

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2019

Vol.40 No.11

第40卷 第11期

目次

2018年中国长江三角洲地区气溶胶的垂直分布特征	沈吉, 曹念文(4743)
2018年石家庄市秋冬季典型霾污染特征	宿文康, 鲍晓磊, 倪爽英, 赵卫凤(4755)
武汉市PM _{2.5} 化学组分时空分布及聚类分析	张会涛, 田瑛泽, 刘保双, 杨佳美, 郁佳, 官攀, 吴建会, 张裕芬(4764)
郑州市某生活区大气PM _{2.5} 中重金属污染特征及生态、健康风险评估	何瑞东, 张轶舜, 陈永阳, 靳孟洁, 韩士杰, 赵金帅, 张瑞芹, 燕启社(4774)
厦门市降水中金属元素含量分布特征及来源解析	王珊珊, 程奕枫, 颜金培, 胡恭任(4783)
2015~2017年上海郊区大气新粒子生成特征	霍俊涛, 王新宁, 段玉森, 伏晴艳, 陈冰怡(4791)
太原市秋冬季大气污染特征和输送路径及潜在源区分析	闫世明, 王雁, 郭伟, 李莹, 张逢生(4801)
东北区域空气质量时空分布特征及重度污染成因分析	陈卫卫, 刘阳, 吴雪伟, 鲍秋阳, 高枳亭, 张学磊, 赵红梅, 张世春, 修艾军, 程天海(4810)
艾比湖流域气溶胶光学厚度时空演变及影响因素	陈香月, 丁建丽, 王敬哲, 葛翔宇, 梁静(4824)
中国住宅室内BTEX浓度水平及其影响因素	侯贝贝, 尹奕卉, 裴晶晶, 刘俊杰(4833)
石家庄地区芳香族化合物的污染特征及来源分析	杨阳, 李杏茹, 刘永桥, 杨玉磊, 赵清, 陈曦, 徐静(4841)
郑州市碳素行业无组织VOCs排放特征分析及健康风险评估	张轶舜, 王佳, 韩士杰, 何瑞东, 陈永阳, 靳孟洁, 赵庆炎, 张瑞芹, 燕启社(4847)
典型化工行业有害VOCs排放清单及长三角地区应用	鲁君, 黄奕玮, 黄成(4856)
2013~2017年江苏省人为源氨排放清单的建立及特征	侯新红, 于兴娜, 沈丽, 赵睿东, 王国祯, 张毓秀(4862)
焦化厂建构筑物和生产设施表面PAHs的赋存特征及健康风险	赵一澍, 廖晓勇, 李尤, 罗俊鹏, 龚雪刚, 侯艺璇(4870)
中国南海流沙湾中雄激素、糖皮质激素和孕激素的污染特征及其生态风险评价	杨雷, 张晋娜, 徐敏, 彭涛, 史文俊, 石义静, 应光国(4879)
岩溶流域洪水过程水化学动态变化及影响因素	原雅琼, 孙平安, 苏钊, 于爽, 钟丽华, 何师意, 徐茜(4889)
长江水体常量和微量元素的来源、分布与向海输送	吴文涛, 冉祥滨, 李景喜, 王昊, 李梦露, 刘军, 臧家业(4900)
望虞河西岸河网重金属污染特征及生态风险评价	徐晨, 王沛芳, 陈娟, 袁秋生, 胡斌(4914)
不同雨强对太湖河网河道入湖营养盐负荷影响	陈洁, 朱广伟, 许海, 詹旭, 朱梦圆, 宣文怡, 黄亚文(4924)
合肥市十八联圩湿地表层沉积物营养盐与重金属分布及污染评价	陈娜, 许凡, 谢三桃, 郭天星, 彭久赞, 雷琦, 张玮, 王丽卿(4932)
三峡库区不同河段支流丰水期叶绿素a和营养盐的空间分布特征	杨凡, 杨正健, 纪道斌, 苏青青, 龙良红, 刘心愿, 王耀耀, 赵冲(4944)
丹江口水库氮磷内源释放对比	王志齐, 刘新星, 姚志宏, 姚伦广, 常跃, 刘卓初, 曹连海(4953)
不同沉水植物净水能力与植株体细菌群落组成相关性	李琳, 岳春雷, 张华, 李贺鹏, 杨乐, 王琚(4962)
纳米氧化锌粒径对人工湿地性能及微生物群落的影响	王森, 任伶, 刘琳琳, 李颖, 张振, 孔范龙(4971)
水生植物生物炭去除水体中氮磷性能	刘舒蕾, 彭慧君, 杨佳怡, 肖琳(4980)
MgO改性莲蓬壳生物炭的制备及其磷吸附特性	王盛华, 朱丹晨, 邵敬爱, 向家涛, 杨海平, 易娟, 张世红, 陈汉平(4987)
微塑料对短流程膜工艺中膜污染的影响	王博东, 薛文静, 吕永涛, 苗瑞, 马百文(4996)
基于铁锰泥的除硝颗粒吸附剂制备及其比较	曾辉平, 于亚萍, 吕赛赛, 李冬, 张杰(5002)
氯氧铁非均相催化过氧化氢降解罗丹明B	张少朋, 陈瑞, 白淑琴, 刘锐平(5009)
天津市规模化奶牛养殖场废水中典型抗生素处理效果及生态风险评估	陈乾, 赵润, 牟美睿, 白鸽, 史宏伟, 刘海学, 吴惠惠(5015)
废水处理系统中抗生素抗性基因分布特征	姚鹏城, 陈嘉瑜, 张永明, 温东辉, 陈吕军(5024)
全程自养脱氮耦合反硝化除磷的启动及稳定运行	印雯, 陈亚, 张钰, 徐乐中, 吴鹏, 刘文如(5032)
FeCl ₃ -生化耦合技术调控未知诱因的污泥膨胀	魏东洋, 肖才林, 周雯, 李睿华, 曹茜(5040)
污泥龄对除磷亚硝化颗粒系统的影响	李冬, 刘博, 王文琪, 曹美忠, 李帅, 张杰(5048)
厌氧氨氧化耦合反硝化工艺的启动及微生物群落变化特征	宋壮壮, 吕爽, 刘哲, 时兴东, 潘傲, 张智(5057)
基质暴露水平对ANAMMOX微生物活性及生物量的影响	陈方敏, 高佳琦, 黄勇, 胡羽婷, 李祥, 顾澄伟, 谈新伟, 殷记强, 方文烨, 倪敏(5066)
太浦河流域农田土壤重金属污染特征与来源解析	李伟迪, 崔云霞, 曾撑撑, 朱永青, 彭月, 王凯, 李士俊(5073)
土壤重金属污染风险筛选值划分方法:以Cd为例	王锐, 张风雷, 徐姝姝, 张永文(5082)
半壁山金矿矿业活动区砷赋存的矿物特征及其对农田土壤砷累积的影响	温其谦, 阎秀兰, 申俊峰, 李鸣凤(5090)
土壤调理剂对镉污染稻田修复效果	周利军, 武琳, 林小兵, 王惠明, 刘晖, 张鸿燕, 胡敏, 石利萍, 张云, 黄欠如(5098)
改性蒙脱土对稻田土壤甲基汞的阻控修复	韩怡新, 何天容, 王祖波(5107)
铈锰改性生物炭对土壤As的固定效应	梁婷, 李莲芳, 朱昌雄, 叶婧(5114)
温和预氧化提高后续生物修复石油污染土壤	徐金兰, 王慧芳, 王荣, 章秋菊, 王杰(5124)
重金属污染农田生菜根际重金属固定细菌群落组成及其阻控效应	王铁军, 苏楠楠, 雷鹏, 邱明洋, 陈兆进, 姚伦广, 韩辉(5133)
双氰胺和3,4-二甲吡唑磷酸盐对蔬菜种植土壤氨氧化细菌和古菌的影响	郭俊丽, 刘毅, 魏文学, 葛体达, 王光军(5142)
不同再生水灌溉方式对土壤-辣椒系统中细菌群落多样性及病原菌丰度的影响	崔丙健, 高峰, 胡超, 李中阳, 樊向阳, 崔二革(5151)
黄土高原地区两种土地利用方式CO ₂ 和N ₂ O排放特征	韩佳乐, 郝珊, 刘振杰, 张曼, 张阿凤(5164)
生物炭对华北平原4种典型土壤N ₂ O排放的影响	张秀玲, 孙贇, 张水清, 岳克, 曹红亮, 林杉(5173)
优化施肥模式对我国热带地区水稻-豇豆轮作系统N ₂ O和CH ₄ 排放的影响	胡玉麟, 汤水荣, 陶凯, 何秋香, 田伟, 秦兴华, 伍延正, 孟磊(5182)
《环境科学》征订启事(4995)	
《环境科学》征稿简则(5039)	
信息(4782, 4979, 5056)	

岩溶流域洪水过程水化学动态变化及影响因素

原雅琼^{1,2}, 孙平安^{1*}, 苏钊³, 于爽¹, 钟丽华³, 何师意¹, 徐茜³

(1. 中国地质科学院岩溶地质研究所, 自然资源部、广西岩溶动力学重点实验室, 桂林 541004; 2. 西南大学地理科学学院, 重庆 400715; 3. 广西壮族自治区水文水资源桂林分局, 桂林 541001)

摘要: 岩溶流域河流水化学对暴雨/洪水过程有着快速响应, 是岩溶碳循环的重要过程, 不应忽视. 本文通过 2015 年 11 月 8 ~ 12 日阳朔断面洪水过程水化学特征的动态监测, 分析了各主要离子变化特征和影响因素, 计算不同来源无机碳浓度和通量. 结果表明, 阳朔断面洪水过程各阶段水化学类型为 Ca-HCO_3 型. 水化学离子主要源自碳酸盐岩风化, 同时有硅酸盐岩风化、降雨及人类活动的贡献. 洪水过程中, 受控于水文过程, 碳酸盐岩风化强度先急剧减弱后缓慢加强, HCO_3^- 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的浓度也呈现一致的变化趋势. 而 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 Na^+ 和 K^+ 动态变化主要受大气降水和人类活动的影响. 碳酸风化碳酸盐岩是无机碳的主要来源, 平均占总无机碳 74.3%; 因硫酸/硝酸的输入, 硫酸/硝酸风化碳酸盐岩在洪水过程中对无机碳的贡献明显增加, 最高可达 31.7%. 阳朔断面地质碳汇通量在洪水前、第一次洪水过程和第二次洪水过程分别为 1.28×10^8 、 5.28×10^8 和 $11.52 \times 10^8 \text{ g} \cdot \text{d}^{-1}$. 洪水前地质碳汇通量与年平均通量相当, 而洪水过程数倍于年平均通量. 并且, 因两次洪水过程碳酸盐岩风化强度存在显著差异, 第一次洪水过程地质碳汇通量在相同流量情况下仅为第二次洪水过程的 58%.

