

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

PM_{2.5}污染对我国健康负担和经济损失的影响

李勇, 廖琴, 赵秀阁, 白云, 陶燕

PM_{2.5}

• 中风

PM_{2.5}控制目标
健康经济效益

• 冠心病

• 呼吸系统疾病

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年4月

第42卷 第4期
Vol.42 No.4

目次

京津冀及周边地区秋冬季大气污染物排放变化因素解析	唐倩, 郑博, 薛文博, 张强, 雷宇, 贺克斌 (1591)
珠江三角洲大气光化学氧化剂(O_3)与 $PM_{2.5}$ 复合超标污染特征及气象影响因素	颜丰华, 陈伟华, 常鸣, 王伟文, 刘永林, 钟部卿, 毛敬英, 杨士士, 王雪梅, 刘焯芳 (1600)
广州市臭氧污染溯源: 基于拉格朗日光化学轨迹模型的案例分析	裴成磊, 牟江山, 张英南, 申恒青, 陈玉茹, 黄杰生, 丁浩然, 李成柳 (1615)
运城秋冬季大气细粒子化学组成特征及来源解析	赵清, 李杏茹, 王国选, 张兰, 杨阳, 刘永桥, 孙宁宁, 黄禹, 雷文凯, 刘新罡 (1626)
降雪后24 h内大气中多环芳烃的变化规律	范慧泽, 祝富杰, 胡鹏持, 马万里 (1636)
道路扬尘中 $PM_{2.5}$ 粒度乘数的测定方法及特征	李冬, 陈建华, 张月帆, 高忠阳, 高健, 张凯, 竹双 (1642)
铸造行业挥发性有机物排放成分谱及影响	高爽, 李时蓓, 伯鑫, 李厚宇, 舒木水, 谈默, 屈加豹, 雷团团 (1649)
燃煤电厂和垃圾焚烧电厂燃烧产物中卤代多环芳烃的赋存特征和毒性风险	倪秀峰, 王儒威, 蔡飞旋, 蔡家伟 (1660)
兰州市春季微生物气溶胶浓度、粒径及细菌群落结构分布特性	赵炜, 李杰, 谢慧娜, 张莉红, 王亚娥 (1668)
大气污染排放格局优化方法及案例	李敏辉, 廖程浩, 常树诚, 张永波, 杨柳林, 曾武涛 (1679)
$PM_{2.5}$ 污染对我国健康负担和经济损失的影响	李勇, 廖琴, 赵秀阁, 白云, 陶燕 (1688)
基于多同位素的不同土地利用区域水体硝酸盐源解析	金赞芳, 胡晶, 吴爱静, 李光耀, 张文辽, 李非里 (1696)
新疆叶尔羌河流域地表水水化学特征及控制因素	张杰, 周金龙, 曾妍妍, 涂治, 纪媛媛, 孙英, 雷米 (1706)
漓江流域水体中重金属污染特征及健康风险评价	黄宏伟, 肖河, 王敦球, 席北斗, 孙晓杰, 李洁月, 李向奎 (1714)
近20年来鄱阳湖流域泛滥平原沉积物微量元素含量与污染变化	李括, 杨柯, 彭敏, 刘飞, 杨峥, 赵传冬, 成杭新 (1724)
汾河流域浅层地下水水化学和氢氧稳定同位素特征及其指示意义	刘鑫, 向伟, 司炳成 (1739)
会仙岩溶湿地地下水主要离子特征及成因分析	李军, 邹胜章, 赵一, 赵瑞科, 党志文, 潘民强, 朱丹尼, 周长松 (1750)
贵州威宁草海流域地下水水化学特征及无机碳通量估算	曹星星, 吴攀, 杨诗笛, 刘闪, 廖家豪 (1761)
辽宁典型海域表层海水中在用化学农药浓度水平与潜在生态风险	杜静, 胡超魁, 解怀君, 田甲申, 李爱, 谢晴, 吴金浩, 宋伦 (1772)
辽河流域土壤中微(中)塑料的丰度、特征及潜在来源	韩丽花, 徐笠, 李巧玲, 陆安祥, 殷敬伟, 田佳宇 (1781)
津冀辽地区典型湖库沉积物PAHs污染特征及来源解析	吴鹏, 鲁逸人, 李慧, 郑天娇子, 程云轩, 焦立新 (1791)
环太湖河流及湖体中有机磷酸酯的污染特征和风险评价	张文萍, 张振飞, 郭昌胜, 吕佳佩, 邓洋慧, 张恒, 徐建 (1801)
太湖表层水体典型抗生素时空分布和生态风险评价	丁剑楠, 刘舒娇, 邹杰明, 石溪哲, 邹华, 史红星 (1811)
淮河流域南四湖可挥发性有机物污染特征及风险评价	程云轩, 高秋生, 李捷, 李慧, 吴鹏, 焦立新 (1820)
三亚河沉积物PAHs和PCBs的分布、来源及风险评价	詹咏, 韦婷婷, 叶汇彬, 董滨, 张领军, 黄远东 (1830)
三峡库区非点源污染氮磷负荷时空变化及其来源解析	李明龙, 贾梦丹, 孙天成, 褚琳, 李朝霞 (1839)
反硝化细菌、硝酸钙和铅改性沸石联用对底泥中氮磷迁移转化的影响及硝态氮释放风险评估	辛慧敏, 李建伟, 詹艳慧 (1847)
锁磷剂联合好氧反硝化菌修复富营养化水体	李炳堂, 周志勤, Ravi Naidu, 胡智泉, 郭大滨, 陈嘉鑫 (1861)
太湖蓝藻胞内有机质的微生物降解	张巧颖, 孙伟, 杜瑛珣, 巩小丽 (1870)
青藏高原拉萨河流域附石藻类群落结构特征及其驱动因子分析	魏俊伟, 李鸿然, 汪兴中, 齐文华, 汪洋, 赵彬洁, 谭香, 张全发 (1879)
基于EEMs与UV-vis分析苏州汛期景观河道中DOM光谱特性与来源	何杰, 朱学惠, 魏彬, 李学艳, 汤如涛, 林欣, 周飞, 司壮壮 (1889)
老化前后轮胎磨损微粒与聚氯乙烯微粒对抗生素的吸附-解吸行为	范秀磊, 邹峰峰, 刘加强, 李莹, 刘强, 侯俊 (1901)
磁性铁基改性生物炭去除水中氨氮	王芳君, 桑倩倩, 邓颖, 赵元添, 杨娅, 陈永志, 马娟 (1913)
城市污水处理厂进水氨氧化菌对活性污泥系统的季节性影响	于莉芳, 汪宇, 滑思思, 李韧, 张兴秀, 惠晓飞 (1923)
基于粒径分化的厌氧氨氧化污泥性能与微生物多样性分析	王晓瞳, 杨宏 (1930)
ClO_2 消毒工艺对污水处理厂出水超级耐药基因的影响	程春燕, 李海北, 梁永兵, 师丹阳, 陈郑珊, 杨栋, 焦巧瑞, 邵一帆, 李君文, 金敏 (1939)
微塑料PES与2,4-DCP复合污染对厌氧污泥胞外聚合物与微生物群落的影响	林旭萌, 宿程远, 吴淑敏, 黄嫒, 邓雪, 林香凤, 黄尊, 魏佳林 (1946)
城镇污水处理厂污泥泥质监测及资源化风险评价	李娟, 李金香, 杨妍妍 (1956)
气候变暖对冻结期黑土碳氮循环关键过程及指标的影响	王子龙, 刘传兴, 姜秋香, 李世强, 柴迅 (1967)
沼液秸秆联用对滨海围垦田土壤重金属迁移及形态变化的影响	王伟, 周珺楠, 汤逸帆, 申建华, 韩建刚 (1979)
地块尺度城市土地质量地球化学调查方法: 以雄安新区起步区为例	周亚龙, 郭志娟, 刘飞, 韩伟, 孔牧, 赵传冬, 刘爱涛, 彭敏, 王乔林, 王成文 (1989)
雄安新区农田土壤-农作物系统重金属潜在生态风险评估及其源解析	周亚龙, 杨志斌, 王乔林, 王成文, 刘飞, 宋云涛, 郭志娟 (2003)
地质背景农田土壤下不同水稻品种对Cd的累积特征及影响因素	代子雯, 方成, 孙斌, 魏志敏, 胡锋, 李辉信, 徐莉 (2016)
不同外源硒对镉污染土壤中小白菜生长及镉吸收的影响	刘杨, 齐明星, 王敏, 刘娜娜, Pornpimol Kleawsampanjai, 周菲, 翟辉, 王梦柯, 任蕊, 梁东丽 (2024)
影响不同农作物镉富集系数的土壤因素	陈洁, 王娟, 王怡雯, 姚启星, 苏德纯 (2031)
Cd胁迫下不同外源植物激素对水稻幼苗抗氧化系统及Cd吸收积累的影响	张盛楠, 黄益宗, 李颜, 保琼莉, 黄永春 (2040)
不同有机物料对水稻根表铁膜及砷镉吸收转运的影响	李开叶, 赵婷婷, 陈佳, 赵秀兰 (2047)
铜尾矿坝及其周边土壤真菌群落结构与功能多样性	陈建文, 张红, 李君剑, 刘勇 (2056)
微生物群落驱动AM真菌、生物炭及联合改良沙化土壤作用潜力	张哲超, 杨久扬, 郝百惠, 郝利君, 罗俊清, 李雪, 刁风伟, 张璟霞, 郭伟 (2066)
动物粪便施肥措施促进耐药基因在粪便-土壤-蔬菜之间的散播	张红娜, 董梦洁, 周玉法, 孙佳欣, 常美洁, 翟真真 (2080)
区域水生态文明建设绩效评价及障碍诊断模型的建立与应用	万炳彤, 鲍学英, 赵建昌, 李爱春 (2089)
《环境科学》征订启事(1738) 《环境科学》征稿简则(1790) 信息(1860, 1878, 1900)	

