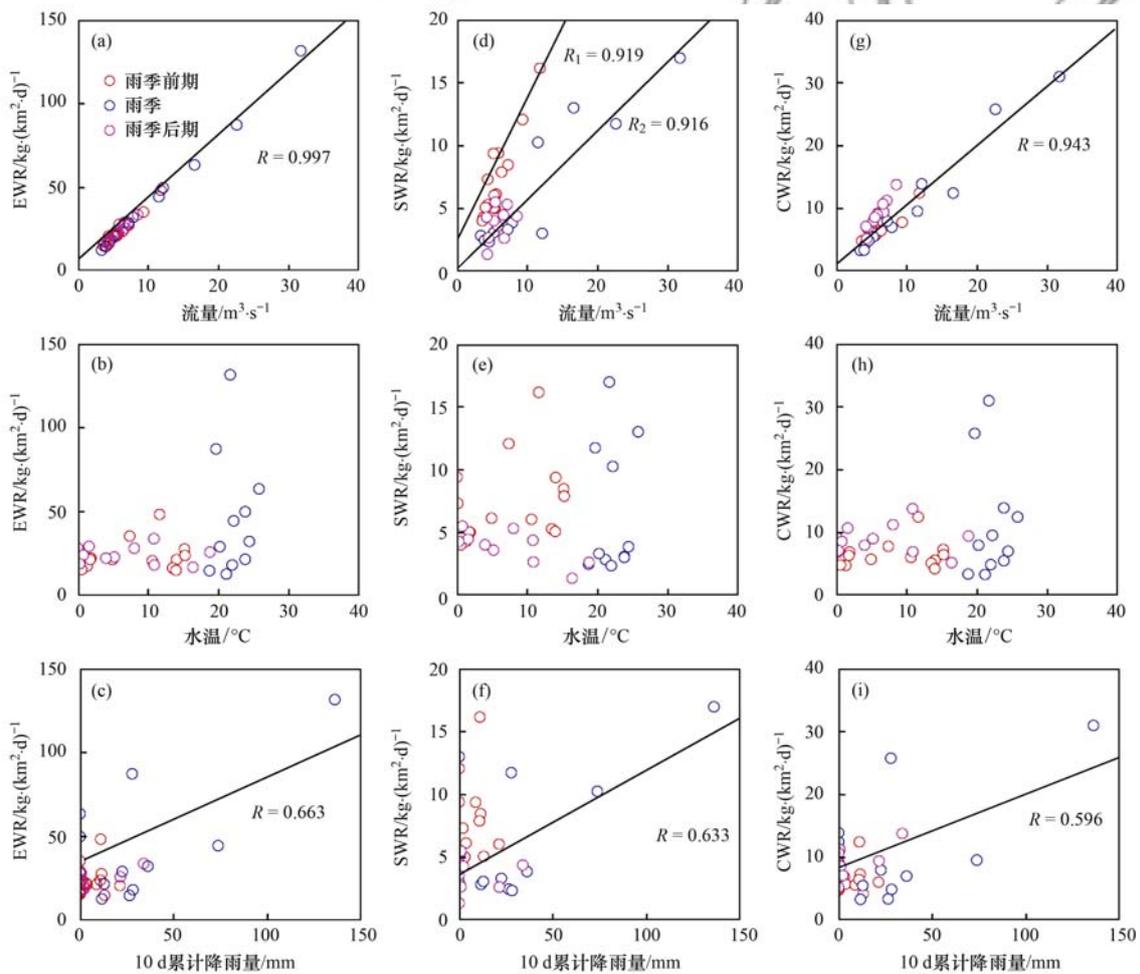


图 6 EWR、SWR 和 CWR 和流量、水温、降雨量关系

Fig. 6 Relationships of EWR, SWR and CWR vs. river discharge, temperature, and precipitation in different seasons

$$SWR = [M]_{\text{硅酸盐}} \times Q/A \quad (6)$$

$$CWR = [M]_{\text{碳酸盐}} \times Q/A \quad (7)$$

式中, EWR、SWR、CWR 分别为蒸发岩、碳酸盐和硅酸盐风化速率, $\text{kg} \cdot (\text{km}^2 \cdot \text{d})^{-1}$; Q 为河水流量, $\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$; A 为流域面积, $1.9 \times 10^4 \text{ km}^2$.