关键词: 岩溶流域; 洪水过程; 岩石风化; 水化学特征; 碳通量; 漓江

中图分类号: X143 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)11-4889-11 DOI: 10.13227/j.hjxx.201905022

Dynamic Changes in Hydrochemical Characteristics and Influencing Factors in the Karst Watershed Flood Process

YUAN Ya-qiong^{1,2}, SUN Ping-an^{1*}, SU Zhao³, YU Shi¹, ZHONG Li-hua³, HE Shi-yi¹, XU Qian³

(1. Key Laboratory of Karst Dynamics, Ministry of Natural Resources & Guangxi, Institute of Karst Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Guilin 541004, China; 2. School of Geographical Sciences, Southwest University, Chongqing 400715, China; 3. Guilin Branch of Guangxi Hydrologic and Water Resources Bureau, Guilin 541001, China)

Abstract: The hydrochemistry of river water in a karst basin has a rapid response to the rainstorm/flood process, which is an important process of the karst carbon cycle and should not be ignored. Based on the dynamic monitoring of the hydrochemical characteristics of the flood process in the Yangshuo section on November 8-12, 2015, the dynamic change in the main ions and the influencing factors were analyzed, and the concentration and flux of inorganic carbon from different sources were calculated. The results showed that the hydrochemistry types in different stages of the flood area belonged to the Ca-HCO_3 type. The ions were mainly sourced from carbonate weathering, and affected by silicate weathering, rainfall, and human activities. Because of the hydrological process, the weathering strength of carbonate rocks sharply weakened at the beginning of the flood, and then gradually increased. The concentrations of HCO_3^- , Ca^{2+} , and Mg^{2+} sharply decreased at the beginning of the flood, then gradually increased, and continued to increase in the second flood process because of the waterlogging in the karst system. Because of the waterlogging, the reaction time between water and rock become longer; thus, the concentrations are higher. The dynamic changes in SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+ , and K^+ were mainly affected by precipitation and human activities. At the beginning of the flood, the concentrations of SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+ , and K^+ increased because the runoff takes more ions sourced from activities. The concentrations of SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+ , and K^+ decreased with the decrease of easily transported substances. At the lowest point of concentration, SO_4^{2-} and Cl^- were mainly sourced from precipitation, and Na^+ and K^+ were mainly sourced from precipitation and silicate weathering. The weathering of carbonates by carbonic acid was the main source of inorganic carbon, accounting for 74.3% of total inorganic carbon on average. Because of the input of sulfuric/nitric acid, the contribution of the weathering of carbonates by sulfuric/nitric acid to the inorganic carbon cannot be ignored, and the contribution increased significantly in the flood, up to 31.7%. The geological carbon sinks before the flood, and during the first and second flood processes in the Yangshuo section were 1.28×10^8 , 5.28×10^8 , and $11.52 \times 10^8 \text{ g} \cdot \text{d}^{-1}$, respectively. The geological carbon sink before the flood was equal to the annual average flux, whereas the geological carbon sink in the flood process was several times that of the annual average flux. Moreover, because of the significant difference in the weathering strength of carbonate rocks during the two floods, there was also a significant difference in the amount of geological carbon sink under the same discharge.

Key words: karst watershed; flood process; rock weathering; hydrochemical characteristics; carbon flux; Lijiang River Basin

收稿日期: 2019-05-06; 修订日期: 2019-06-14

基金项目: 广西自然科学基金项目(2016GXNSFBA380174, 2017GXNSFFA198006); 国家自然科学基金项目(41402238, 41402324); 中国地质调查项目(DD20190022)

作者简介: 原雅琼(1990~), 女, 硕士, 研究实习员, 主要研究方向为岩溶地质学, E-mail: yyqiong@karst.ac.cn

* 通信作者, E-mail: safesun@163.com

河流是连接陆地与海洋两大生态系统的主要通道,也是生物地球化学循环的一个关键环节.前人研究表明,河流水化学溶解质可以反映流域内元素的地球化学行为、岩石风化、人类活动等重要信息^[1~3].关于河流水化学的研究在我国各大流域都有开展^[4~6],但对洪水过程的研究较少.并且因洪水过程流量激增的特点,前人对洪水过程的研究中更多地关注水文过程^[7,8]以及作为全球碳循环重要组成部分的无机碳和有机碳通量^[9~11],而对洪水过程中河流水化学动态变化的研究较少.岩溶动力系统是一个敏感的系统^[12~14],因而会对暴雨/洪水过程有着快速反应,受暴雨影响,岩溶小流域水化学变化显著^[15,16].而对于较大的岩溶流域,是否有类似的变化特征,亟需相应的工作加以研究.

随着大气 CO_2 浓度逐年增加,全球变暖和极端气候频发,全球碳循环广受关注.岩溶碳循环是全球碳循环的重要组成部分,但一直被认为是一个长时间尺度的地质过程而未加以重视.最近数十年的研究表明,碳酸盐岩的溶解是一个快速而敏感的反应过程^[12~14].考虑水-岩-气-生相互作用的碳酸盐风化模式回答了岩溶碳汇稳定性的质疑^[17,18].水化学-径流法是计算河流所在流域岩溶碳汇通量的主要方法之一,但受制于采样密度,在计算年通量时未体现洪水过程,因而计算结果差别较大.而在洪水过程的研究中,未对无机碳来源进行细分^[9~11],无法评价地质碳汇通量.桂林地区降雨的酸雨率较高^[19,20],并且暴雨还会向河流带入土壤中的硝酸,而硫酸/硝酸风化碳酸盐岩并不产生碳汇^[4,21~24],因而计算岩溶碳汇通量时要基于水化学的分析扣除,这就需要对洪水过程水化学特征进行更为细致的研究.本研究选取漓江流域这一典型岩溶流域,在其总出口阳朔断面,利用水化学数据并结合流量、降雨量等参数,探讨洪水过程中河流水化学变化特征和主要影响因素,不同来源无机碳变化特征和通量,为准确评估岩溶流域岩溶碳汇作用提供依据,并有助于较大流域尺度岩溶碳循环过程的研究.

1 研究区概况

漓江流域位于广西壮族自治区桂林市境内,为典型岩溶流域,整个流域呈南北向狭长带状分布(图1).在构造上,流域为一向斜,向斜核部主要为石炭系地层,向斜轴在北部为 NE-SW 向,至南部转为 NNW-SSE 向.以向斜核部为轴线,两侧地层对称展布,漓江干流主要发育在向斜核部附近.流域北高南低,发源于北部越城岭老山界南侧,自北

向南流经兴安、灵川、桂林、阳朔、至平乐县恭城河口止,全长 164 km,流域总面积 5 039.7 km²(阳朔县城以上,图1).流域内为亚热带季风气候区,雨热同期,4~8 月和 11 月至翌年 2 月中旬分别为丰水期和枯水期,3、9 和 10 月为平水期.本研究的暴雨/洪水发生在枯水期的 11 月,为异常气候过程.

流域内主要分布有寒武系至石炭系、白垩系和第四系地层,并分布有少量加里东期中粒斑状花岗岩,主要集中在流域发源地越城岭(图1).流域北部为震旦系、寒武系和奥陶系地层,主要以碎屑岩为主,夹有少量灰岩,厚度不大.流域中南部主要为泥盆系和石炭系地层为主,其中泥盆系东岗岭组上段(D_2d^2)和融县组(D_3r)、石炭系岩关阶(C_1y)和大塘阶(C_1d)为碳酸盐岩地层,并以灰岩、白云质灰岩为主.碳酸盐岩广泛分布在溶江镇至阳朔县漓江干流的两侧及支流的中下游(图1).而泥盆系下统(D_1)、信都组(D_2x)、东岗岭组下段(D_2d^1)和应堂组(D_2i)以砂岩、泥岩、页岩等碎屑岩为主,主要分布在流域东部和西南部,碳酸盐岩分布区东西两侧(图1).因沉积环境不同,泥盆系地层存在明显的相变,南北部地层存在显著差异.流域内白垩系地层为灰岩崩塌角砾填充湖相沉积砂岩、泥岩,在流域内零星分布.第四系地层主要分布在灵川县溶江镇-桂林市七星区、叠彩区和象山区城区-雁山区城区-阳朔县城一线,覆盖于灰岩地层之上,地势较低,呈南北向展布,流域内城镇基本上坐落于该区域.如图1所示,根据岩性将流域划分为非岩溶区(花岗岩和碎屑岩地层)、裸露型岩溶区(碳酸盐岩地层)和覆盖型岩溶区(覆盖于碳酸盐岩地层之上的第四系地层).本次采样点位于阳朔县下游阳朔水文站,为漓江流域总出口,流域内碳酸盐岩分布面积约 2 391.4 km²,占总面积的 49%,为典型岩溶流域.