会仙岩溶湿地地下水主要离子特征及成因分析

李军^{1,2,3}, 邹胜章^{1,3}, 赵一^{1,3}, 赵瑞科⁴, 党志文², 潘民强⁵, 朱丹尼^{1,3,*}, 周长松^{1,3,6*}

(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. 河北建筑工程学院河北省水质工程与水资源综合利用重点实验室, 张家口 075000; 3. 联合国教科文组织国际岩溶研究中心, 桂林 541004; 4. 河北省地质矿产开发局第九地质大队, 邢台 054000; 5. 河北省张家口生态环境监测中心, 张家口 075000; 6. 中国矿业大学环境与测绘学院, 徐州 221116)

摘要: 以我国最大的低海拔岩溶湿地会仙岩溶湿地为研究区, 对该区丰水期、平水期和枯水期共采集的 27 组地下水样品中常规离子进行检测和分析, 在分析会仙岩溶湿地地下水主要离子化学特征和不同时期变化基础上, 运用单指标污染标准指数法对不同时期地下水进行污染评价, 利用多元统计、Gibbs 模型和离子比例关系识别地下水主要离子成因。结果表明, 研究区内岩溶地下水主要为弱碱性淡水, Ca^{2+} 和 HCO_3^- 为优势离子。不同时期地下水主要离子总浓度顺序为: 平水期 > 丰水期 > 枯水期, 枯水期水质优于丰水期和平水期。地下水中 K^+ 和 NO_3^- 主要受含水层空间分布差异影响, Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 NO_2^- 、 NH_4^+ 和 TDS 受时空尺度综合作用, Na^+ 、 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 和 Cl^- 为水体中较稳定离子。受碳酸盐岩控制, 丰水期、平水期和枯水期地下水化学类型具有高度一致性, $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ 水占比分别为 77.78%、77.78% 和 88.89%。地下水主要受 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NO_2^- 污染, NO_3^- 出现极严重程度污染样点, SO_4^{2-} 在丰水期和平水期出现较重污染样点。地下水化学组分主要受水岩作用控制, Ca^{2+} 和 HCO_3^- 主要来源于方解石风化溶解, 少量水点受白云岩、白云质灰岩及硫铁矿控制导致 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 浓度偏高, K^+ 、 Na^+ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 Cl^- 部分来源于大气降水, Na^+ 和 Cl^- 部分来源于当地居民生活, K^+ 与种植施用的钾肥相关, NO_3^- 主要来源是化学肥料。

关键词: 会仙岩溶湿地; 地下水; 水化学; 污染; 离子成因

中图分类号: X523 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)04-1750-11 DOI: 10.13227/j.hj.kx.202009027

Major Ionic Characteristics and Factors of Karst Groundwater at Huixian Karst Wetland, China

LI Jun^{1,2,3}, ZOU Sheng-zhang^{1,3}, ZHAO Yi^{1,3}, ZHAO Rui-ke⁴, DANG Zhi-wen², PAN Min-qiang⁵, ZHU Dan-ni^{1,3,*}, ZHOU Chang-song^{1,3,6,*}

(1. Key Laboratory of Karst Dynamics, Ministry of Natural Resources/Guangxi, Institute of Karst Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Guilin 541004, China; 2. Hebei Key Laboratory of Water Quality Engineering and Comprehensive Utilization of Water Resources, Hebei University of Architecture, Zhangjiakou 075000, China; 3. International Research Center on Karst under the Auspices of United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization, Guilin 541004, China; 4. Hebei Bureau of Geology 9th Geological Brigade, Xingtai 054000, China; 5. Zhangjiakou Ecological Environment Monitoring Center of Hebei Province, Zhangjiakou 075000, China; 6. School of Environment and Spatial Informatics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

Abstract: To investigate the major ionic chemical characteristics and seasonal variations, 27 groundwater samples were collected from the wet season, flat season, and dry season during 2018-2019 in the Huixian Karst wetland, which is the largest low-altitude karst wetland in China. The single pollution standard index was applied to evaluate the groundwater pollution during different periods, and the major ionic factors of the karst groundwater were analyzed using the statistical analysis method, Gibbs diagram, and ion ratio. The results revealed that the groundwater samples were a weakly alkaline fresh water that were rich in Ca^{2+} and HCO_3^- . The average concentrations of the primary ions followed the order of flat season > wet season > dry season; meanwhile, the water quality in the dry season was better than that in the wet and flat seasons. The K^+ and NO_3^- in the karst groundwater were mostly affected by the spatial distributions of the aquifers, and the Mg^{2+} , SO_4^{2-} , NO_2^- , NH_4^+ , and TDS were related to the space-season scale. Na^+ , Ca^{2+} , HCO_3^- , and Cl^- were relatively stable ions in the karst groundwater. The hydrochemical characteristics were primarily determined by carbonate rock dissolution and were found to be the $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ type, which accounted for 77.78%, 77.78%, and 88.89% in the wet season, flat season, and dry season, respectively. The karst groundwater was predominantly polluted by SO_4^{2-} , NO_3^- , and NO_2^- ; particularly, NO_3^- exhibited serious pollution points, and SO_4^{2-} had heavy pollution points in the wet and flat seasons. The chemical composition of the karst groundwater was controlled mostly by water-rock interactions. Ca^{2+} and HCO_3^- primarily came from calcite dissolution, and the high concentrations of Mg^{2+} and SO_4^{2-} in a few number of points were controlled by dolomite, dolomitic limestone,

收稿日期: 2020-09-03; 修订日期: 2020-09-21

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFC0406104); 国家自然科学基金项目(41701017); 中国地质调查项目(DD20190825)

作者简介: 李军(1990~), 男, 硕士, 助教, 主要研究方向为地下水环境, E-mail: lipsgeology@karst.ac.cn

* 通信作者, E-mail: zdanni16@karst.ac.cn; changsongzhou@karst.ac.cn

and pyrite. K^+ , Na^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- , and Cl^- partly came from atmospheric precipitation, and Na^+ and Cl^- partly came from human activities; K^+ was related to potash fertilizer, and the main source of NO_3^- was chemical fertilizer.

Key words: Huixian karst wetland; groundwater; hydrochemistry; pollution; ionic factor

湿地是地球上一种重要的生态系统,是水、土壤和生物等生态要素在空间上的有机耦合体,具有涵养水源、调蓄水质、调节气候和维持碳氮等元素循环和保护生物多样性的生态功能^[1]. 湿地地下水不仅是维持湿地健康的重要要素,更是居民重要的用水来源,水质的好坏直接影响居民的饮水安全. 地下水化学性质是衡量地下水水质的直接指标,水化学特征是地下水环境质量评价研究的核心内容^[2],也是水文地球化学中元素循环的重要组成部分. 地下水化学特征与含水岩组密切相关,也受人类活动强烈干扰^[3]. 近年来,由于湿地人类活动加剧,湿地地下水质量已受到不同程度污染^[4]. 岩溶湿地作为一种特殊、复杂而又脆弱的湿地类型,更易受人类活动影响. Chen 等^[5]的研究报道显示,会仙岩溶湿地人类活动频繁的居民区中井水硝酸盐污染问题最为突出. 湿地地下水环境日益恶化将严重制约湿地生态环境的健康发展和社会经济建设. 因此,研究岩溶湿地地下水化学特征及其物质来源,对于湿地保护和水资源合理利用具有重要意义.

会仙岩溶湿地是我国面积最大的亚热带低海拔岩溶湿地^[6],主要由岩溶湖、河、沼泽、地下河和其他岩溶地下水系统组成,近年来人工河(运河)、湖塘(鱼塘)逐渐成为湿地主导类型. 近 70 年里,由于受到气候变化和人类活动的影响,会仙湿地面积正逐渐萎缩,而湿地内居住人口和耕地面积却数倍增加^[7]. 强烈的人类活动不仅使得湿地生态环境不断恶化^[8],而且导致部分水体遭受不同程度的污染. 目前,会仙岩溶湿地浅层地下水已受到硝酸盐和有机氯农药污染^[6,9],湿地水土介质中也检出 12 种典型抗生素^[10],同时湿地水体存在一定的生态风险. 基于此,本文分析了 2018~2019 年会仙岩溶湿地地下水中主要离子水化学特征及其时空尺度变化,利用单指标污染标准指数法对主要离子进行污染评价,运用多元统计、Gibbs 模型和离子比例关系识别地下水主要离子来源和人类活动对地下水水化学组成的影响,以为岩溶湿地地下水资源保护和开发利用提供理论基础.