计算结果显示 2016 年非暴雨期马莲河流域 EWR、SWR、CWR 分别为 12.8 ~ 131.7、1.4 ~ 16.9、3.3 ~ 31.0 $\text{kg} \cdot (\text{km}^2 \cdot \text{d})^{-1}$, 均值分别为 30.6、6.2、8.7 $\text{kg} \cdot (\text{km}^2 \cdot \text{d})^{-1}$. 雨季这一均值分别为 151.3、20.7、32.0 $\text{kg} \cdot (\text{km}^2 \cdot \text{d})^{-1}$, 暴雨期更是远远高于其它时段, 显然季风季有利于岩石风化作用的进行. 另外, 融冰期 SWR 高于其它时段, 而 EWR 和 CWR 却低于年平均值, 表明了融冰期硅酸盐风化作用的加强, 这和前述分析具一致性.

通过以上分析发现, EWR、CWR 和流量显著正相关[图 6(a)、6(g)], 这和多数地区的研究结论一致^[18, 19], 表明流量同样是马莲河流域化学风化的主控因素. 由于黄土高原富含蒸发岩和碳酸盐, 季风气候下降雨增多所致的强烈物理侵蚀带来了丰富的蒸发岩和碳酸盐, 造成了雨季 EWR、CWR 增高. SWR 和流量关系较为复杂[图 6(d)], 雨季前期和雨季 SWR 与流量正相关, 但拟合直线的斜率不一, 雨季后期 SWR 和流量相关性不明显, 反映了不同季节硅酸盐风化作用的差异. 雨季前期, 硅酸盐主要来源于经历了长时间水岩作用的土壤水、地下水或冰融水, 硅酸盐成因离子质量浓度较高, SWR 对流量响应明显. 雨季河水流量增高, 水岩作用时间变短, 硅酸盐来源于瞬时溶解作用, 河水中硅酸盐成因离子质量浓度降低, SWR 虽然随着流量增加而增高, 但增幅降低. 雨季后期流量高于雨季前期, 但低于雨季, 硅酸盐来源可能既包括孔隙水、地下水, 也包括瞬时溶解作用, 过程较为复杂, 造成了 SWR 和流量关系不明显.

分析还发现, EWR、SWR 和 CWR 与水温关系不明显[图 6(b)、6(e)、6(h)], 这和已有的研究结论不同^[38], 表明在马莲河流域水温对流域化学风化影响较小. 另外, 雨季 EWR、SWR 和 CWR 与降雨量呈正相关[图 6(c)、6(f)、6(i)], 表明雨季降雨增进了流域风化作用, 但在其它时段相关性较差, 其原因还需要进一步研究.

4 结论

(1) 马莲河水离子组成以 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 为主, 各离子质量浓度季节变化明显, 总体上

雨季前期逐渐下降, 雨季后期逐渐增高. 融冰期除 NO_3^- 外其它离子质量浓度突增, 暴雨期除 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 外其它离子质量浓度骤降.

(2) 河水离子来源主要为化学风化, 蒸发岩、碳酸盐和硅酸盐风化贡献比例均值分别为 67.1%、19.2% 和 13.7%, 蒸发岩风化控制了河水化学组成.

(3) 矿物含量和风化速率的差异决定了各风化作用对气候-水文变化的差异性响应. 蒸发岩风化对季风气候响应积极, 在雨季贡献比例显著增高. 硅酸盐风化在雨季前期贡献比例高于其它时期, 碳酸盐风化贡献比例在雨季后期增至全年最高.