2 材料与方法

2015 年 11 月广西桂林市遭遇枯水期罕见的暴雨天气,11 月 1~6 日基本无降雨,累计降雨量 2.1 mm;11 月 7~8 日共降雨 109.6 mm;11 月 9 日基本无降雨,降雨量 0.1 mm;11 月 10~12 日共降雨 157.9 mm.于 2015 年 11 月 8~12 日,对阳朔水文站断面(图1)进行了暴雨期的动态监测和采样,11 月 8 日 20:00 至 11 月 10 日 20:00 每 2 h 现场监测和采样一次;并于 11 月 11 日 8:00、20:00,11 月 12 日 8:00 监测和采样.本次洪水过程中现场测定的河水 pH 值、水温(t)、溶解氧(DO)、 Ca^{2+} 和

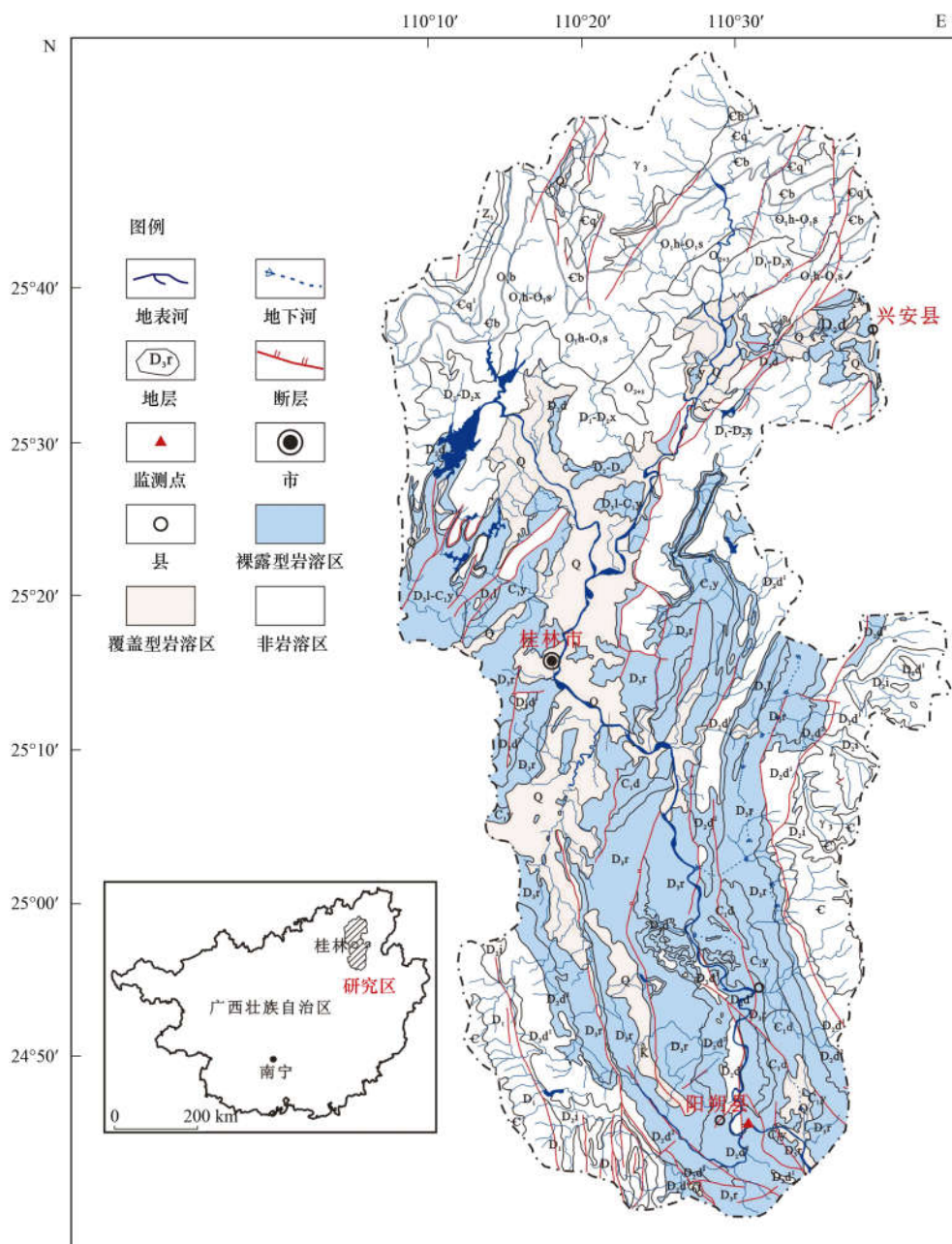


图1 漓江流域水文地质示意

Fig. 1 Map of hydrogeology of the Lijiang River Basin

HCO_3^- 的动态变化已报道^[11]. 但仅基于无机碳总量, 无法准确反映流域碳循环过程. 为分析暴雨过程中河流水化学动态变化的主要影响因素, 进而对不同来源无机碳进行分析和定量, 本文补充了河水各主要离子的测试数据及本次洪水过程前后降雨量和流量数据.

水温、pH 值、电导率(SpC)和溶解氧(DO)在现场将法国 PONSEL 公司多参数水质仪置于河水中直接测定, 其精度分别为 0.01°C , 0.01 pH 单位, 0.5% 和 0.5% . 用于阴离子和可溶性硅(Si)测定的样品用聚乙烯瓶装取水样 500 mL , 瓶中不留气泡密封保存. 用于阳离子测定的样品经 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 醋酸纤

维滤膜过滤至 50 mL 聚乙烯瓶子, 加入适量 $1:1\text{ HNO}_3$ 溶液, 调节 pH 值 < 2 . F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 经 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 醋酸纤维滤膜过滤后采用离子色谱仪分析 (861 Advanced Compact IC Metrohm, Swiss), 测试精度为 $0.01\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; HCO_3^- 用甲基橙作为指示剂, 稀盐酸滴定, 误差 $< 5\%$; Si 用硅钼黄比色法经分光光度计测定 (DZ/T0064.62-1993), 测试精度为 $0.1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 采用 ICP-OES 光谱仪分析 (IRIS Intrepid II XSP, Thermo Fisher Scientific, USA), 测试精度为 $0.01\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 阴阳离子和 Si 的测试分析在中国地质科学院岩溶地质与资源环境测试中心完成. 降雨量和

流量数据由广西壮族自治区水文水资源桂林分局提供,降雨量数据为位于桂林市区的桂林水文站测定,流量数据为位于监测断面的阳朔水文站测定.

3 结果与分析

如图 2 所示,不同于原先报道^[11],本文根据流量的变化及明显间隔的两次降雨过程,重新划

分了本次监测过程. 整个监测过程可以划分为 3 个阶段:①流量平稳的洪水前(平水期);②第一次降雨造成的第一个洪水过程(洪Ⅰ期);③第二次降雨造成的第二个洪水过程(洪Ⅱ期). 平水期和洪Ⅰ期以流量陡升点为界,洪Ⅰ期和洪Ⅱ期以两次洪峰间流量最低点为界. 3 个阶段水化学变化差异显著.

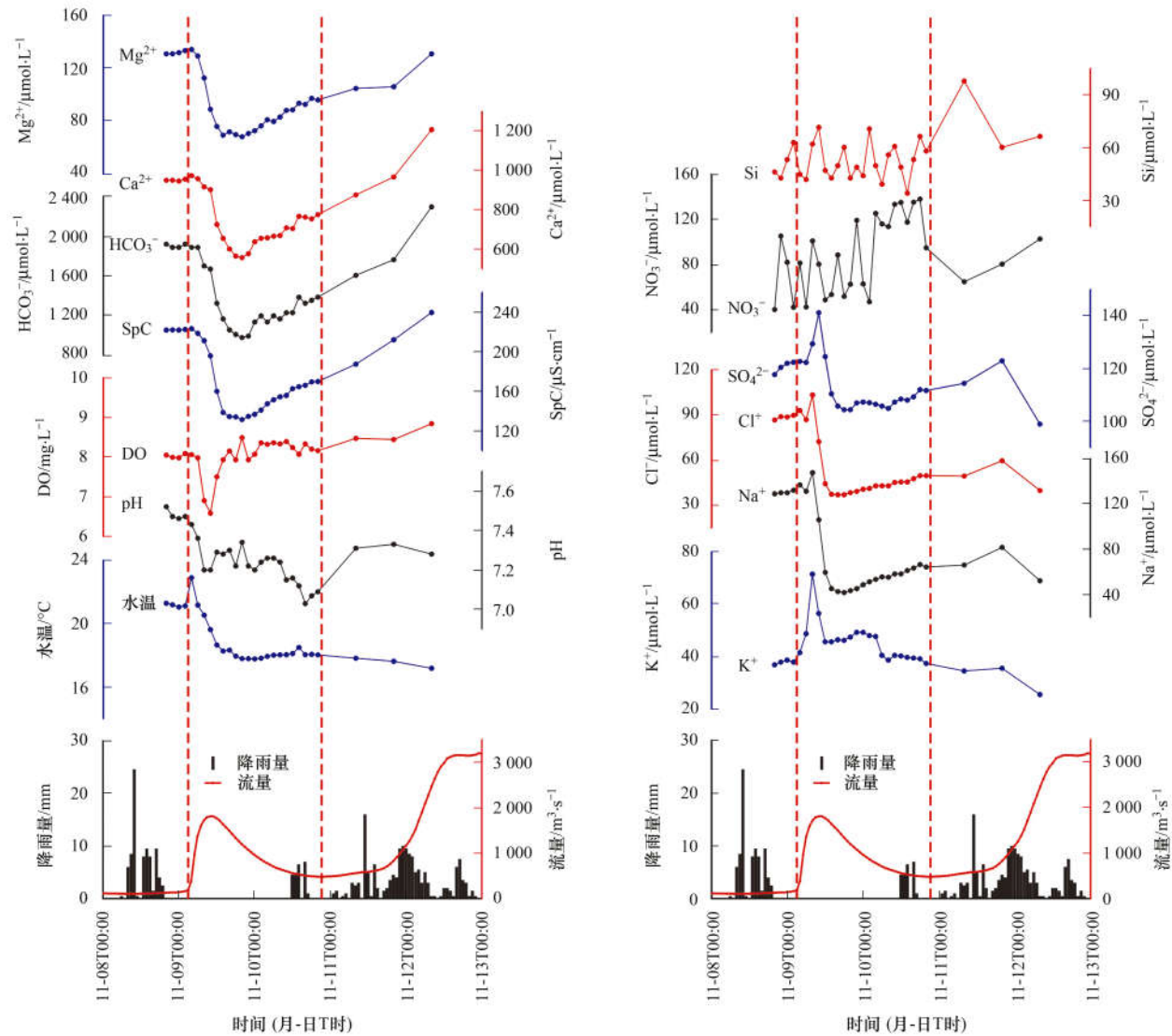


图 2 洪水过程主要参数和离子变化趋势

Fig. 2 Change in trends of main parameters and ions during the flood

3.1 平水期动态变化特征

如表 1 所示,洪水前平水期流量、水温、pH 值、溶解氧和电导率都较为稳定,各指标变异系数较小,平均值分别为 $148.75\text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ 、 21.17°C 、 7.48 、 $8.03\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $222.1\text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. 受昼夜变化和水生植物光合作用的影响,会有一定的波动^[25],但其变化幅度显著小于洪水期. 平水期总阳离子当量浓度 ($\text{TZ}^+ = \text{K}^+ + \text{Na}^+ + 2\text{Ca}^{2+} + 2\text{Mg}^{2+}$) 为 $2\,320 \sim 2\,342\text{ }\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均 $2\,327\text{ }\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$; 总阴离子当量浓度 ($\text{TZ}^- = \text{F}^- + \text{Cl}^- +$

$\text{NO}_3^- + 2\text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^-$) 为 $2\,285 \sim 2\,326\text{ }\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均 $2\,303\text{ }\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$. 可见,与电导率一致,平水期总离子浓度较为稳定,相应地各主要离子浓度也较为稳定. 阳离子以 Ca^{2+} 为主,占阳离子的 81% ; 阴离子以 HCO_3^- 为主,占阴离子的 81% . 相对而言, NO_3^- 和 Si 变化较大,分别为 $40 \sim 105\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $43 \sim 63\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (表 2).