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区位于广西桂林市区西南部约 21 km,地理坐标为北纬 $25^{\circ}04'58'' \sim 25^{\circ}08'25''$,东经

$110^{\circ}09'23'' \sim 110^{\circ}14'36''$ ^[11]. 本区属中亚热带季风气候,是我国亚热带峰林地貌中心带,年平均气温约为 $19.2^{\circ}C$,历年极端最高气温 $38.8^{\circ}C$,极端最低气温 $-3.3^{\circ}C$. 年均降水量约为 $1\,863.2\,mm$,4~8 月为雨季,占全年降水量的 70%,9 月~次年 3 月为旱季,占全年降水量的 30%^[12]. 据桂林市多年水文观测资料,丰水期为 6~8 月、平水期为 9~11 月、枯水期为 3~5 月和 12 月~次年 2 月,地下水位具有丰水期高于平水期高于枯水期特点^[11].

会仙岩溶湿地位于全球三大岩溶集中分布区之一的东亚岩溶核心区地带,属典型的岩溶峰林平原地貌,地势较平坦,中部略凹,地面标高多介于 $150 \sim 160\,m$ ^[13]. 会仙岩溶湿地水文地质概况如图 1,主要出露地层为上泥盆统东村组(D_3d),岩性为灰岩、白云岩及白云质灰岩,岩溶较发育,主要分布在湿地西部、北部及中部;上泥盆统桂林组(D_3g)岩性为灰岩、白云岩及白云质灰岩,岩溶较发育,主要分布在湿地北部;下石炭统岩关组(C_1y)岩性为深灰色白云岩、含燧石灰岩,呈条带状分布在湿地北部、西部和中东部;大塘组(C_1d)、扶隆坳组(T_3f)和信都组(D_2x)地层出露较少,大塘组(C_1d)、扶隆坳组(T_3f)分布在湿地中南部,信都组(D_2x)分布在湿地北部;同时湿地西南部大面积被第四系地层覆盖,但厚度较薄. 主要含水岩组包括松散岩类含水岩组、连续型纯碳酸岩中-厚层含水岩组和夹层型不纯碳酸盐岩含水岩组.

区内地下水类型包括第四系孔隙水、基岩裂隙水和溶洞管道水. 地下水补径排条件受到气象、水文和下垫面等综合控制,其补给来源主要包括降水入渗补给、沼泽水入渗补给和外源水侧向补给. 受构造作用和地形综合控制,地下水整体流向呈扇状,由南北向西、中和东部径流(图 2). 地下水排泄方式较多,主要包括潜流、泉及伏流,枯水期排泄方式以潜流为主^[4,11].

1.2 水样采集与测试

地下水样品于 2018 年 5 月 3 日、2018 年 8 月 2 日和 2019 年 1 月 21 日(即丰平枯三期)分别在相同民用井采集,每批次共采集 9 组样品($W1 \sim W9$),丰水期样品编号为 $FW1 \sim FW9$,平水期为 $PW1 \sim PW9$,枯水期为 $KW1 \sim KW9$,总计 27 组样品. 本次样品基本涵盖了研究区的重要井水点,具体详见图 1. 使用 500 mL 聚乙烯瓶采集地下水样,采样瓶先用

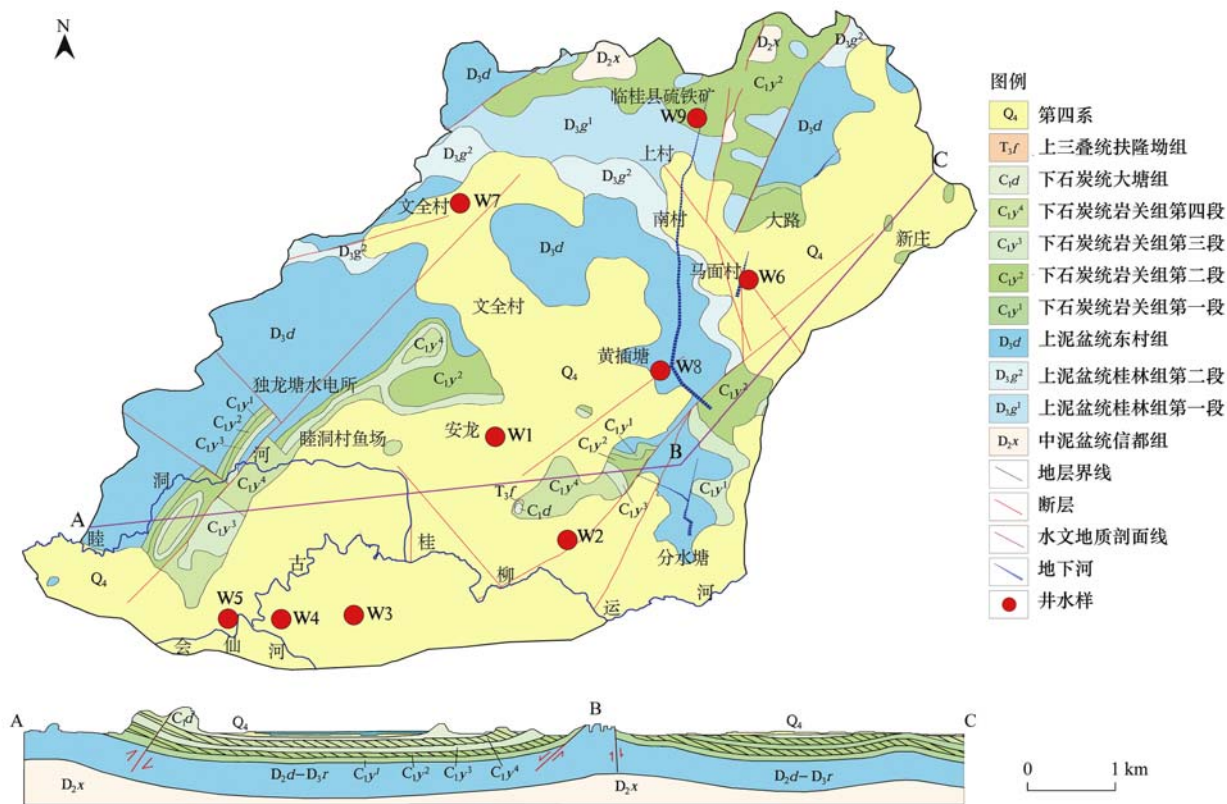


图1 研究区水文地质概况和采样点分布示意

Fig. 1 Hydrogeological profile and sample locations of the study area

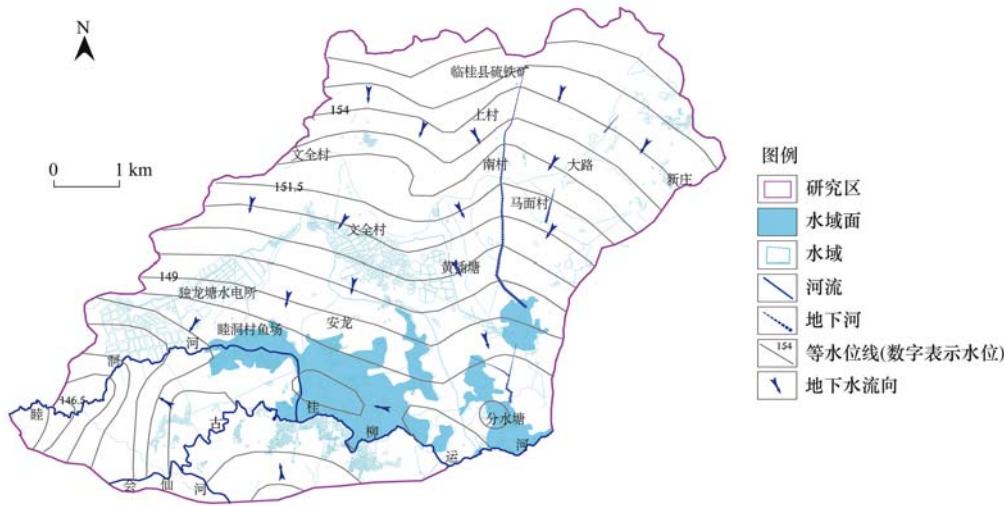


图2 地下水流场示意

Fig. 2 Sketch of the groundwater flow field

去离子水冲洗,后经原样水冲洗3次方可取样. 每组样品包含2瓶500 mL地下水,水样采用0.45 μm 的微孔过滤膜进行原样水过滤. 全部样品采用密封膜封口,水样运输与保存全程均处于4℃避光条件. 地下水样品全部送往自然资源部岩溶地质与资源环境测试中心进行水化学离子检测,利用戴安 ICS1500 离子色谱仪测试 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} ,利用万通 MIC 离子色谱仪分析 Cl^- 和 SO_4^{2-} ,采用滴定法测定 HCO_3^- ,采用分光光度法测定 NO_3^- 、 NO_2^- 和 NH_4^+ .

质量控制采用国家标准中心提供的标准物质实现,实验测试的相对标准偏差均低于10%,所得数据的精准程度均满足要求,且水样测试过程均设置空白对照,测试采用的化学试剂均为分析纯.