(4) 2016 年非暴雨期马莲河流域 EWR、SWR 和 CWR 均值分别为 30.6、6.2 和 8.7 $\text{kg} \cdot (\text{km}^2 \cdot \text{d})^{-1}$. EWR、CWR 和流量显著正相关, SWR 和流量关系较复杂. 河水流量是流域化学风化的主控因素, 水温和降雨量的影响不明显.

参考文献:

- [1] Regnier P, Friedlingstein P, Ciais P, *et al.* Anthropogenic perturbation of the carbon fluxes from land to ocean[J]. *Nature Geoscience*, 2013, **6**(8): 597-607.
- [2] 韦刚健, 谢露华, 卢伟健, 等. 珠江水系桂平、高要和清远站河水化学组成的季节变化及对化学风化研究的意义[J]. *第四纪研究*, 2011, **31**(3): 417-425.
Wei G J, Xie L H, Lu W J, *et al.* Seasonal variations of the river water chemical compositions at Guiping, Gaoyao and Qingyuan stations of the Pearl River system [J]. *Quaternary Science*, 2011, **31**(3): 417-425.
- [3] 刘丛强, 蒋颖魁, 陶发祥, 等. 西南喀斯特流域碳酸盐岩的硫酸侵蚀与碳循环[J]. *地球化学*, 2008, **37**(4): 404-414.
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 China[J]. *Geochimica*, 2008, **37**(4): 404-414.
- [4] 吕婕梅, 安艳玲, 吴起鑫, 等. 清水江流域岩石风化特征及其碳汇效应[J]. *环境科学*, 2016, **37**(12): 4671-4679.
Lü J M, An Y L, Wu Q X, *et al.* Rock weathering characteristics and the atmospheric carbon sink in the chemical weathering processes of Qingshuijiang River basin [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(12): 4671-4679.
- [5] Moosdorf N, Renforth P, Hartmann J. Carbon dioxide efficiency of terrestrial enhanced weathering[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**(9): 4809-4816.
- [6] Selemani J R, Zhang J, Muzuka A N N, *et al.* Seasonal water chemistry variability in the Pangani River basin, Tanzania[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, **24**(33): 26092-26110.
- [7] Wu W H. Hydrochemistry of inland rivers in the north Tibetan Plateau: constraints and weathering rate estimation[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **541**: 468-482.
- [8] 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.
- [9] Noh H, Huh Y, Qin J H, *et al.* Chemical weathering in the Three Rivers region of Eastern Tibet [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, **73**(7): 1857-1877.
- [10] 原雅琼, 何师意, 于爽, 等. 柳江流域柳州断面水化学特征及无机碳汇通量分析[J]. *环境科学*, 2015, **36**(7): 2437-2445.
Yuan Y Q, He S Y, Yu S, *et al.* Hydrochemical characteristics and the dissolved inorganic carbon flux in Liuzhou section of Liujiang basin [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(7): 2437-2445.
- [11] Hu M H, Stallard R F, Edmond J M. Major ion chemistry of some large Chinese rivers[J]. *Nature*, 1982, **298**(5874): 550-553.
- [12] 陈静生, 王飞越, 何大伟. 黄河水质地球化学[J]. *地质前缘*, 2006, **13**(1): 58-73.
Chen J S, Wang F Y, He D W. Geochemistry of water quality of the Yellow River basin[J]. *Earth Science Frontiers*, 2006, **13**(1): 58-73.
- [13] 陈静生, 王飞越, 夏星辉. 长江水质地球化学[J]. *地质前缘*, 2006, **13**(1): 74-85.
Chen J S, Wang F Y, Xia X H. Geochemistry of water quality of the Yangtze River basin[J]. *Earth Science Frontiers*, 2006, **13**(1): 74-85.
- [14] 陈静生, 何大伟. 珠江水系河水主要离子化学特征及成因[J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 1999, **35**(6): 786-793.
Chen J S, He D W. Chemical characteristics and genesis of major ions in the Pearl river basin [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 1999, **35**(6): 786-793.
- [15] Jiang L G, Yao Z J, Liu Z F, *et al.* Hydrochemistry and its controlling factors of rivers in the source region of the Yangtze River on the Tibetan Plateau [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2015, **155**: 76-83.
- [16] Hagedorn B, Cartwright I. Climatic and lithologic controls on the temporal and spatial variability of CO₂ consumption via chemical weathering; an example from the Australian Victorian Alps[J]. *Chemical Geology*, 2009, **260**(3-4): 234-253.