3.2 洪Ⅰ期动态变化特征

如图 2 所示,洪Ⅰ期各指标急剧变化,各指标变异系数显著大于平水期(表1和表2). 流量先急

表 1 洪水过程不同阶段河水各参数特征

Table 1 Characters of main parameters at different stages of the flood

阶段	参数	流量 /m ³ ·s ⁻¹	水温 ^[11] /℃	pH ^[11]	溶解氧 ^[11] /mg·L ⁻¹	电导率 /μS·cm ⁻¹
平水期	最小值	135.00	21.06	7.46	7.98	221.9
	最大值	171.00	21.30	7.52	8.09	222.4
	平均值	148.75	21.17	7.48	8.03	222.1
	CV/%	10.5	0.5	0.4	0.6	0.1
洪Ⅰ期	最小值	390.00	17.78	7.03	6.58	131.5
	最大值	1 810.00	22.91	7.43	8.49	223.3
	平均值	1 000.10	18.64	7.22	8.01	162.0
	CV/%	48.4	7.2	1.4	6.0	17.4
洪Ⅱ期	最小值	564.00	17.19	7.28	8.44	187.4
	最大值	2 460.00	17.83	7.33	8.84	239.6
	平均值	1 285.67	17.55	7.31	8.58	213.0
	CV/%	79.8	1.9	0.3	2.6	12.3

表 2 洪水过程不同阶段水化学特征/μmol·L⁻¹Table 2 Water chemistry at different stages of the flood/μmol·L⁻¹

阶段	参数	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Si
平水期	最小值	37	129	944	131	3	86	40	118	1 888	43
	最大值	39	132	953	133	3	90	105	122	1 919	63
	平均值	38	130	948	132	3	88	68	121	1 903	51
	CV/%	1.9	1.0	0.4	0.9	10.7	1.5	47.0	1.8	0.9	17.4
洪Ⅰ期	最小值	37	42	557	68	3	37	42	104	975	34
	最大值	71	148	971	134	8	103	138	141	1 888	72
	平均值	46	68	722	87	4	51	93	112	1 303	52
	CV/%	16.6	47.5	17.2	21.3	24.8	38.0	36.2	8.7	20.8	20.0
洪Ⅱ期	最小值	26	52	874	105	3	40	65	99	1 604	60
	最大值	36	82	1 204	131	3	59	103	123	2 297	98
	平均值	32	67	1 014	114	3	49	83	112	1 888	75
	CV/%	17.2	22.2	16.8	13.0	12.2	19.9	23.0	10.8	19.2	27.0

剧增大后下降(图 2), 分别为 390 ~ 1 810 m³·s⁻¹; 水温和 pH 值波动下降(图 2), 分别为 17.78 ~ 22.91℃和 7.03 ~ 7.43; 溶解氧和电导率先下降后上升(图 2), 分别为 6.58 ~ 8.49 mg·L⁻¹和 131.5 ~ 223.3 μS·cm⁻¹. 总阳离子当量浓度为 1 340 ~ 2 388 μeq·L⁻¹, 平均 1 733 μeq·L⁻¹; 总阴离子当量浓度为 1 289 ~ 2 310 μeq·L⁻¹, 平均 1 676 μeq·L⁻¹. 总阴阳离子当量浓度变化与电导率相一致, 先下降后上升. 与平水期一致, HCO₃⁻ 和 Ca²⁺ 是最主要的阴阳离子, 分别占 75% 和 83%. 就各离子变化而言, 其动态变化特征存在差异, 大致可以分为以下 3 类(图 2): ①Ca²⁺、Mg²⁺ 和 HCO₃⁻ 变化趋势与电导率一致, 先下降后上升; ②K⁺、Na⁺、Cl⁻ 和 SO₄²⁻ 变化趋势较为一致, 突然升高后急剧下降后缓慢上升; ③NO₃⁻ 和 Si 上下波动, 规律性不强.

3.3 洪Ⅱ期动态变化特征

洪Ⅱ期流量较洪Ⅰ期波动更大, 但各指标却较洪Ⅰ期稳定. 除温度呈略微下降趋势外, pH 值、溶解氧和电导率都呈现上升趋势, 但变幅不大(表 1 和图 2). 总阳离子当量浓度为 2 057 ~ 2 746 μeq·L⁻¹, 平均 2 354 μeq·L⁻¹; 总阴离子当量浓度

为 1 951 ~ 2 640 μeq·L⁻¹, 平均 2 247 μeq·L⁻¹. HCO₃⁻ 和 Ca²⁺ 同样是最主要的阴阳离子, 分别占 81% 和 86%. 与洪Ⅱ期一致, 各离子变化同样可以分为 3 类: ①Ca²⁺、Mg²⁺ 和 HCO₃⁻ 变化趋势与电导率一致, 呈上升趋势, 即使流量急剧增加时, 也是上升的; ②K⁺、Na⁺、Cl⁻ 和 SO₄²⁻ 变化趋势一致, 流量较平时缓慢上升, 流量急剧上升时下降; ③NO₃⁻ 和 Si 上下波动, 规律性不强.

4 讨论

断面洪水过程各阶段 HCO₃⁻ 和 Ca²⁺ 都是主要的阴阳离子, 即水化学类型为 Ca-HCO₃ 型. 可见洪水过程各阶段水化学特征主要受碳酸盐岩溶解的影响. Cl⁻/(Cl⁻ + HCO₃⁻)、Na⁺/(Na⁺ + Ca²⁺) 和 TDS 分别为 0.017 ~ 0.057、0.042 ~ 0.139 和 71.76 ~ 140.81 mg·L⁻¹, 基本上属于“岩石风化类型”^[26]. Ca²⁺/Na⁺、HCO₃⁻/Na⁺ 和 Mg²⁺/Na⁺ 分别为 6.19 ~ 23.07、11.49 ~ 44.02 和 0.76 ~ 2.51, 表现为碳酸盐岩和硅酸盐岩风化混合的特征, 并以碳酸盐岩风化为重^[27], 这与研究断面控制流域内岩性特征相一致. 研究区未见蒸发盐岩, 碳酸盐岩和

硅酸盐岩各占一半,因碳酸盐岩风化速率显著大于硅酸盐岩^[28~30],因而碳酸盐岩对河水水化学的贡献更大.

4.1 主要离子变化趋势及影响因素

如图2所示,洪水过程各阶段阳朔断面河水的主要离子有着不同的变化趋势,两次洪水过程也存在着显著差异.如前所述,不同离子变化趋势存在着一定的差异,大致可以分为3组:① Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 HCO_3^- ;② K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 和 SO_4^{2-} ;③ NO_3^- 和Si,其分别对应着不同的影响因素.

4.1.1 碳酸盐岩溶蚀动态平衡的影响

如前所述, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 HCO_3^- 主要来源于碳酸盐岩的风化,在洪水过程各阶段有着一致的变化趋势(图2),并且因其为最主要的阴阳离子,电导率也有着一致的变化趋势(图2).研究区为岩溶区,洪水前平水期 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 HCO_3^- 浓度都较高,分别为948、132和1903 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,与于爽等^[31]在本断面2011年11月的结果相一致.

在洪I期,流量在11月9日03:00,由最初的184 $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ 迅速升高至峰顶(1810 $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$),持续近1 h后缓慢降低.桂林地区在11月8日08:00开始降雨,19:00结束降雨;阳朔断面流量于11月9日03:00开始急剧上升,至10:00达到最高峰,并且至13:00仍处于较高水平(1720 $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$).可见,第一次降雨过程中阳朔断面流量变化比降雨滞后约19 h,即桂林地区降雨至阳朔断面经历了约19 h.相较于流量的迅猛上升, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 浓度和电导率在03:00~06:00并没有明显地下降,之后迅速下降,至20:00达到最低值,即离子浓度最低值比流量最高值滞后约10 h.可见,在平水期转变到洪水过程时,随着流量的升高,出现“活塞效应”,即刚降的雨水推动了之前存储在土壤或岩石裂隙(即表层岩溶带)中的“老水”首先进入河流,虽混合了部分降雨,使得浓度下降,但“老水”比例较高浓度下降不显著.暴雨过程会带入大量同位素值较轻的土壤 CO_2 ^[32],该 CO_2 溶蚀碳酸盐岩会使得 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 显著下降.洪水过程中, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值持续减小^[11],可见“老水”比例逐渐减少,而降水持续输入,尤其是未经显著岩溶作用的地表径流的汇入,对离子浓度的稀释效应显现并起主导作用,因而离子浓度急剧下降.11月9日20:00后,已经距降雨结束25 h,水在表层岩溶带中滞留时间增加,水中 CO_2 对碳酸盐岩的溶蚀是一个较为快速的过程^[12~14],因而水岩作用较前一阶段加强,水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 HCO_3^- 浓度因碳酸盐岩的溶蚀而增加,相应的电导率也增加.11月9日20:00至11

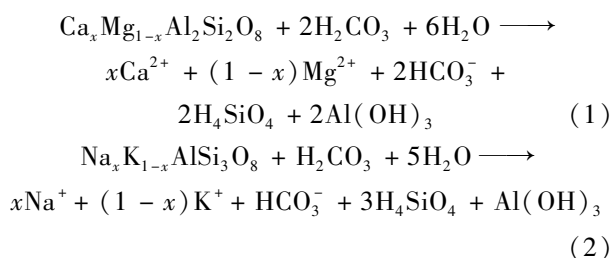
月10日21:00,流量持续下降,从1200 $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ 降至483 $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$,电导率逐渐增加,从131.5 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 升高至169.9 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,可见碳酸盐岩的溶蚀逐渐增强.该变化过程与岩溶小流域变化特征较为一致^[15,16,33].