1.3 污染评价

相对传统的单因子污染指数法,单指标污染标准指数法能更好地考虑水体中组分的超标问题,反映出人类活动对地下水的影响强度. 本研究采用单指标污染标准指数法对会仙岩溶湿地地下水中主要

阴阳离子(Na^+ 、 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 和 TDS)进行污染评价,计算公式^[14]:

$$P_i = (c_i/c_{oi})/c_{\text{III}i}$$

式中, P_i 为离子指标 i 的污染指数; c_i 表示离子指标 i 的实测浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; c_{oi} 表示离子指标的对照值,即为背景值, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $c_{\text{III}i}$ 表示离子指标对应的《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017)Ⅲ类水限定值和《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006)限定

值^[15,16], $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

据文献[17]和 2013 年桂林市地下水污染调查水质分析数据,公式(1)中 Na^+ 、 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 和 TDS 的背景值分别取 8.76、0.24、12、4.27、4.73、0.321 和 435.9 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 参照表 1 对各离子指标的 P_i 结果进行污染等级划分,依据从劣不从优原则,取单指标评价结果的最高污染等级来确定样品的综合污染评价等级^[14].

表 1 单指标污染标准指数评价分级
Table 1 Single factor standard index grade

项目	P_i					
	≤ 0	$>0 \sim 0.2$	$>0.2 \sim 0.6$	$>0.6 \sim 1.0$	$>1.0 \sim 1.5$	>1.5
污染等级	I	II	III	IV	V	VI
污染类别	未污染	轻污染	中污染	较重污染	严重污染	极重污染

1.4 数理统计分析

利用 Excel 2010 整理和统计地下水化学原始数据,利用 Mapgis 6.7 绘制采样点分布图,利用 GW_Chart 绘制 Piper 三线图,利用 Origin 9.1 绘制地下水离子间浓度关系图,利用 SPSS 22 进行水化学离子 Pearson 相关系数分析.

2 结果与分析

2.1 地下水化学特征

会仙岩溶湿地地下水中主要离子化学特征见表 2. 地下水的 pH 介于 6.87~7.66,平均值为 7.27,仅 FW2(6.96)、PW2(6.87)和 PW9(6.97)这 3 个样点 pH 低于 7.00,说明会仙岩溶湿地多数地下水为弱碱性水,这与研究区内碳酸盐岩的溶解有关. 溶解性总固体(total dissolved soiled, TDS)介于 111.43~2 378.24 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,平均值为 430.16 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,会仙岩溶湿地地下水主要为淡水,但 TDS 均高于世界平均值 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,表现出会仙岩溶地区地下水对可溶性岩盐的强烈侵蚀作用^[18]. 仅 W9 点在丰水期和平水期 TDS 超过 1 000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,主要原因是该点 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度在丰水期和平水期偏高. 化学需氧量(chemical oxygen demand, COD)是水体中还原性物质被氧化的量,主要包括水体中各类有机物、亚硝酸盐和硫化物等还原物质,以有机物为主, COD 是反映水质好坏的重要指标之一^[19]. 会仙岩溶湿地地下水样中 COD 介于 nd~2.89 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,平均值为 1.20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,低于 3.0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,说明研究区地下水水质较好,但部分样点 COD 高于 1.0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,反映出地下水在一定程度上受人类活动影响.

地下水中阳离子浓度顺序为: $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+$,阴离子浓度顺序为: $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_2^-$,优势离子为 Ca^{2+} 和 HCO_3^- . 不

同时期地下水主要离子总浓度顺序为:平水期>丰水期>枯水期,即丰水期和平水期离子总离子浓度相近,均高于枯水期. 依据我国《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017)中Ⅲ类水和《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006)限定参考值^[15, 16],阳离子中仅 NH_4^+ 出现超标(PW7 和 PW9),超标率为 7.41%,最大浓度为 2.44 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,超标倍数为 3.81 倍;阴离子出现超标的有 SO_4^{2-} (FW9 和 PW9)、 NO_3^- (PW1) 和 NO_2^- (KW3),超标率分别为 7.41%、3.70% 和 3.70%,最大浓度分别为 1 595.70 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (PW9)、95.32 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 3.41 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,超标倍数分别为 6.38 倍、1.08 倍和 1.04 倍;地下水样中 FW9 (2 059.71 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 和 PW9 (2 378.24 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) TDS 超过《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017)中Ⅲ类水限定值 1 000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,超标率为 7.41%,超标倍数分别为 2.06 倍和 2.38 倍. 据单指标超标结果,以单指标最高超标率和单指标最高超标倍数确定丰水期、平水期和枯水期地下水的综合指标. 结果表明,丰水期、平水期和平水期总体超标率分别为 11.11%、33.33% 和 11.11%,最大超标倍数为 5.50 倍、6.38 倍和 1.04 倍. 从单指标和综合指标的超标率和超标倍数知,枯水期水质优于丰水期和平水期.

同一时期不同位置地下水中各离子变异系数可反映含水层空间分布差异(即含水层受自然因素和人类活动影响产生的差异)对离子浓度的影响,不同时期相同位置地下水中各离子变异系数可反映时间尺度对离子浓度的影响^[11]. 由三期综合变异系数知, K^+ 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 NO_2^- 、 NH_4^+ 和 TDS 均大于 100.00%, K^+ 在丰平枯时期的变异系数介于 125.84%~127.85%,说明地下水中 K^+ 浓度主要受含水层空间分布差异影响,受时间尺度影响并不大;

Mg²⁺ 在丰水期和平水期变异系数均大于 200.00%, 而枯水期仅为 48.18%, 这说明 Mg²⁺ 受时空尺度综合影响, 且枯水期受时间尺度影响更大. SO₄²⁻、NO₂⁻、NH₄⁺ 和 TDS 均在地下水部分样点中出现超标, 且 SO₄²⁻ 变异系数在丰水期 (242.50%) 和平水期 (248.21%) 明显高于枯水期 (61.58%), NO₂⁻ 变异系数在丰水期 (256.57%) 和枯水期 (248.40%) 明显高于平水期 (116.26%), NH₄⁺ 变异系数在平水期 (207.62%) 明显高于丰水期 (93.81%) 和枯水期

(14.14%), TDS 变异系数在丰水期 (118.26%) 和平水期 (127.68%) 明显高于枯水期 (33.76%), 说明这些超标离子受时空尺度综合影响, 但不同时期对各离子影响程度有差异. 此外, 地下水中超标的 NO₃⁻ 丰平枯时期和三期综合的变异系数均介于 70.00%~90.00% 之间, 说明 NO₃⁻ 受含水层空间分布差异影响较大, 而受时间尺度影响较小. Na⁺、Ca²⁺、HCO₃⁻ 和 Cl⁻ 变异系数均低于 100.00%, 为研究区地下水中较稳定离子.

表 2 地下水主要离子化学特征¹⁾

Table 2 Hydrochemical characteristics of the major ionic concentrations in the groundwater														
统计量	时段	pH	质量浓度/mg·L ⁻¹											
			K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NH ₄ ⁺	TDS	COD
平均值	丰水期	7.32	18.59	8.86	89.52	32.81	10.91	175.02	208.63	31.54	0.36	0.03	479.38	1.25
	平水期	7.14	17.34	7.24	98.78	36.85	10.79	199.02	219.16	32.76	0.82	0.37	520.56	1.16
	枯水期	7.34	15.97	6.81	76.41	5.96	9.56	23.91	221.92	34.50	0.43	0.07	290.52	1.20
	三期综合	7.27	17.30	7.64	88.24	25.21	10.42	132.65	216.57	32.94	0.54	0.16	430.16	1.20
最大值	丰水期	7.50	63.80	21.58	269.25	246.70	20.08	1 374.80	258.10	79.24	2.98	0.12	2 059.71	2.89
	平水期	7.29	54.42	16.49	314.80	282.55	20.93	1 595.70	306.76	95.32	2.32	2.44	2 378.24	2.19
	枯水期	7.66	53.10	16.62	118.45	11.09	18.5	51.58	331.80	80.38	3.41	0.08	419.21	2.19
	三期综合	7.66	63.80	21.58	314.80	282.55	20.93	1 595.70	331.80	95.32	3.41	2.44	2 378.24	2.89
最小值	丰水期	6.96	1.00	1.58	22.81	1.46	3.14	9.94	54.10	3.11	nd	nd	117.72	nd
	平水期	6.87	0.75	2.67	22.91	1.56	3.60	11.96	60.57	nd	nd	nd	111.43	nd
	枯水期	7.19	0.84	1.43	27.04	1.28	2.64	10.71	60.72	2.73	nd	0.06	130.80	nd
	三期综合	6.87	0.75	1.43	22.81	1.28	2.64	9.94	54.10	nd	nd	nd	111.43	nd
标准差	丰水期	0.18	23.77	6.93	65.90	75.67	5.86	424.41	59.17	24.84	0.93	0.03	566.94	0.78
	平水期	0.14	21.94	4.40	79.06	86.91	6.10	494.00	69.13	30.52	0.95	0.77	664.68	0.48
	枯水期	0.14	20.10	4.90	26.07	2.87	5.39	14.72	76.81	26.10	1.06	0.01	98.07	0.70
	三期综合	0.18	22.01	5.59	61.98	67.95	5.82	384.01	68.99	27.29	1.00	0.47	517.34	0.64
变异系数/%	丰水期	2.51	127.85	78.26	73.61	230.61	53.69	242.50	28.36	78.76	256.57	93.81	118.26	62.10
	平水期	1.96	126.53	60.77	80.03	235.84	56.51	248.21	31.54	93.14	116.26	207.62	127.68	41.48
	枯水期	1.96	125.84	72.01	34.12	48.18	56.39	61.58	34.61	75.66	248.40	14.14	33.76	58.17
	三期综合	2.49	127.24	73.22	70.25	269.54	55.87	289.50	31.86	82.86	187.08	299.19	120.27	53.33
标准率/%	丰水期	0	—	0	—	—	0	11.11	—	0	0	0	11.11	0
	平水期	0	—	0	—	—	0	11.11	—	11.11	0	22.22	11.11	0
	枯水期	0	—	0	—	—	0	0	—	0	11.11	0	0	0
	三期综合	0	—	0	—	—	0	7.41	—	3.70	3.70	7.41	7.41	0
地下水质量标准		6.5~8.5	—	200	—	—	250	250	—	88.57	3.29	0.64	1 000	3.0
生活饮用水卫生标准		6.5~9.5	—	200	—	—	300	300	—	88.57	—	0.64	1 500	5.0