- [17] Chapman H, Bickle M, Thaw S H, *et al.* Chemical fluxes from time series sampling of the Irrawaddy and Salween Rivers, Myanmar[J]. *Chemical Geology*, 2015, **401**: 15-27.
- [18] 肖琼, 沈立成, 杨雷, 等. 西南喀斯特流域风化作用季节性变化研究[J]. *环境科学*, 2012, **33**(4): 1122-1128.
Xiao Q, Shen L C, Yang L, *et al.* Weathering seasonal variations in Karst valley in Southwest China[J]. *Environmental Science*, 2012, **33**(4): 1122-1128.
- [19] Zhang Q Q, Jin Z D, Zhang F, *et al.* Seasonal variation in river water chemistry of the middle reaches of the Yellow River and its controlling factors [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2015, **156**: 101-113.
- [20] 何姜毅, 张东, 赵志琦. 黄河流域河水水化学组成的时间和空间变化特征[J]. *生态学杂志*, 2017, **36**(5): 1390-1401.
He J Y, Zhang D, Zhao Z Q. Spatial and temporal variations in hydrochemical composition of river water in Yellow River Basin, China[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2017, **36**(5): 1390-1401.
- [21] 周芳, 查小春, 黄春长, 等. 马莲河全新世古洪水沉积学和水文学研究[J]. *地理科学进展*, 2011, **30**(9): 1081-1087.
Zhou F, Zha X C, Huang C C, *et al.* Study on Holocene paleoflood in Malian River basin [J]. *Progress in Geography*, 2011, **30**(9): 1081-1087.
- [22] 付素静, 贾冰, 张金. 马莲河地表水化学特征及污染状况分析[J]. *人民黄河*, 2011, **33**(4): 54-55.
- [23] 苏小四, 万玉玉, 董维红, 等. 马莲河河水与地下水的相互关系: 水化学和同位素证据[J]. *吉林大学学报(地球科学版)*, 2009, **39**(6): 1087-1094.
Su X S, Wan Y Y, Dong W H, *et al.* Hydraulic relationship between Malianhe river and groundwater: hydrogeochemical and isotopic evidences[J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 2009, **39**(6): 1087-1094.
- [24] 张亚男, 甘义群, 李小倩, 等. 2013 年长江丰水期河水化学特征及控制因素[J]. *长江流域资源与环境*, 2016, **25**(4): 645-654.
Zhang Y N, Gan Y Q, Li X Q, *et al.* Water chemical characteristics and controlling factors of the Yangtze River in the wet season, 2013 [J]. *Resources and Environment in the Yangtze Basin*, 2016, **25**(4): 645-654.
- [25] 李晶莹, 张经. 黄河流域化学风化作用与大气 CO₂ 的消耗[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2003, **23**(2): 43-49.
Li J Y, Zhang J. Chemical weathering processes and atmospheric CO₂ consumption in the Yellow River drainage basin [J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2003, **23**(2): 43-49.
- [26] 张利田. 珠江水系河水离子总量区域分布特征及其与流域自然条件的关系[J]. *中山大学学报(自然科学版)*, 1999, **38**(5): 104-108.
Zhang L T. Regional distribution of total ion contents in Zhujiang River system and the relationship between total ion contents and natural factors [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni*, 1999, **38**(5): 104-108.
- [27] 赵庆良, 马慧雅, 任玉芬, 等. 利用 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 示踪北京城区河流硝酸盐来源[J]. *环境科学*, 2016, **37**(5): 1692-1698.
Zhao Q L, Ma H Y, Ren Y F, *et al.* $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ tracing of nitrate sources in Beijing urban rivers [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(5): 1692-1698.
- [28] 王雨山, 李戎, 孟莹, 等. 宁夏清水河上游浅层地下水咸化作用研究[J]. *现代地质*, 2017, **31**(1): 191-199.
Wang Y S, Li S, Meng Y, *et al.* Study on the salinization mechanism of shallow groundwater along the upstream Qingshui River in Ningxia [J]. *Geoscience*, 2017, **31**(1): 191-199.
- [29] Ran L, Lu X X, Richey J E, *et al.* Long-term spatial and temporal variation of CO₂ partial pressure in the Yellow River, China[J]. *Biogeosciences*, 2015, **12**(4): 921-932.
- [30] 唐玺雯, 吴锦奎, 薛丽洋, 等. 锡林河流域地表水水化学主要离子特征及控制因素[J]. *环境科学*, 2014, **35**(1): 131-142.
Tang X W, Wu J K, Xue L Y, *et al.* Major ion chemistry of surface water in the Xilin River basin and the possible controls [J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(1): 131-142.
- [31] Bo Y, Liu C L, Jiao P C, *et al.* Hydrochemical characteristics and controlling factors for waters' chemical composition in the