在洪II期,11月10日21:00至11月11日14:00,流量缓慢上升,电导率从169.9 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 上升至187.4 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,碳酸盐岩溶蚀逐渐增强.11月11日14:00之后,因10日和11日的降雨,流量急剧增长,从610 $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ 迅速升至3140 $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$.可见,第二次降雨过程中阳朔断面流量变化比降雨滞后约26 h.与洪I期不同, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 浓度和电导率并未出现下降,仍旧缓慢上升,电导率从187.4 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 升至239.6 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,已达到甚至略超出平水期的电导率.可见,洪II期与洪I期过程中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 浓度和电导率的变化存在差异,即洪II期未见稀释作用.这主要是因为洪I期与洪II期间隔时间短,洪I期时表层岩溶带已经处于饱和状态,降雨进入表层岩溶带的速度慢,因而稀释作用不明显.相对地,降雨在表层岩溶带中的滞留时间也高于洪I期,因而 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 浓度和电导率也高.如图2所示, Ca^{2+} 、 HCO_3^- 浓度和电导率最高时甚至大于平水期,这主要是因为高浓度的土壤 CO_2 溶于水中,使水更具侵蚀性^[34],在反应时间足够时,能溶解更多的碳酸盐岩.

4.1.2 硅酸盐岩风化的影响

可溶性硅主要来自于硅酸盐岩和土壤中硅酸盐岩矿物的风化^[35],在洪水过程中呈现震荡波动状态(图2).如表2所示,在平水期和洪I期,平均浓度分别为51 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和52 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,没有显著变化;而在洪II期,其浓度为75 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,略有增加.不同于碳酸盐岩风化对暴雨过程的快速反应,硅酸盐岩风化在暴雨过程中则较为稳定.漓江流域硅酸盐岩主要分布在上游,土层较厚,植被覆盖较好,因而对降雨的调蓄相对也较好.相较于碳酸盐岩地区,硅酸盐岩含水层容量更大,降水进入含水层中推动原含水层中“老水”进入河流,因而其浓度变化不大.

硅酸盐岩风化除可溶性硅以外,还对河水 HCO_3^- 、 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 有一定的贡献.钙长石和钾钠长石是研究区的主要硅酸盐岩矿物,珠江流域硅酸盐岩风化中,钙长石与钾钠长石比例约为0.6^[36].因而,由式(1)和(2)计算,硅酸盐岩风化对河水 HCO_3^- 、 $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ 和 $\text{K}^+ + \text{Na}^+$ 的贡献分别为Si浓度的52%、14%和24%.



4.1.3 大气降水和人类活动的影响

K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 和 SO_4^{2-} 有着较为一致的变化趋势。平水期离子浓度较为稳定,分别为 38、130、88、121 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,其中 SO_4^{2-} 浓度与桂林降雨(29~375 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ [20])相当, Cl^- 、 K^+ 和 Na^+ 浓度高于桂林降雨(9~60、2~34 和 1~49 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ [20])。河水溶质中 SO_4^{2-} 主要来源于石膏等蒸发岩的溶解、硫化物的氧化、大气降雨以及人类活动 [21,31]。研究区未见蒸发岩和硫化物矿床,并且河水中 SO_4^{2-} 与降雨相当,因而,河水中 SO_4^{2-} 主要来自于大气降雨(酸雨)。 Cl^- 是保守元素,基本上没有分馏,主要来自海洋粒子,但也会受到人类活动的影响 [20,24,37]。河水中 Cl^- 要高于降雨,因而其来源于海洋并受到人类活动的影响。平水期 Cl^-/Na^+ 值为 0.67~0.68,远低于海水的比值(1.17 [38]),可见与 Cl^- 不同, Na^+ 除降水和人类活动影响外,还有额外的来源,即硅酸盐岩的风化 [31]。河水中 K^+ 高于降雨,因而除降雨外,还来源于硅酸盐岩风化和人类活动 [24,31]。

在洪 I 期,如图 2 所示, SO_4^{2-} 在流量急剧上升时,浓度从 122 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 上升到 141 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在之后流量下降时, SO_4^{2-} 急剧下降到 104 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,然后逐渐升高到 111 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。整个过程中, SO_4^{2-} 变化不大,变异系数为 8.7%。如前所述 SO_4^{2-} 主要来自于降雨,即来自于人类活动排放的硫氧化物。大气中因地表排放和大气环流积聚的硫氧化物在降雨前期被降雨带入地表 [19],因而河水中 SO_4^{2-} 增加,相应地 pH 也呈现显著下降(图 2)。之后大气中硫氧化物浓度下降,被降雨带入地表的量也随之减少,河水中 SO_4^{2-} 也下降。而随着降雨强度的减弱,大气中硫氧化物因人类排放和大气环流而积聚 [19],降雨中 SO_4^{2-} 也随之增加,河水中 SO_4^{2-} 也增加。但因积累有限,在第二次暴雨过程中(洪 II 期),因降雨稀释而快速下降,甚至低于之前最低值。

K^+ 、 Na^+ 和 Cl^- 浓度在洪水前期同样有着浓度的急剧上升,因其浓度显著高于桂林降雨,其来源主要有三:①空气尘埃颗粒中吸附的 K^+ 、 Na^+ 和 Cl^- 随降雨带入河水中;②土壤中易溶出的 K^+ 、

Na^+ 和 Cl^- 随地表径流带入河水中;③人类活动产生的 K^+ 、 Na^+ 和 Cl^- 随地表径流带入河水中 [31]。如图 2 所示, Cl^- 和 Na^+ 峰值后浓度因降雨的稀释急剧下降,远低于平水期,而 K^+ 仅回落到平水期的浓度。最低点时, Cl^- 浓度为 38.3 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,与降雨基本相当(年平均值 23.0 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ [20]); K^+ 和 Na^+ 浓度分别为 47.4 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 43.5 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,显著高于降雨浓度(年平均值分别为 9.3 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 15.6 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ [20])。可见,暴雨前期空气中中和地表易迁移的 K^+ 、 Na^+ 和 Cl^- 被降雨快速带入河水中,使其浓度快速上升;之后易迁移离子减少甚至可以忽略, K^+ 、 Na^+ 和 Cl^- 浓度快速下降至稳定来源的浓度,即来源于大气降水和硅酸盐岩风化。 K^+ 和 Na^+ 扣除大气来源后,浓度分别为 38 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 28 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,其浓度之和显著高于水中可溶性硅,这主要与土壤中钾、钠活度强于硅、铝等,易从土壤中溶出有关 [39]。与 SO_4^{2-} 类似,降雨减弱后,因人类活动来源 Na^+ 和 Cl^- 的输入,河水中 Na^+ 和 Cl^- 浓度缓慢上升,至第二次暴雨过程(洪 II 期)中快速下降,但略高于洪 I 期最低值。而河水 K^+ 浓度在降雨减弱后波动下降至平水期浓度,在第二次暴雨过程(洪 II 期)中,因降雨稀释,其浓度略低于平水期。

NO_3^- 主要源于人类活动中氮肥和排放的氮氧化物,主要通过降雨和径流冲刷作用进入河流中。平水期 NO_3^- 浓度分布在 40~105 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,平均 68 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$;洪 I 期 NO_3^- 浓度分布在 42~138 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,平均 93 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$;洪 II 期 NO_3^- 浓度分布在 65~103 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,平均 83 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (表 2)。如图 2 所示, NO_3^- 浓度震荡波动,但总体而言,洪水过程因更强的地表径流,从土壤中带入了更多的 NO_3^- ,其浓度要显著高于平水期。

4.2 无机碳通量动态变化特征

漓江流域随降雨和径流有着较多的硫酸、硝酸输入,因而水中无机碳主要来源于碳酸风化碳酸盐岩(CC),硫酸/硝酸风化碳酸盐岩(CS/N)和碳酸风化硅酸盐岩(SC)。根据 Si 浓度计算碳酸风化硅酸盐岩来源碳酸氢根($\text{HCO}_3^-_{\text{SC}} = 0.52 \times [\text{Si}]$)。根据 $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$ 值计算碳酸盐岩风化来源碳酸氢根中,碳酸风化碳酸盐岩来源碳酸氢根($\text{HCO}_3^-_{\text{CC}}$)和硫酸/硝酸风化碳酸盐岩来源碳酸氢根($\text{HCO}_3^-_{\text{CS/N}}$) [40]。

根据计算结果,洪水过程中 $\text{HCO}_3^-_{\text{SC}}$ 浓度变化不大,平水期、洪 I 期和洪 II 期浓度分别为 27、

27 和 39 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. 平水期、洪 I 期和洪 II 期 HCO_3^- _SC 比例分别为 1.4%、2.1% 和 2.1% (表 3), 因洪水过程中碳酸盐岩风化来源碳酸氢根浓度下降, 因而 HCO_3^- _SC 比例略有上升.