1) nd 表示未检出, “—”表示无参考值及相应计算值, 黑体数值表示此浓度超标

2.2 地下水化学类型

丰水期、平水期和枯水期地下水中阴阳离子毫克当量浓度顺序一致, 但占比不同. 地下水阳离子按毫克当量浓度顺序为: Ca²⁺ > Mg²⁺ > K⁺ > Na⁺, 以 Ca²⁺ 为主. 阳离子中 Ca²⁺ 毫克当量百分比大于 25% 的样点在丰水期、平水期和枯水期占比均为 100.00%, Mg²⁺ 在 W2、FW9 和 PW9 毫克当量百分比大于 25%. 阴离子按毫克当量浓度顺序为: HCO₃⁻ > SO₄²⁻ > Cl⁻, 以 HCO₃⁻ 为主. 枯水期阴离子中 HCO₃⁻ 毫克当量百分比大于 25% 的样点占比为 100.00%, 而丰水期和平水期为 88.89%, 其中 FW9 和 PW9 样点中仅 SO₄²⁻ 毫克当量百分比大于 25%.

Piper 三线图是地下水常用的水化学分析工具^[20], 由图 3 知, 地下水中阴阳离子多数位于左下角, 主要以 HCO₃-Ca 水为主, 该水型在丰、平和枯水期分别占比 77.78%、77.78% 和 88.89%, 即丰、平和枯水期的离子组成具有较高的一致性, 表明会仙岩溶湿地地下水中离子主要来源于碳酸盐岩风化^[18, 21, 22], 这与研究区地下水化学主要受碳酸盐地层控制是一致的. 此外, 仅 W2 点在丰水期、平水期和枯水期出现 HCO₃-Ca·Mg 水, 该点及补给区地层为富含钙镁的 C_{1y} 和 C_{1d}, 地下水与白云岩和白云质灰岩等碳酸盐岩长期发生水岩作用, 白云石类碳酸盐中的 Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 逐渐被溶滤到地下水中^[23]. W9

点在枯水期为 $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ 水,而在丰水期和平水期为 $\text{SO}_4\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$ 水,该点可能受上游硫铁矿影响,已有研究表明,会仙岩溶湿地地下水金属元素可能受上游硫铁矿影响^[24],丰水期和平水期降雨相对多,大气降水淋滤硫铁矿后与地表水混合,混合水进一步溶滤硫铁矿填埋场中的硫元素后补给下游地下水^[11],同时表层风化程度较高的 $\text{C}_{1\text{y}}$ 地层中白云岩和含燧石灰岩在丰水期和平水期更易受中~弱酸性水溶蚀,从而使得 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 成为地下水中的主要离子.

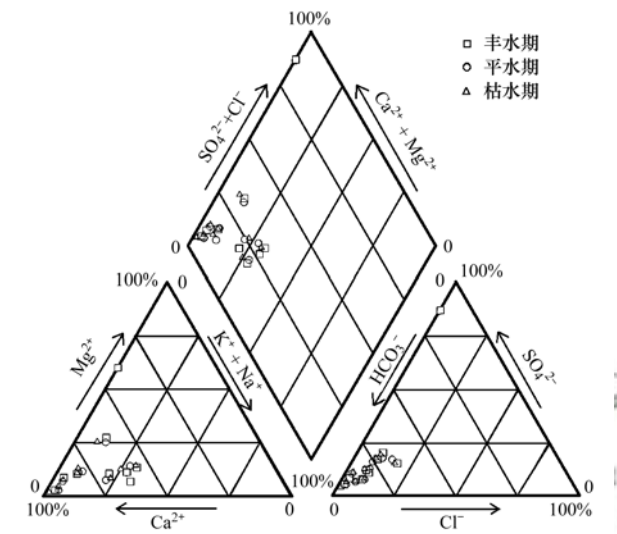


图3 地下水主要离子 Piper 图
Fig. 3 Piper diagram of the major ionic concentrations in the groundwater

2.3 地下水主要离子污染特征

会仙岩溶湿地丰平枯时期地下水中主要离子污染评价结果见图4. 与对照值相比,研究区地下水中 Na^+ 未受污染,丰平枯三期的 $\rho(\text{Na}^+)$ 平均值均小于或等于0, $\rho(\text{Na}^+)$ 最大值略超 I 类. FW7 和 FW9 号点出现较重和极重的 NH_4^+ 污染,相应 $\rho(\text{NH}_4^+)$ 值分别为 0.781 和 3.438,其它井点均未受污染;丰水期和平水期地下水中均未出现 NH_4^+ 污染. 丰平枯三期地下水中 Cl^- 均呈轻度污染, $\rho(\text{Cl}^-)$ 平均值分别为 0.030(丰水期)、0.029(平水期)和 0.024(枯水期),表明 Cl^- 污染受时间尺度影响较小. 地下水中 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 污染普遍,且个别样点达极重污染级别. 其中,丰水期和平水期地下水 SO_4^{2-} 均出现较重污染,W9 点 SO_4^{2-} 达极重污染等级,枯水期 SO_4^{2-} 为轻污染等级. 丰平枯三期地下水中 NO_3^- 总体呈中污染等级,其中枯水期污染程度最高,丰水期最低,W1 和 W8 号点在三期均出现较重或严重污染. 地下水中 NO_2^- 总体为轻污染,丰平枯三期的污染标准指数多低于 0.2,个别样点出现较重污染. 地下水 TDS 污

染程度较低,丰水期和平水期总体为轻污染等级,W9 点的 TDS 出现极重污染等级,枯水期未见污染样点.

对比主要离子在不同时期污染状况可发现,研究区地下水中 NO_3^- 污染最为严重和普遍,丰平枯三期均出现中污染,其中 W1 和 W8 两样点中 NO_3^- 达极严重污染等级. W1 和 W8 样点均位于居民聚集地,且村落周围分布大量耕地,动物粪便、生活污水和农药化肥是岩溶地下水 NO_3^- 污染的主要来源^[9]. 研究区个别样点 SO_4^{2-} 污染严重,W9 样点位于临桂县硫铁矿填埋场下游,受填埋场渗滤液影响,该井在丰水期和平水期 SO_4^{2-} 和 TDS 均出现极严重污染.

此外,地下水污染评价结果很大程度相对背景值而言,背景值大小选取直接影响污染评价结果. 本研究背景值本着尽可能接近自然水体背景值原则选取. 因此,背景值多采用桂林早期研究和调查中的离子浓度,极大地降低了人类活动对桂林岩溶地下水的影响程度,从而评价结果也是相对早期岩溶地下水而言.

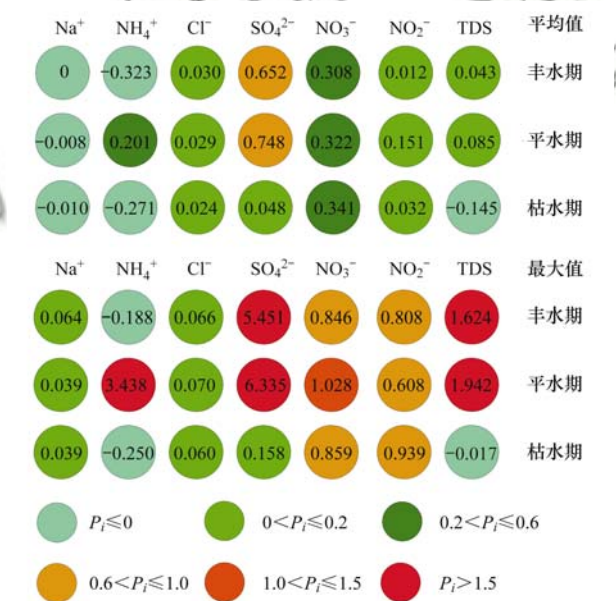


图4 不同时期地下水主要离子污染特征
Fig. 4 Pollution characteristics of the ions in the groundwater from different periods

3 讨论

3.1 离子间相关性

会仙岩溶湿地地下水中主要离子间相关性见表3, K^+ 、 Na^+ 和 Cl^- 相互呈显著正相关 ($P < 0.01$), Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 相互显著正相关 ($P < 0.01$), Ca^{2+} 与 HCO_3^- 之间呈显著正相关 ($P < 0.01$),这反映地下水溶解岩石组分的先后顺序,即氯酸盐为易溶组分, K^+ 、 Na^+ 和 Cl^- 最早被溶解进入地下水,其次为硫酸盐, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 较难被溶进地下