- Tarim Basin, Western China [J]. *Chemie der Erde-Geochemistry*, 2013, **73**(3): 343-356.
- [32] Chetelat B, Liu C Q, Zhao Z Q, *et al.* Geochemistry of the dissolved load of the Changjiang Basin rivers: anthropogenic impacts and chemical weathering [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, **72**(17): 4254-4277.
- [33] 孙海龙, 刘再华, 杨睿, 等. 珠江流域水化学组成的时空变化特征及对岩石风化碳汇估算的意义[J]. *地球与环境*, 2017, **45**(1): 57-65.
- Sun H L, Liu Z H, Yang R, *et al.* Spatial and seasonal variations of hydrochemistry of the Peral River and implications for estimating the rock weathering-related carbon sink[J]. *Earth and Environment*, 2017, **45**(1): 57-65.
- [34] 高磊, 陈建耀, 王江, 等. 东莞石马河流域水化学特征时空差异及来源辨析[J]. *环境科学*, 2015, **36**(5): 1573-1581.
- Gao L, Chen J Y, Wang J, *et al.* Temporal-spatial variation and source identification of hydrochemical characteristics in Shima River catchment, Dongguan City [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(5): 1573-1581.
- [35] 张文翔, 史正涛, 刘勇, 等. 西风区黄土-古土壤的碳酸盐含量对磁化率影响研究[J]. *地球环境学报*, 2014, **5**(2): 155-162.
- Zhang W X, Shi Z T, Liu Y, *et al.* Study on the influence of carbonate content on magnetic susceptibility of Taledo loess-paleosol sequences in westerly area of China [J]. *Journal of Earth Environment*, 2014, **5**(2): 155-162.
- [36] Fan B L, Zhao Z Q, Tao F X, *et al.* Characteristics of carbonate, evaporite and silicate weathering in Huanghe River basin: a comparison among the upstream, midstream and downstream [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2014, **96**: 17-26.
- [37] Tipper E T, Bickle M J, Galy A, *et al.* The short term climatic sensitivity of carbonate and silicate weathering fluxes: Insight from seasonal variations in river chemistry [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, **70**(11): 2737-2754.
- [38] 梁轩, 汪智军, 袁道先, 等. 岩溶区不同植被下土壤水溶解无机碳含量及其稳定碳同位素组成特征[J]. *生态学报*, 2013, **33**(10): 3031-3038.
- Liang X, Wang Z J, Yuan D X, *et al.* Characteristics of concentrations and carbon isotope compositions of dissolved inorganic carbon in soil water under varying vegetations in karst watershed [J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2013, **33**(10): 3031-3038.
- [39] 黄露, 刘丛强, Chetelat B, 等. 中国西南三江流域风化的季节性变化特征[J]. *地球与环境*, 2015, **43**(5): 512-521.
- Huang L, Liu C Q, Chetelat B, *et al.* Seasonal variation characteristics of weathering in the Three Rivers basin, Southwestern China [J]. *Earth and Environment*, 2015, **43**(5): 512-521.
- [40] Gislason S R, Oelkers E H, Eiriksdottir E S, *et al.* Direct evidence of the feedback between climate and weathering [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2009, **277**(1-2): 213-222.
- [41] Gaillardet J, Dupré B, Louvat P, *et al.* Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers [J]. *Chemical Geology*, 1999, **159**(1-4): 3-30.
- [42] Wu W H, Zheng H B, Yang J D, *et al.* Chemical weathering, atmospheric CO₂ consumption, and the controlling factors in a subtropical metamorphic-hosted watershed [J]. *Chemical Geology*, 2013, **356**: 141-150.
- [43] 张乾柱, 陶贞, 马赞文, 等. 海南岛干季化学风化产物输出及其控制因素[J]. *地球与环境*, 2015, **43**(6): 589-599.
- Zhang Q Z, Tao Z, Ma Z W, *et al.* The output of chemical weathering materials from Hainan island and its controlling factors in the dry season [J]. *Earth and Environment*, 2015, **43**(6): 589-599.