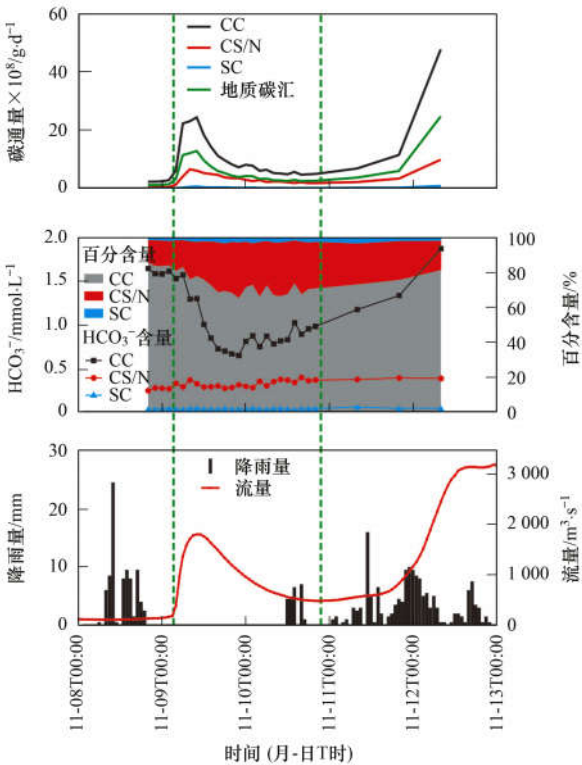
表 3 洪水过程各阶段不同来源无机碳浓度、比例和碳通量¹⁾

Table 3 Concentration, proportion, and carbon flux of HCO_3^- with different sources at different stages of the flood											
阶段	参数	$\text{HCO}_3^-/\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$			比例/%			碳通量 $\times 10^8/\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$			地质碳汇通量 $\times 10^8/\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$
		CC	CS/N	SC	CC	CS/N	SC	CC	CS/N	SC	
平水期	最小值	1 584	248	22	83.9	12.9	1.2	2.30	0.35	0.03	1.19
	最大值	1 647	279	33	85.8	14.8	1.7	2.87	0.48	0.06	1.49
	平均值	1 609	268	27	84.5	14.1	1.4	2.48	0.41	0.04	1.28
	CV/%	1.8	5.2	17.4	1.0	5.9	16.9	10.6	12.8	28.1	11.1
洪 I 期	最小值	651	275	18	65.7	15.4	1.2	4.74	1.34	0.09	2.52
	最大值	1 575	399	37	83.4	31.7	3.1	24.45	6.60	0.70	12.92
	平均值	948	328	27	71.9	25.9	2.1	9.99	3.30	0.28	5.28
	CV/%	28.0	11.5	20.0	6.8	17.7	24.6	65.5	45.5	56.4	64.6
洪 II 期	最小值	1 178	376	31	73.4	16.9	1.5	6.89	2.20	0.27	3.74
	最大值	1 874	393	51	81.6	23.4	3.2	47.81	9.89	0.88	24.78
	平均值	1 463	385	39	77.0	20.9	2.1	22.08	5.16	0.48	11.52
	CV/%	24.9	2.3	27.0	5.5	16.7	41.6	101.4	80.2	71.4	100.1

1) CC:碳酸风化碳酸盐岩; CS/N:硫酸/硝酸风化碳酸盐岩; SC:碳酸风化硅酸盐岩

洪水过程中 HCO_3^- _CC 和 HCO_3^- _CS/N 变化显著(图 3 和表 3). 平水期、洪 I 期和洪 II 期 HCO_3^- _CC 浓度分别为 1 584 ~ 1 647、651 ~ 1 532 和 1 178 ~ 1 874 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; HCO_3^- _CC 比例分别为 84.0% ~ 85.8%、65.7% ~ 83.4% 和 73.4% ~ 81.6%. 平水期、洪 I 期和洪 II 期 HCO_3^- _CS/N 浓度分别为 248 ~ 279、275 ~ 399 和 376 ~ 393 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; HCO_3^- _CS/N 比例分别为 12.9% ~ 14.8%、15.4% ~ 31.7% 和 16.9% ~ 23.4%. 如图 3 所示, 洪 I 期“老水”排出后 HCO_3^- _CC 浓度和比例都显著下降; HCO_3^- _CS/N 浓度因降雨和径流带入的硫酸和硝酸与碳酸盐岩的快速反应而略有升高, 比例显著增加. 而在降雨结束后, 碳酸溶蚀碳酸盐岩因降水在表层岩溶带滞留时间增加而缓慢上升, 比例也缓慢上升. 如前所述, 洪 II 期碳酸溶蚀碳酸盐岩仍旧是一个持续加强的过程, 因而 HCO_3^- _CC 浓度和比例持续增加; 而 HCO_3^- _CS/N 浓度与洪 I 期基本一致, 因而比例略有下降.

随着流量的增加, 碳通量强度也显著增加, 各来源无机碳和地质碳汇通量与流量都有着很好地正相关关系(R 为 0.88 ~ 0.97). 平水期、洪 I 期和洪 II 期平均流量分别为 149、1 000 和 1 286 $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ (表 1), 洪 I 期和洪 II 期分别为平水期的 6.7 倍和 8.6 倍. 平水期、洪 I 期和洪 II 期 SC 通量(以 C 计, 下同)分别为 0.04×10^8 、 0.28×10^8 和 0.48×10^8 $\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$, 洪 I 期和洪 II 期分别为平水期的 7.0 倍和 12.0 倍; CC 通量分别为 2.48×10^8 、 9.99×10^8 和 22.08×10^8 $\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$, 洪 I 期和洪 II 期分别为平水期的 4.0 倍和 8.9 倍; CS/N 通量分别为 0.41×10^8 、



CC:碳酸风化碳酸盐岩; CS/N:硫酸/硝酸风化碳酸盐岩;
SC:碳酸风化硅酸盐岩

图 3 洪水过程各阶段不同来源 HCO_3^- 浓度、比例和碳通量变化趋势

Fig. 3 Concentration, proportion and carbon flux of HCO_3^- with different sources at different stages of the flood

3.30×10^8 和 5.16×10^8 $\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$, 洪 I 期和洪 II 期分别为平水期的 8.0 倍和 12.6 倍. 可见, 两次洪水过程碳通量存在着显著差异. 洪 I 期硅酸盐岩风化强度较稳定, SC 通量增长与流量相当; 而碳酸盐岩风化强度显著下降, 再加上硫酸/硝酸风化比例的显

著上升,因而 CC 通量增长显著低于流量,而 CS/N 通量增长显著高于流量.洪Ⅱ期硅酸盐岩风化强度略有上升,SC 通量增长高于流量;而碳酸盐岩风化强度较洪Ⅰ期持续加强,而硫酸/硝酸风化碳酸盐岩强度与洪Ⅰ期一致,因而 CC 通量增长与流量相当,CS/N 通量增长仍旧高于流量.

HCO_3^- _CC 一半来源于 CO_2 ,一半来源于岩石; HCO_3^- _CS/N 全部来源于岩石; HCO_3^- _SC 全部来源于 CO_2 . 因而 HCO_3^- _SC 和 HCO_3^- _CC 的一半为地质碳汇,其通量在平水期、洪Ⅰ期和洪Ⅱ期分别为 1.28×10^8 、 5.28×10^8 和 $11.52 \times 10^8 \text{ g} \cdot \text{d}^{-1}$. Yu 等^[41] 基于每月数次样品水化学特征和流量计算了阳朔断面年平均地质碳汇通量为 $1.17 \times 10^8 \text{ g} \cdot \text{d}^{-1}$,与洪水前平水期相当,可见基于样品密度该结果并不能很好地体现洪水过程碳汇通量.洪Ⅰ期和洪Ⅱ期地质碳汇通量分别为平水期的 4.1 倍和 9.0 倍,分别为流量增长倍数的 61% 和 105%. 可见,洪水过程碳汇通量急剧增加,在计算断面全年碳汇通量时不应忽视.碳汇通量与流量有着较好的正相关关系,但不同水文过程地质碳汇通量有着极大的差异,洪Ⅰ期因稀释作用碳汇通量明显小于洪Ⅱ期,如不考虑流量因素其仅相当于洪Ⅱ期的 58%.

碳酸风化碳酸盐岩虽然是一个较为快速的反应,但相较于暴雨/洪水过程仍未达到平衡状态.空中溶蚀试片的结果表明,溶蚀量与累计降雨时间有着较好的相关性^[42],累计降雨时间即试片与降雨的反应时间.降雨与碳酸盐岩的直接作用是碳酸盐岩溶蚀的一部分,更多的溶蚀发生在表层岩溶带,而降雨从进入表层岩溶带到排出至地表河流的过程即碳酸盐岩溶蚀的反应时间.如前所述,平水期时表层岩溶带中积累的水比较少,在洪水过程的前 3 h“老水”排除后,降雨在没有充分反应时间的情况下,水中 CO_2 未能充分溶蚀碳酸盐岩,因而碳汇通量相对较低.但表层岩溶带排泄速度有限,过量的降雨充满了表层岩溶带甚至形成内涝,在这过程中降雨在表层岩溶带滞留时间持续增加,因而碳汇通量也显著增加.

5 结论

(1) 阳朔断面洪水过程各阶段水化学类型为 Ca-HCO_3 型,水体溶解质主要来自碳酸盐岩风化,而硅酸盐岩风化、降雨及人类活动也有一定的贡献.

(2) 洪水过程中 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 主要受控于碳酸盐岩风化过程.洪水前碳酸盐岩风化强度大,浓度较高.第一次洪水过程中,随着前期“老

水”排出,雨水在表层岩溶带滞留时间变短,离子浓度急剧下降;之后因排泄不畅,雨水在表层岩溶带滞留,反应时间增加,离子浓度缓慢上升.在第二次洪水过程中,因第一次滞留在表层岩溶带的降雨未排泄完,降雨继续在表层岩溶带滞留,离子浓度持续上升.

(3) 受暴雨前期雨水和地表径流带入的大量空气和地表人类活动产生的易迁移物质的影响, SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 Na^+ 和 K^+ 在洪水过程前期急剧上升,后因易迁移物质减少,浓度急剧下降.最后稳定在最低浓度后缓慢上升.在最低浓度时,人类活动来源的贡献最小, SO_4^{2-} 和 Cl^- 主要为水汽输送来源,而 Na^+ 和 K^+ 主要为水汽输送来源与硅酸盐岩风化来源.因流域内硅酸盐岩地区土层较厚,植被覆盖较好,因而对降雨的调蓄相对也较好.暴雨过程中硅酸盐岩风化对河水的贡献较为稳定.