水中;而难溶的碳酸盐, Ca^{2+} 与 HCO_3^- 最后被转入地下水中。 Cl^- 和 NO_3^- 呈显著正相关($P < 0.01$), NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 呈显著正相关($P < 0.01$),污染组分间的相关性一定程度上反映出人类活动对地下水化学组分的综合影响,这与会仙岩溶湿地农业种植、渔业养殖和硫铁矿开采有关^[11,24]。

表 3 地下水主要离子间的 Pearson 相关系数¹⁾

Table 3 Pearson correlation matrix of the major ions in the groundwater										
	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	NO_3^-	NO_2^-	NH_4^+
K^+	1.000	0.657 **	-0.109	-0.178	0.808 **	-0.180	0.269	0.871 **	0.043	-0.189
Na^+		1.000	-0.199	-0.248	0.898 **	-0.239	0.160	0.460 *	-0.171	-0.218
Ca^{2+}			1.000	0.932 **	-0.234	0.939 **	0.583 **	-0.076	-0.105	0.692 **
Mg^{2+}				1.000	-0.247	0.999 **	0.264	-0.084	-0.130	0.694 **
Cl^-					1.000	-0.248	0.060	0.739 **	-0.119	-0.253
SO_4^{2-}						1.000	0.281	-0.096	-0.131	0.700 **
HCO_3^-							1.000	0.080	-0.011	0.274
NO_3^-								1.000	-0.019	-0.169
NO_2^-									1.000	-0.060
NH_4^+										1.000

1) * 表示置信度(双测)0.01 时,相关性是显著的; * 表示置信度(双测)0.05 时,相关性是显著的

3.2 自然成因
3.2.1 离子主控因素

Gibbs 模型最早用于地表水化学组分控制因素解析^[25],目前该模型已成熟应用到地下水化学成因控制研究中^[26~28]。Gibbs 模型是据地下水化学组分设计的一种对数坐标图解,纵坐标为地下水中 TDS 的对数坐标,表示地下水中的 TDS 总量,横坐标为比值坐标,分别为地下水中 $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ 和 $\text{Cl}^- / (\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$ ^[29]。据地下水化学成因,该模型将地下水组分的控制因素划分为蒸发-浓缩作用、水岩作用和大气降水作用三类^[18,30]。如图 5 所示,除 FW9 和 PW9 点外,会仙岩溶湿地地下水在丰水期、平水期和枯水期样点均位于 Gibbs 图中间位置,说明研究区地下水在丰水期、平水期和枯水期的化学

组成、迁移转化和离子来源具有高度一致性,水岩作用是地下水化学组分的主控因素,主要原因是会仙岩溶湿地地层以连续性碳酸盐岩和夹层型碳酸盐岩为主,地下水与碳酸盐岩作用时间越长,碳酸盐岩的溶蚀风化速率越快^[18]。W9 在丰水期和平水期均未落到 Gibbs 图三大作用范围内,而枯水期 KW9 点在水岩作用范围内,说明该点地下水化学组分受时间尺度影响较大,主要原因是枯水期地下水位低,自然因素为主导作用,而丰水期和平水期地下水位较高,特别是丰水期地下水水位接近地表,一方面受该点 1~2 km 上游硫铁矿影响,含硫组分较高的水体补给地下水后使得水中 SO_4^{2-} 升高,另一方面表层岩石风化较深层破碎和雨季水动力条件较好,水对白云岩和灰岩溶蚀作用更强烈,从而使得地下水中

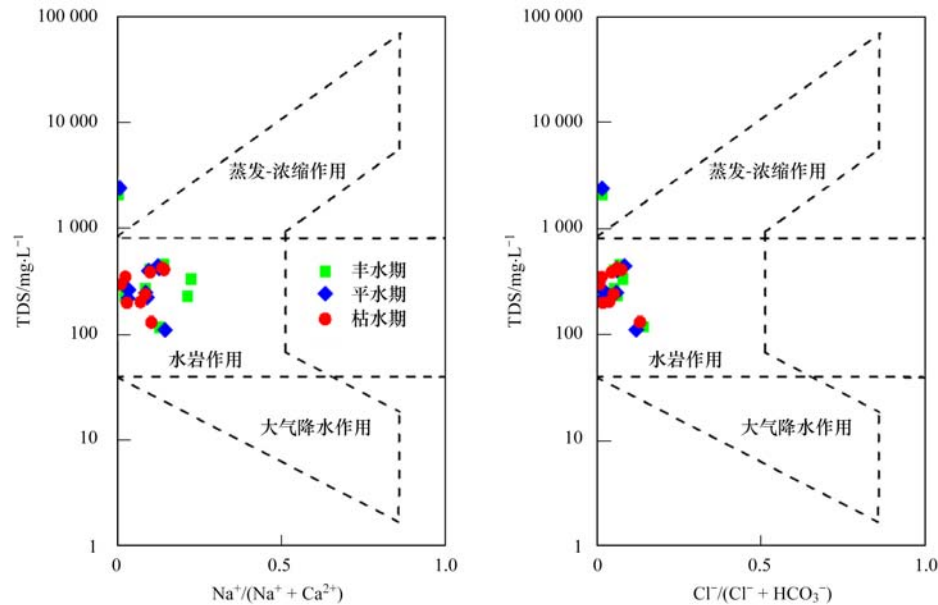


图 5 地下水的 Gibbs 图

Fig. 5 Gibbs diagram of the groundwater

Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度升高.

3.2.2 水岩作用

由 Gibbs 模型知, 会仙岩溶湿地地下水化学组分主要受水岩作用控制. 利用 $\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$ 与 HCO_3^- 线性关系进一步识别碳酸盐岩和蒸发盐岩控制比例, 位于 1:1 关系线左上侧点为碳酸盐岩溶蚀, 位于右下侧点为蒸发盐岩溶蚀 (石膏和 NaCl 等)^[29]. 如图 6 所示, 地下水样中 25 个样点分布在碳酸盐岩溶蚀范围, 占比达 92.59%, 表明会仙岩溶湿地丰水期、平水期和枯水期地下水组分主要受碳酸盐岩控制. 分布在碳酸盐岩溶蚀范围的样点大致聚成 2 个范围, 这与地下水溶蚀碳酸盐岩种类不同有关. 仅 2 个样点 (FW9 和 PW9) 分布在蒸发盐岩 (石膏和 NaCl) 范围内, 占比 7.41%, 考虑到地下水中 SO_4^{2-} 和 Cl^- 来源包括水岩作用、矿产开采、农业耕作等, 结合研究区硫铁矿存在和地层中蒸发盐岩分布情况, FW9 和 PW9 点附近主要为 C_{1y} 地层深灰色白云岩和含燧石灰岩, 受石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 和 NaCl 等岩类影响可能性较小, 因此, 上游硫铁矿可能是控制 W9 点地下水 SO_4^{2-} 含量的主要因素.

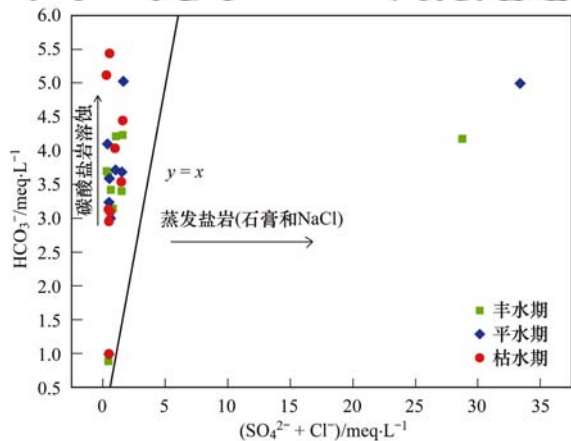
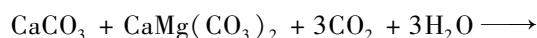
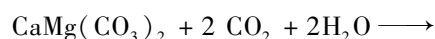
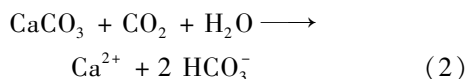


图 6 地下水中 $(\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-)$ 与 HCO_3^- 关系

Fig. 6 Relationship between $(\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-)$ and HCO_3^- in the groundwater

研究区内地下水主要受碳酸盐岩控制, 碳酸盐岩主要包括灰岩和白云岩这 2 类, 分别由方解石 (CaCO_3) 和白云石 [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$] 组成. 地下水流经方解石和白云石发生的溶蚀作用过程如公式 (2) 和 (3), 当纯方解石溶解达到平衡时, 地下水中 Mg^{2+} 与 Ca^{2+} 比值为 0, 当纯白云石溶解达到平衡时, 地下水中 Mg^{2+} 与 Ca^{2+} 比值为 1^[18,31]. 当地下水同时溶解方解石和白云石 [公式 (4)], 溶解达到平衡时地下水中 Mg^{2+} 与 Ca^{2+} 比值为 0.5^[18].