CONTENTS

Emission Inventory and Prediction of Non-road Machineries in the Yangtze River Delta Region, China	HUANG Cheng, AN Jing-yu, LU Jun (3965)
Vehicle Exhaust Emission Characteristics and Their Contributions in Jiangsu Province	LI Li, ZHANG Jie, ZHAO Qiu-yue, <i>et al.</i> (3976)
Historical Trends of Atmospheric Pb and Hg Emissions from Fossil Fuel Combustion in Shanghai	YANG Jing, CHEN Long, LIU Min, <i>et al.</i> (3987)
Emission Inventory of Atmospheric Pollutants and VOC Species from Crop Residue Burning in Guangdong Province	SUN Xi-bo, LIAO Cheng-hao, ZENG Wu-tao, <i>et al.</i> (3995)
Mass Concentrations and Size Distributions of Water-soluble Inorganic Ions in Atmospheric Aerosols in Beibei District, Chongqing	LI Yan-pei, HAO Qing-ju, WEN Tian-xue, <i>et al.</i> (4002)
Analysis of Seasonal Variations in Chemical Characteristics and Sources of PM _{2.5} During Summer and Winter in Ji'nan City	LIU Xiao-di, MENG Jing-jing, HOU Zhan-fang, <i>et al.</i> (4014)
PM _{2.5} Pollution Characterization and Cause Analysis of a Winter Heavy Pollution Event, Liaocheng City	ZHANG Jing-qiao, WU Ya-jun, ZHANG Meng, <i>et al.</i> (4026)
Concentrations, Sources, and Dry Deposition Fluxes of Different Forms of Phosphorus in Qingdao Aerosols in Summer	WANG Nan, MA Miao, SHI Jin-hui, <i>et al.</i> (4034)
Characteristics and Source Apportionment of Ambient Volatile Organic Compounds in Winter in Jincheng	YANG Fan, YAN Yu-long, GE Yun-fei, <i>et al.</i> (4042)
Enrichment Levels and Comprehensive Pollution Assessment of Dust Heavy Metals in Winter in Beijing	XIONG Qiu-lin, ZHAO Wen-ji, LI Da-jun, <i>et al.</i> (4051)
Characteristics of Atmospheric BTX near a Main Road in Hefei City	MENG Fan-hao, QIN Min, LIANG Shuai-xi, <i>et al.</i> (4060)
Ozone Generation Potential and Highly Contributing Substances of NMOCs from Landfill Working Face	LI Hao, LIU Yan-jun, CHEN Tan, <i>et al.</i> (4070)
Emission Characteristics of Wind-Eroded Dust from Concrete Batching Plants in Beijing	LI Bei-bei, HAN Kai-li, QIN Jian-ping, <i>et al.</i> (4078)
Seasonal Variation Characteristics of Pollution Risk in a Riverside Source Area Based on Source Apportionment	GAO Xiang, ZUO Rui, GUO Xue-ru, <i>et al.</i> (4086)
Evaluation of Effect of Urban Non-point Source Pollution Control on Porous Asphalt-Bio-retention Combined Roads	GONG Man-li, ZUO Jun-jie, REN Xin-xin, <i>et al.</i> (4096)
Composition, Spatial Distribution Characteristics and Source Analysis of Chromophoric Dissolved Organic Matter in the Lanzhou Reach of the Yellow River	ZHAO Xia-ting, LI Shan, WANG Zhao-wei, <i>et al.</i> (4105)