(4) 碳酸风化碳酸盐岩、硫酸/硝酸风化碳酸盐岩、碳酸风化硅酸盐岩是阳朔断面输出无机碳的主要来源.其中以碳酸风化碳酸盐岩为主,平均 74.3%.受控于水文过程和碳酸盐岩风化,碳酸风化碳酸盐岩比例在第一次洪水过程中显著下降,而在第二次洪水过程中回升.而碳酸风化硅酸盐岩在洪水过程各阶段比例都较低,平均为 2.0%.可见阳朔断面地质碳汇通量主要受控于碳酸风化碳酸盐岩.阳朔断面地质碳汇通量在洪水前、第一次洪水过程和第二次洪水过程分别为 1.28×10^8 、 5.28×10^8 和 $11.52 \times 10^8 \text{ g} \cdot \text{d}^{-1}$.洪水前地质碳汇通量与年平均通量相当,而洪水过程数倍于年平均通量.因两次洪水过程碳酸盐岩风化强度存在显著差异,地质碳汇通量在相同流量情况下也存在显著差异,第一次洪水过程仅为第二次洪水过程的 58%.

参考文献:

- [1] Gaillardet J, Millot R, Dupré B. Chemical denudation rates of the western Canadian orogenic belt: the Stikine terrane [J]. *Chemical Geology*, 2003, **201**(3-4): 257-279
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] 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): 1933-1944.
- [5] 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): 1933-1944.
- [5] 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]. 生态学报, 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.
- [6] 张连凯, 覃小群, 杨慧, 等. 珠江流域河流碳输出通量及变化特征[J]. 环境科学, 2013, **34**(8): 3025-3034.
- Zhang L K, Qin X Q, Yang H, *et al.* Transported fluxes of the riverine carbon and seasonal variation in Pearl River Basin[J]. Environmental Science, 2013, **34**(8): 3025-3034.
- [7] Song W Z, Jiang Y Z, Lei X H, *et al.* Annual runoff and flood regime trend analysis and the relation with reservoirs in the Sanchahe River Basin, China [J]. Quaternary International, 2015, **380-381**: 197-206.
- [8] He H M, Tian Y Q, Mu X M, *et al.* Confluent flow impacts of flood extremes in the middle Yellow River [J]. Quaternary International, 2015, **380-381**: 382-390.
- [9] Sun H G, Han J T, Zhang S R, *et al.* The impacts of '05.6' extreme flood event on riverine carbon fluxes in Xijiang River [J]. Science Bulletin, 2007, **52**(6): 805-812.
- [10] 张红波, 何师意, 闫志为, 等. 岩溶区河流洪水过程中的碳汇动态变化——以桂林漓江为例[J]. 桂林理工大学学报, 2012, **32**(4): 512-518.
- Zhang H B, He S Y, Yan Z W, *et al.* Response of carbon sink dynamic behavior to river flood in karst area—a case study of the Li river in Guilin [J]. Journal of Guilin University of Technology, 2012, **32**(4): 512-518.
- [11] 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.
- Yuan Y Q. Impacts of aquatic organisms on hydrochemical characteristics and karst carbon sink in Lijiang Basin [D]. Chongqing: Southwest University, 2016.
- [12] 袁道先. 碳循环与全球岩溶[J]. 第四纪研究, 1993, **13**(1): 1-6.
- Yuan D X. Carbon cycle and global karst [J]. Quaternary Sciences, 1993, **13**(1): 1-6.
- [13] 刘再华. 碳酸盐岩岩溶作用对大气 CO₂ 沉降的贡献[J]. 中国岩溶, 2000, **19**(4): 293-300.
- Liu Z H. Contribution of carbonate rock weathering to the atmospheric CO₂ sink [J]. Carsologica Sinica, 2000, **19**(4): 293-300.
- [14] 何师意, 康志强, 李清艳, 等. 高分辨率实时监测技术在岩溶碳汇估算中的应用——以板寨地下河监测站为例[J]. 气候变化研究进展, 2011, **7**(3): 157-161.
- He S Y, Kang Z Q, Li Q Y, *et al.* The utilization of real-time high resolution monitoring skill in karst carbon sequestration: a case of the station in Banzhai subterranean stream catchment[J]. Advances in Climate Change Research, 2011, **7**(3): 157-161.
- [15] Yang P H, Yuan D X, Ye X C, *et al.* Sources and migration path of chemical compositions in a karst groundwater system during rainfall events[J]. Chinese Science Bulletin, 2013, **58**(20): 2488-2496.
- [16] Vesper D J, White W B. Storm pulse chemographs of saturation index and carbon dioxide pressure: implications for shifting recharge sources during storm events in the karst aquifer at Fort Campbell, Kentucky/Tennessee, USA [J]. Hydrogeology Journal, 2004, **12**(2): 135-143.
- [17] 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.
- [18] Liu Z H, Macpherson G L, Groves C, *et al.* Large and active CO₂ uptake by coupled carbonate weathering[J]. Earth-Science Reviews, 2018, **182**: 42-49.
- [19] 郭雅思, 于爽, 黎泳珊, 等. 桂林市酸雨变化特征及来源分析[J]. 环境科学, 2016, **37**(8): 2897-2905.
- Guo Y S, Yu S, Li Y S, *et al.* Chemical characteristics and source of acid precipitation in Guilin [J]. Environmental Science, 2016, **37**(8): 2897-2905.
- [20] 张红波, 于爽, 何师意, 等. 桂林岩溶区大气降水的化学特征分析[J]. 中国岩溶, 2012, **31**(3): 289-295.
- Zhang H B, Yu S, He S Y, *et al.* Analysis on the chemical characteristics of the atmospheric precipitation in Guilin [J]. Carsologica Sinica, 2012, **31**(3): 289-295.
- [21] 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.
- [22] Li S L, Calmels D, Han G L, *et al.* Sulfuric acid as an agent of carbonate weathering constrained by $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$: examples from Southwest China [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2008, **270**(3-4): 189-199.
- [23] Martin J B. Carbonate minerals in the global carbon cycle[J]. Chemical Geology, 2017, **449**: 58-72.
- [24] 赵海娟, 肖琼, 吴夏, 等. 人类活动对漓江地表水体水-岩作用的影响[J]. 环境科学, 2017, **38**(10): 4108-4119.
- Zhao H J, Xiao Q, Wu X, *et al.* Impact of human activities on water-rock interactions in surface water of Lijiang River [J]. Environmental Science, 2017, **38**(10): 4108-4119.
- [25] 王奇岗, 肖琼, 赵海娟, 等. 高分辨率监测下的漓江省里断面生物地球化学特征分析[J]. 环境科学, 2019, **40**(3): 1222-1235.
- Wang Q G, Xiao Q, Zhao H J, *et al.* Biogeochemical characteristics in Shengli site of Lijiang River under the high resolution monitoring [J]. Environmental Science, 2019, **40**(3): 1222-1235.
- [26] Gibbs R J. Mechanisms controlling world water chemistry[J]. Science, 1970, **170**(3962): 1088-1090.
- [27] 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.
- [28] Meybeck M. Global chemical weathering of surficial rocks estimated from river dissolved loads [J]. American Journal of Science, 1987, **287**(5): 401-428.
- [29] Suchet P A, Probst J L. A global model for present-day atmospheric/soil CO₂ consumption by chemical erosion of continental rocks (GEM-CO₂) [J]. Tellus B, 1995, **47**(1-2): 273-280.
- [30] Liu Z H, Dreybrodt W. Dissolution kinetics of calcium carbonate minerals in H₂O-CO₂ solutions in turbulent flow: the role of the diffusion boundary layer and the slow reaction $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1997, **61**(14): 2879-2889.
- [31] 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.
- [32] 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.
- [33] 熊佰炼, 张进忠, 彭韬, 等. 典型岩溶地区岩溶泉溶解性碳浓度变化及其通量估算[J]. 环境科学, 2018, **39**(11): 4991-4998.
- Xiong B L, Zhang J Z, Peng T, *et al.* Concentration variations and flux estimation of dissolved carbon in karst spring of a typical karst area[J]. Environmental Science, 2018, **39**(11): 4991-4998.
- [34] 刘再华, Groves C, 袁道先, 等. 水-岩-气相互作用引起的水化学动态变化研究——以桂林岩溶试验场为例[J]. 水文地质工程地质, 2003, **30**(4): 13-18.
- Liu Z H, Groves C, Yuan D X, *et al.* Study on the hydrochemical variations caused by the water-rock-gas interaction—an example from the Guilin karst experimental site [J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2003, **30**(4): 13-18.
- [35] Turner R E, Rabalais N N. Changes in Mississippi river water quality this century: implications for coastal food webs [J]. Bioscience, 1991, **41**(3): 140-147.
- [36] Zhang S R, Lu X X, Higgitt D L, *et al.* Water chemistry of the Zhujiang (Pearl River): natural processes and anthropogenic influences[J]. Journal of Geophysical Research, 2017, **112**(F1): F01011.
- [37] 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.
- [38] Berner E K, Berner R A. The global water cycle: geochemistry and environment[M]. Englewood Cliffs: Prentice Hall, 1987. 394.
- [39] 都凯, 陈旸, 季峻峰, 等. 中国东部玄武岩风化土壤的粘土矿物及碳汇地球化学研究[J]. 高校地质学报, 2012, **18**(2): 256-272.
- Du K, Chen Y, Ji J F, *et al.* Characteristics of clay minerals and CO₂ consumption rates of weathering profiles from cenozoic basalts in Eastern China [J]. Geological Journal of China Universities, 2012, **18**(2): 256-272.
- [40] 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.
- [41] Yu S, He S Y, Sun P A, *et al.* Impacts of anthropogenic activities on weathering and carbon fluxes: a case study in the Xijiang River basin, southwest China [J]. Environmental Earth Sciences, 2016, **75**(7): 589.
- [42] 孙平安, 李秀存, 于爽, 等. 酸雨溶蚀碳酸盐岩的源汇效应分析——以广西典型岩溶区为例[J]. 中国岩溶, 2017, **36**(1): 101-108.
- Sun P A, Li X C, Yu S, *et al.* Study on source-sink effect in the process of carbonate rock dissolved by acid rain: an example of typical karst regions in Guangxi [J]. Carsologica Sinica, 2017, **36**(1): 101-108.