会仙岩溶湿地地下水 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 与 HCO_3^- 关系如图 7 所示, 27 个样点共聚成 3 个范围, 图 7 中 A 区共聚集 22 个样点, $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 均低于 0.3, 说明研究区多数地下水组分主要以方解石的溶蚀产物为主. W2 点在丰水期、平水期和枯水期聚在 B 区, 且接近 $y=0.5$ 线, 说明该点处地下水在不同时期均以溶蚀方解石和白云石为主, 原因是该点附近和上游 C_{1y} 和 C_{1d} 地层局部含有较多白云岩和白云质灰岩. 位于 C 区样点为 FW9 和 PW9, $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 值较大, 这与该点在雨季水动力条件和局部含有较多白云岩有关, 同时不排除 Ca^{2+} 与其它阴离子发生中和, 特别是在非有机电离不平衡 (NICB) 条件下. 除 W9 点外, 其它样点对碳酸盐溶蚀受时间尺度影响表现并不明显, 说明会仙岩溶湿地地下水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 HCO_3^- 主要来源于方解石溶解, 其次为白云石, 且丰水期、平水期和枯水期地下水中溶解来源具有一致性.

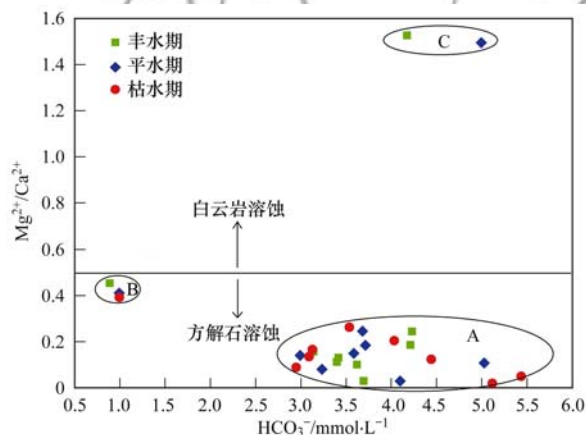


图 7 地下水中 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 与 HCO_3^- 关系

Fig. 7 Relationship between HCO_3^- and $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ in the groundwater

3.3 人类活动影响

据邱晓娟等^[32]在桂林地区监测结果知, 桂林市大气降水中 K^+ 、 Na^+ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 Cl^- 浓度分别为 0.14 ~ 0.24、2.37 ~ 6.91、0.84 ~ 2.32、0.08 ~ 0.47 和 0.09 ~ 0.27 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 研究区地下水中 K^+ 、 Na^+ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 Cl^- 浓度均高于当地大气降水输入, 且 K^+ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 Cl^- 浓度均高于 10 倍以上, 说明除大气降水外, 地下水中这些离子还有其它重要来源. Cl^- 分别与 K^+ 、 Na^+ 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 间关系如图 8 (SO_4^{2-} 异常点 FW9 和 PW9 不参与线性拟合). Cl^- 与 K^+ 、 Na^+ 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 间线性拟合

的 R^2 均大于 0.5, 且均为正比例关系, 表明 K^+ 、 Na^+ 、 NO_3^- 和 Cl^- 还有部分其它相似来源^[18], 结合湿地近些年兴建人工鱼塘, 种植水田, 发展旅游业, 天然湿地逐渐转化为人工湿地^[11,24], 极可能受人类活动影响。

会仙岩溶湿地大气降水中 Na^+/Cl^- 约 1.625^[33], 近期调查结果显示地表水 Na^+/Cl^- 约 0.461, 而地下水中 Na^+/Cl^- 为 0.73, 这说明大气降水转化为地表水后 Cl^- 增加。地表水经包气带补给地下水, 水体中 Na^+ 和 Cl^- 具有相同变化趋势 ($k = 1.312$), 且 Na^+ 浓度增加速度相对 Cl^- 快, 这说明地下水中 Na^+ 和 Cl^- 一部分受大气降水影响, 一部分可能受当地居民生活中的 $NaCl$ 影响^[18], 而地下水中 Na^+ 和 Cl^- 并不平衡, 说明 Na^+ 可能发生阳离子交换作用^[34]。此外, 湿地村民多年围垦种植水稻、西瓜和柠檬等作物, 特别是种植水果需要的钾肥, 残余至土壤中的部分钾肥最终迁移到地下水中, 由 K^+ 和 Cl^- 拟合关系知, 这两种元素成正比 ($k = 2.743$), 可能原因是在地表水转化为地下水过程存在共同迁移过程, 但 K^+ 浓度增加相对 Cl^- 快, 这可能是种植中钾肥施用的结果。 Cl^- 与 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 成正比关系, 说明大气输入是 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的部分来源, 这与桂林地区以 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 为主要致酸因素的多年酸雨相关^[33], Cl^- 与 SO_4^{2-} ($R^2 = 0.734$) 的拟合度较 NO_3^- ($R^2 = 0.546$) 好, 除硫铁矿在丰水期和平水期对 W9 点 SO_4^{2-} 影响外, 地下水中 NO_3^- 可能受人类活动影响程度较 SO_4^{2-} 大。通常利用 NO_3^-/Cl^- 比来消除地下水中浓缩作用或吸湿效应影响, 结合 NO_3^-/Cl^- 与 Cl^- 比值关系来识别地下水中 NO_3^- 来源。当 Cl^- 量较高而 NO_3^-/Cl^- 量较低时, 地下水中

NO_3^- 主要来源为粪便和生活污水, 当 NO_3^-/Cl^- 量较高而 Cl^- 量较低时, 主要来源为化学肥料^[34]。如图 9 所示, 研究区内多数样点均落在 NO_3^-/Cl^- 量高 Cl^- 量低范围内, 说明 NO_3^- 主要来源是化学肥料, 不同时期采样点并没有明显的聚类特征, 且不同采样点分布零散, 说明地下水中 NO_3^- 受化肥影响程度具有一定时空差异; W3 点分布 1:1 线附近, 说明 NO_3^- 主要来源于化学肥料、粪便和生活污水, 这与 W3 井位于村庄与农田交接带相关。

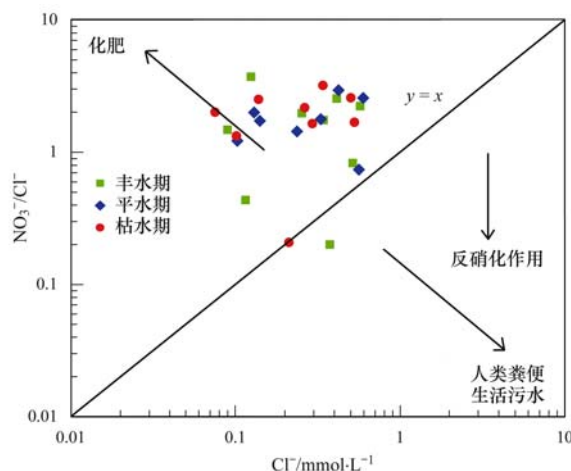


图 9 地下水 Cl^- 与 NO_3^-/Cl^- 之间关系

Fig. 9 Relationship of Cl^- and NO_3^-/Cl^- in the groundwater

4 结论

(1) 会仙岩溶湿地地下水主要为弱碱性淡水, 阳离子浓度顺序为: $Ca^{2+} > Mg^{2+} > Na^+ > K^+ > NH_4^+$, 阴离子浓度顺序为: $HCO_3^- > SO_4^{2-} > NO_3^- > Cl^- > NO_2^-$, 优势离子为 Ca^{2+} 和 HCO_3^- , 地下水出现超标的组分有 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NO_2^- 和 TDS。不同时期地下水主要离子总浓度顺序为: 平水期 > 丰水期 > 枯水期, 枯水期水质优于丰水期和平水期。地下水中 K^+ 和 NO_3^- 主要受含水层空间分布差异影响, Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 NO_2^- 、 NH_4^+ 和 TDS 受时空尺度综合作用, 但不同时期对各离子影响程度有差异, Na^+ 、 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 和 Cl^- 是研究区地下水中较稳定离子。

(2) 受碳酸盐岩控制, 研究区地下水在丰水期、平水期和枯水期水型具有较高的一致性, 均以 HCO_3^- -Ca 水为主, 占比分别为 77.78%、77.78% 和 88.89%。W2 点受白云岩和白云质灰岩影响, 三期均为 HCO_3^- -Ca·Mg 水。W9 点受上游硫铁矿和地层影响, 在丰水期和平水期为 SO_4^{2-} -Ca·Mg 水。

(3) 研究区不同时期地下水中存在一定程度的 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 NO_2^- 污染。 NO_3^- 污染程度最高, 丰水期、平水期和枯水期总体为中污染等级, 其中 W1 和

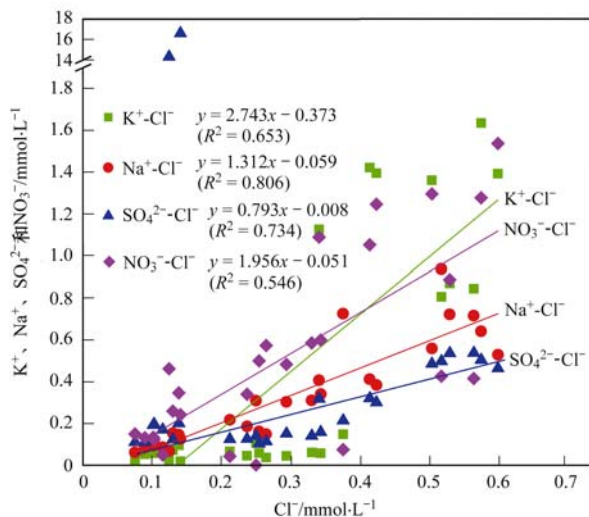


图 8 地下水中 Cl^- 分别与 K^+ 、 Na^+ 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 之间关系