Characterization of Dissolved Organic Matter Fractions in the Ning-Meng Section of the Yellow River and Relationship with Metal Ions	XI Yue, WANG Ting, NI Jin-ren, <i>et al.</i> (4114)
Comparative Characteristics of Optical Absorption in Waters from Yiluo River and Huntai River in Spring	LI Liu-yang, SHAO Tian-tian, ZHANG Xin, <i>et al.</i> (4122)
Seasonal Variations in River Water Chemical Weathering and Its Influence Factors in the Malian River Basin	WANG Yu-shan, HAN Shuang-bao, DENG Qi-jun, <i>et al.</i> (4132)
Characteristics and Genesis of NO ₃ Type Water in Shallow Groundwater in Liujiang Basin	XU Jin, HE Jiang-tao, PENG Cong, <i>et al.</i> (4142)
Development and Evaluation of a Sustainable Long-release Carbon Material Applied for In-Situ Remediation of Groundwater Nitrogen Pollution	ZHANG Wen, YIN Lin, ZHOU Nian-qing (4150)
Phosphorus Forms and Distribution Characteristics in the Sediment and Soil of the Water-Level-fluctuating Zone in the Main Stream of the Three Gorges Reservoir	ZHANG Zhi-yong, WAN Cheng-yan, HU Hong-qing, <i>et al.</i> (4161)
Distribution Characteristics and Release Fluxes of Phosphorus Forms in Xiangxi Bay Sediments in the Three Gorges Reservoir Before and After Impoundment	LIU Xin-yuan, SONG Lin-xu, JI Dao-bin, <i>et al.</i> (4169)
Effect of Zirconium-modified Zeolite Addition on Phosphorus Release and Immobilization in Heavily Polluted River Sediment	HE Si-qi, ZHANG Wei, LIN Jian-wei, <i>et al.</i> (4179)
Impact of Human Activities on Net Anthropogenic Nitrogen Inputs (NANI) at Township Scale in Erhai Lake Basin	LI Ying, LIU Hong-bin, LEI Qiu-jiang, <i>et al.</i> (4189)
Simulation of Inorganic Nitrogen Fluxes at the Sediment-water Interface in a Typical Intertidal Zone, Eastern China	NIE Jia-qin, WANG Dong-qi, CHEN Jie, <i>et al.</i> (4199)
Effects of Aquaculture on Ammonia-oxidizing Prokaryotes in Sediments of Eastern Lake Taihu	CHU Yu, HE Xiao-wei, ZENG Jin, <i>et al.</i> (4206)
Transformation of Ammonia in Wetland Sediments for Treatment of Mining Wastewater	WANG Hai-bo, MA Ding, YUE Zheng-bo, <i>et al.</i> (4215)
Distribution Characteristics of Sulfonamide Antibiotic Resistance Genes in a Drinking Water Source in East China	HU Ya-ru, JIANG Lei, ZHANG Tian-yang, <i>et al.</i> (4222)
Distribution Characteristics of Sulfonamides and Sulfamethoxazole-Resistant Bacteria in Tannery Wastewater Treatment Processes	HUA Li, LI Lu, YANG Chun-yan (4229)
Effects of Different Substrates and Particle Sizes on Wastewater Purification	ZHAO Lin-li, SHAO Xue-xin, WU Ming, <i>et al.</i> (4236)
Substrate Flow by Different Biochemical Activities in the Urban Sewage Network	YAO Xiang-yi, SHI Xuan, SANG Lang-tao, <i>et al.</i> (4242)