CONTENTS

Characteristics of Aerosol Vertical Distribution over the Yangtze River Delta Region of China in 2018	SHEN Ji, CAO Nian-wen (4743)
Characteristics of Haze Pollution Episodes During Autumn and Winter in 2018 in Shijiazhuang	SU Wen-kang, BAO Xiao-lei, NI Shuang-ying, <i>et al.</i> (4755)
Spatial Temporal Characteristics and Cluster Analysis of Chemical Components for Ambient PM _{2.5} in Wuhan	ZHANG Hui-tao, TIAN Ying-ze, LIU Bao-shuang, <i>et al.</i> (4764)
Heavy Metal Pollution Characteristics and Ecological and Health Risk Assessment of Atmospheric PM _{2.5} in a Living Area of Zhengzhou City	HE Rui-dong, ZHANG Yi-shun, CHEN Yong-yang, <i>et al.</i> (4774)
Distribution Characteristics and Sources of Metal Elements in Rainwater in Xiamen	WANG Shan-shan, CHENG Yi-feng, YAN Jin-pei, <i>et al.</i> (4783)
First Long-Term Study of Atmospheric New Particle Formation in the Suburb of Shanghai from 2015 to 2017	HUO Jun-tao, WANG Xin-ning, DUAN Yu-sen, <i>et al.</i> (4791)
Characteristics, Transportation, Pathways, and Potential Sources of Air Pollution During Autumn and Winter in Taiyuan	YAN Shi-ming, WANG Yan, GUO Wei, <i>et al.</i> (4801)
Spatial and Temporal Characteristics of Air Quality and Cause Analysis of Heavy Pollution in Northeast China	CHEN Wei-wei, LIU Yang, WU Xue-wei, <i>et al.</i> (4810)
Spatiotemporal Evolution and Driving Mechanism of Aerosol Optical Depth in the Ebinur Lake Basin	CHEN Xiang-yue, DING Jian-li, WANG Jing-zhe, <i>et al.</i> (4824)
Concentration Levels and Impact Factors of Benzene Series in Chinese Residential Building	HOU Bei-bei, YIN Yi-hui, PEI Jing-jing, <i>et al.</i> (4833)
Pollution Characteristics and Source Analysis of Aromatic Compounds in Shijiazhuang	YANG Yang, LI Xing-ru, LIU Shui-qiao, <i>et al.</i> (4841)
Emission Characteristics Analysis and Health Risk Assessment of Unorganized VOCs in the Carbon Industry, Zhengzhou	ZHANG Yi-shun, WANG Jia, HAN Shi-jie, <i>et al.</i> (4847)
Hazardous Volatile Organic Compound Emission Inventory Study and Its Application in a Typical Chemical Industry in the Yangtze River Delta	LU Jun, HUANG Yi-wei, HUANG Cheng (4856)
Establishment and Characteristics of an Artificial Ammonia Emissions Inventory in Jiangsu Province from 2013 to 2017	HOU Xin-hong, YU Xing-na, SHEN Li, <i>et al.</i> (4862)
Occurrence Characteristics and Health Risks of PAHs on the Surface of Buildings and Devices in the Coking Plant	ZHAO Yi-shu, LIAO Xiao-yong, LI You, <i>et al.</i> (4870)
Contamination Characteristics and Ecological Risk Assessment of Androgens, Glucocorticoids, and Progesterone in the Liusha Bay, South China Sea	YANG Lei, ZHANG Jin-na, XU Min, <i>et al.</i> (4879)
Dynamic Changes in Hydrochemical Characteristics and Influencing Factors in the Karst Watershed Flood Process	YUAN Ya-qiong, SUN Ping-an, SU Zhao, <i>et al.</i> (4889)
Sources, Distribution, and Fluxes of Major and Trace Elements in the Yangtze River	WU Wen-tao, RAN Xiang-bin, LI Jing-xi, <i>et al.</i> (4900)
Contaminant Characteristics and Ecological Risk Assessments of Heavy Metals from River Networks in the Western Area of the Wangyu River	XU Chen, WANG Pei-fang, CHEN Juan, <i>et al.</i> (4914)
Influence of Rainfall Intensity on the Nutrient Loading from an Inflowing River in the Plain River Network of the Taihu Catchment	CHEN Jie, ZHU Guang-wei, XU Hai, <i>et al.</i> (4924)
Distribution and Pollution Assessment of Nutrients and Heavy Metals in Surface Sediments from Shibalianwei Wetland in Hefei, Anhui Province, China	CHEN Shan, XU Fan, XIE San-tao, <i>et al.</i> (4932)
Spatial Distribution Characteristics of Chlorophyll-a and Nutrient Salts in Tributaries of Different River Sections in the Three Gorges Reservoir Area During the Flood Season	YANG Fan, YANG Zheng-jian, JI Dao-bin, <i>et al.</i> (4944)
Endogenous Release of Nitrogen and Phosphorus in the Danjiangkou Reservoir	WANG Zhi-qi, LIU Xin-xing, YAO Zhi-hong, <i>et al.</i> (4953)
Correlation Between Water Purification Capacity and Bacterial Community Composition of Different Submerged Macrophytes	LI Lin, YUE Chun-lei, ZHANG Hua, <i>et al.</i> (4962)
Size-dependent Effects of Zinc Oxide Nanoparticles on Performance and Microbial Community Structure of a Constructed Wetland	WANG Sen, REN Ling, LIU Lin-lin, <i>et al.</i> (4971)
Removal of Nitrogen and Phosphorus from Water by Biomass Carbon of Aquatic Plants	LIU Shu-lei, PENG Hui-jun, YANG Jia-yi, <i>et al.</i> (4980)
Preparation of MgO Modified Lotus Shell Biochar and Its Phosphorus Adsorption Characteristics	WANG Sheng-hua, ZHU Dan-chen, SHAO Jing-ai, <i>et al.</i> (4987)
Effects of Microplastics on Membrane Fouling During a Shortened Ultrafiltration Membrane Process	WANG Bo-dong, XUE Wen-jing, LÜ Yong-tao, <i>et al.</i> (4996)
Preparation and Comparison of Arsenic Removal Granular Adsorbent Based on Iron-Manganese Sludge	ZENG Hui-ping, YU Ya-ping, LÜ Sai-sai, <i>et al.</i> (5002)
Catalytic Degradation of Rhodamine B by FeOCl Activated Hydrogen Peroxide	ZHANG Shao-peng, CHEN Yu, BAI Shu-qin, <i>et al.</i> (5009)
Treatment Effect and Ecological Risk Assessment of Typical Antibiotics in Wastewater from Large-scale Dairy Farms in Tianjin	CHEN Qian, ZHAO Run, MOU Mei-rui, <i>et al.</i> (5015)
Distribution Characteristics of Antibiotic Resistance Genes in Wastewater Treatment Plants	YAO Peng-cheng, CHEN Jia-yu, ZHANG Yong-ming, <i>et al.</i> (5024)
Start-up and Stable Operation of CANON Coupled with Denitrifying Phosphorus Removal	YIN Wen, CHEN Ya, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (5032)
Control of Sludge Bulking Caused by Unknown Reason Through FeCl ₃ Coupled with Biochemical Methods	WEI Dong-yang, XIAO Cai-lin, ZHOU Wen, <i>et al.</i> (5040)
Effects of Solid Retention Time on the Phosphorus Removal and Nitrosation Granules System	LI Dong, LIU Bo, WANG Wen-qi, <i>et al.</i> (5048)
Start-up of Simultaneous ANAMMOX and Denitrification Process and Changes in Microbial Community Characteristics	SONG Zhuang-zhuang, LÜ Shuang, LIU Zhe, <i>et al.</i> (5057)
Influence of Substrate Exposure Level on ANAMMOX Microbial Activity and Biomass	CHEN Fang-min, GAO Jia-qi, HUANG Yong, <i>et al.</i> (5066)
Pollution Characteristics and Source Analysis of Heavy Metals in Farmland Soils in the Taige Canal Valley	LI Wei-di, CUI Yun-xia, ZENG Cheng-cheng, <i>et al.</i> (5073)
Method of Dividing the Value of Soil Heavy Metal Pollution Risk Screening: Using Cd as an Example	WANG Rui, ZHANG Feng-lei, XU Shu-shu, <i>et al.</i> (5082)
Mineral Characteristics of Arsenic in the Active Area of the Banbishan Gold Mine and Its Effect on Arsenic Accumulation in Farmland Soil	WEN Qi-qian, YAN Xiu-lan, SHEN Jun-feng, <i>et al.</i> (5090)
Remediation of Cadmium Contaminated Paddy Fields Using Soil Conditioners	ZHOU Li-jun, WU Lin, LIN Xiao-bing, <i>et al.</i> (5098)
Inhibition and Remediation of Methylmercury Contaminated Soil by Use of Modified Montmorillonite	HAN Yi-xin, HE Tian-rong, WANG Zu-bo (5107)
Cerium-manganese Modified Biochar Immobilizes Arsenic in Farmland Soils	LIANG Ting, LI Lian-fang, ZHU Chang-xiong, <i>et al.</i> (5114)
Improving Bioremediation of Crude Oil-contaminated Soil by Mild Pre-oxidation	XU Jin-lan, WANG Hui-fang, WANG Rong, <i>et al.</i> (5124)
Community Structure of Heavy Metal Immobilized Bacteria in the Lettuce (<i>Lactuca sativa</i> L.) Rhizosphere in Soil Polluted by Heavy Metals and Its Effects on Reducing Heavy Metal Accumulation in Lettuce	WANG Tie-jun, SU Nan-nan, LEI Peng, <i>et al.</i> (5133)
Impact of Dicyandiamide (DCD) and 3,4-Dimethylpyrazole Phosphate (DMPP) on Ammonia-oxidizing Bacteria and Archaea in a Vegetable Planting Soil	GUO Jun-li, LIU Yi, WEI Wen-xue, <i>et al.</i> (5142)
Effect of Different Reclaimed Water Irrigation Methods on Bacterial Community Diversity and Pathogen Abundance in the Soil-Pepper Ecosystem	CUI Bing-jian, GAO Feng, HU Chao, <i>et al.</i> (5151)
Characteristics of CO ₂ and N ₂ O Emissions Under Two Land Use Types in the Loess Plateau of China	HAN Jia-le, HAO Shan, LIU Zhen-jie, <i>et al.</i> (5164)
Effects of Biochar on N ₂ O Emission from Four Typical Soils in the North China Plain	ZHANG Xiu-ling, SUN Yun, ZHANG Shui-qing, <i>et al.</i> (5173)
Effects of Optimizing Fertilization on N ₂ O and CH ₄ Emissions in a Paddy-Cowpea Rotation System in the Tropical Region of China	HU Yu-lin, TANG Shui-rong, TAO Kai, <i>et al.</i> (5182)