Reducing Membrane Fouling from Micro-Flocculation in a Humic Acid Ultrafiltration Process	WANG Xu-dong, SHI Cai-xia, LIAO Zheng-wei, <i>et al.</i> (4249)
Enhanced Degradation of Aniline by PS Oxidation in the Presence of UV and Ferric Oxalate	HAN Dong-hui, LI Ying, LI Kai-ming, <i>et al.</i> (4257)
Behavior and Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Coking Wastewater of A/O ² and A/O/H/O Processes	WU Hai-zhen, SUN Sheng-li, LIU Guo-xin, <i>et al.</i> (4265)
Effects of Long-term Side Stream Extract on Phosphorus Removal and Recovery Performance of EBPR System	YU Xiao-jun, LI Jie, ZHOU Meng, <i>et al.</i> (4274)
Effect of NaCl Salinity on Extracellular Polymeric Substances and Bioflocculation of Anoxic Sludge in A ² /O Process	ZHANG Lan-he, TIAN Rui, GUO Jing-bo, <i>et al.</i> (4281)
Effect of Temperature and pH on Nitrogen Conversion in Feammox Process	CHEN Fang-min, JIN Run, YUAN Yan, <i>et al.</i> (4289)
Inhibitory Kinetics of Free Ammonia (FA) on Ammonia-oxidizing Bacteria (AOB)	SUN Hong-wei, YU Xue, GAO Yu-xue, <i>et al.</i> (4294)
Effect of HRT on Nitrogen Removal Using ANAMMOX and Heterotrophic Denitrification	AN Fang-jiao, ZHAO Zhi-chao, HUANG Li, <i>et al.</i> (4302)
Reactivation Performance of Nitrosation Flocculent Sludge After Long-term Storage	LI Tian, WEI Fan-kai, WANG Yu-chang, <i>et al.</i> (4310)
Analysis of Characteristics and Sources of Heavy Metals in Farmland Soils in the Xijiang River Draining of Guangxi	SONG Bo, ZHANG Yun-xia, PANG Rui, <i>et al.</i> (4317)
Soil Organic Carbon of Purple Soil as Affected by Different Application of Biochar	LUO Mei, TIAN Dong, GAO Ming, <i>et al.</i> (4327)
Effects of Straw and Biochar Addition on Soil Carbon Balance and Ecological Benefits in a Rape-maize Rotation Planting System	LI Jiao, TIAN Dong, HUANG Rong, <i>et al.</i> (4338)
Potential to Ensure Safe Production from Rice Fields Polluted with Heavy Cadmium by Combining a Rice Variety with Low Cadmium Accumulation, Humic Acid, and Sepiolite	XIE Xiao-mei, FANG Zhi-ping, LIAO Min, <i>et al.</i> (4348)
Interactive Effects of Ozone and Drought on Antioxidant Enzyme Activities of Poplar Leaves	ZHOU Hui-min, LI Pin, GAO Feng, <i>et al.</i> (4359)
Effects of Different Levels of Irrigation with Reclaimed Water on Soil Enzyme Activity and Distribution of Thermotolerant Coliforms	HAN Yang, LI Ping, QI Xue-bin, <i>et al.</i> (4366)
Characteristics of Heavy Metals in Chicken Manure Organic Fertilizers in the Huang-Huai-Hai Region and related Environmental Risk Assessment	LI Fa, XU Ying-ming, WANG Lin, <i>et al.</i> (4375)
Heavy Metal Content of Rural Living Solid Waste and Related Source and Distribution Analysis	JIN Qi, GAO Hong, YUE Bo, <i>et al.</i> (4385)