Fig. 8 Relationship of Cl^- vs. K^+ , Na^+ , SO_4^{2-} , and NO_3^- , respectively, in the groundwater

W8 点 NO_3^- 达极严重污染等级; SO_4^{2-} 污染次之, 丰水期和平水期呈较重污染, 枯水期为轻污染, W9 点达极严重污染; NO_2^- 污染程度最低, 丰平枯三期地下水总体为轻污染。

(4) 研究区地下水化学组分主要受水岩作用控制, 且丰水期、平水期和枯水期具有一致性。地下水中 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 主要来源于方解石风化, 少量水点受白云岩、白云质灰岩及硫铁矿控制, 致使地下水中 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 浓度偏高。 K^+ 、 Na^+ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 Cl^- 部分来源于大气降水, Na^+ 和 Cl^- 部分来源于当地居民生活, K^+ 与种植施用的钾肥相关, NO_3^- 主要来源是化学肥料。

参考文献:

- [1] 蔡德所, 马祖陆, 蒋忠诚, 等. 会仙岩溶湿地生态系统研究 [M]. 北京: 地质出版社, 2012.
- [2] 郝艳茹, 王鹏, 张明珠, 等. 广花盆地地下水化学特征及其演化分析[J]. 生态环境学报, 2020, 29(2): 337-344.
Hao Y R, Wang P, Zhang M Z, et al. Hydrochemical characteristic and its driving force of groundwater in the covered karst in Pearl River Basin [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2020, 29(2): 337-344.
- [3] 张涛, 何锦, 李敬杰, 等. 蛤蟆通河流域地下水化学特征及控制因素[J]. 环境科学, 2018, 39(11): 4981-4990.
Zhang T, He J, Li J J, et al. Major ionic features and possible controls in the groundwater in the Hamatong river basin [J]. Environmental Science, 2018, 39(11): 4981-4990.
- [4] 李军, 赵一, 蓝芙宁, 等. 桂林会仙典型岩溶湿地水化学特征和微生物现状[J]. 人民长江, 2020.
- [5] Chen J, Luo M M, Ma R, et al. Nitrate distribution under the influence of seasonal hydrodynamic changes and human activities in Huixian karst wetland, South China [J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2020, 234, doi: 10.1016/j.jconhyd.2020.103700.
- [6] 符鑫, 梁延鹏, 覃礼堂, 等. 桂林会仙岩溶湿地水体中有机氯农药分布特征及混合物环境风险评估[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(5): 974-983.
Fu X, Liang Y P, Qin L T, et al. Distribution of organochlorine pesticides (OCPs) in the water body of Huixian Karst wetland of Guilin and environmental risk assessment of OCP mixtures [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2018, 37(5): 974-983.
- [7] 邹胜章, 周长松, 朱丹尼, 等. 科学保护“桂林之肾”: 会仙岩溶湿地[J]. 中国矿业, 2019, 28(S1): 353-357.
Zou S Z, Zhou C S, Zhu D N, et al. Scientific protection of Huixian karst wetland in Guilin [J]. China Mining Magazine, 2019, 28(S1): 353-357.
- [8] 徐广平, 李艳琼, 沈育伊, 等. 桂林会仙喀斯特湿地水位梯度下不同植物群落土壤有机碳及其组分特征[J]. 环境科学, 2019, 40(3): 1491-1503.
Xu G P, Li Y Q, Shen Y Y, et al. Soil organic carbon distribution and components in different plant communities along a water table gradient in the Huixian karst wetland in Guilin [J]. Environmental Science, 2019, 40(3): 1491-1503.
- [9] 彭聪, 潘晓东, 焦友军, 等. 多种同位素手段的硝酸盐污染源解析: 以会仙湿地为例[J]. 环境科学, 2018, 39(12): 5410-5417.
Peng C, Pan X D, Jiao Y J, et al. Identification of nitrate pollution sources through various isotopic methods: a case study of the Huixian Wetland [J]. Environmental Science, 2018, 39(12): 5410-5417.
- [10] 彭聪, 巴俊杰, 胡芬, 等. 广西会仙岩溶湿地典型抗生素污染特征及生态风险评估[J]. 环境科学学报, 2019, 39(7): 2207-2217.
Peng C, Ba J J, Hu F, et al. Typical antibiotic pollution characteristics and ecological risk assessment of Huixian Karst wetland in Guangxi, China [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2019, 39(7): 2207-2217.
- [11] 李军, 赵一, 邹胜章, 等. 会仙岩溶湿地丰平枯时期地下水金属元素污染与健康风险[J]. 环境科学, 2021, 42(1): 184-194.
Li J, Zhao Y, Zou S Z, et al. Metal pollutions and human health risks on groundwater from wet, normal, and dry periods in Huixian Karst wetland, China [J]. Environmental Science, 2021, 42(1): 184-194.
- [12] 邓艳, 蒋忠诚, 徐烨, 等. 典型表层岩溶泉域植被对降雨的再分配研究[J]. 中国岩溶, 2018, 37(5): 714-721.
Deng Y, Jiang Z C, Xu Y, et al. Redistribution of precipitation by vegetation and its ecohydrological effects in a typical epikarst spring catchment [J]. Carsologica Sinica, 2018, 37(5): 714-721.
- [13] Liang S C, Lan Y H, Jiang S F, et al. The activities of microbial communities in Huixian Wetland sediments under the interactive toxicity of $\text{Cu}(\text{II})$ and pentachloronitrobenzene [J]. Acta Ecologica Sinica, 2017, 37(6): 379-391.
- [14] 张兆吉, 费宇红, 郭春艳, 等. 华北平原区域地下水污染评价[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2012, 42(5): 1456-1461.
Zhang Z J, Fei Y H, Guo C Y, et al. Regional groundwater contamination assessment in the north China plain [J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2012, 42(5): 1456-1461.
- [15] GB/T 14848-2017, 地下水质量标准[S].
- [16] GB 5749-2006, 生活饮用水卫生标准[S].
- [17] 地质矿产部岩溶地质研究所. 桂林岩溶环境水文地质与水资源保护的研究(1979-1982年)[R]. 桂林: 岩溶地质研究所, 1984.
- [18] 周巾枚, 蒋忠诚, 徐光黎, 等. 崇左响水地区岩溶地下水主要离子特征及控制因素[J]. 环境科学, 2019, 40(5): 2143-2151.
Zhou J M, Jiang Z C, Xu G L, et al. Major ionic characteristics and controlling factors of karst groundwater at Xiangshui, Chongzuo [J]. Environmental Science, 2019, 40(5): 2143-2151.
- [19] 卫敏洁, 郭芳, 姜光辉, 等. 甌皮岩洞穴遗址地下水的水-气界面 H_2S 气体的产生机理[J]. 地球与环境, 2020, 48(6): 50-58.
Wei M J, Guo F, Jiang G H, et al. Production mechanism of H_2S at the water-air interface of groundwater at the Zengpiyan cave site [J]. Earth and Environment, 2020, 48(6): 50-58.
- [20] Piper A M. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses [J]. Eos, Transactions American Geophysical Union, 1994, 25(6): 914-928.
- [21] Brennan S T, Lowenstein T K. The major-ion composition of silurian seawater [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2002, 66(15): 2683-2700.
- [22] Anshumali, Ramanathan A L. Seasonal variation in the major ion chemistry of Pandoh Lake, Mandi District, Himachal Pradesh, India [J]. Applied Geochemistry, 2007, 22(8): 1736-1747.
- [23] 马燕华, 苏春利, 刘伟江, 等. 水化学和环境同位素在示踪

- 枣庄市南部地下水硫酸盐污染源中的应用[J]. 环境科学, 2016, **37**(12): 4690-4699.
- Ma Y H, Su C L, Liu W J, *et al.* Identification of sulfate sources in the groundwater system of Zaozhuang: evidences from isotopic and hydrochemical characteristics[J]. Environmental Science, 2016, **37**(12): 4690-4699.
- [24] 李军, 邹胜章, 梁永平, 等. 会仙岩溶湿地水体金属元素分布与健康风险评价[J]. 环境科学, 2020, **41**(11): 4948-4957.
- Li J, Zou S Z, Liang Y P, *et al.* Metal distributions and human health risk assessments on waters in Huixian Karst wetland, China[J]. Environmental Science, 2020, **41**(11): 4948-4957.
- [25] Gibbs R J. Mechanisms controlling world water chemistry[J]. Science, 1970, **170**(3962): 1088-1090.
- [26] Qiu H L, Gui H R, Cui L, *et al.* Hydrogeochemical characteristics and water quality assessment of shallow groundwater: a case study from Linhuan coal-mining district in northern Anhui Province, China[J]. Water Supply, 2019, **19**(5-6): 1572-1578.
- [27] Khan A F, Srinivasamoorthy K, Rabina C. Hydrochemical characteristics and quality assessment of groundwater along the coastal tracts of Tamil Nadu and Puducherry, India[J]. Applied Water Science, 2020, **10**(2), doi: 10.1007/s13201-020-1158-7.
- [28] Ahmed A, Ghosh P K, Hasan M, *et al.* Surface and groundwater quality assessment and identification of hydrochemical characteristics of a south-western coastal area of Bangladesh[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2020, **192**(4), doi: 10.1007/s10661-020-8227-0.
- [29] 唐春雷, 郑秀清, 梁永平. 龙子祠泉域岩溶地下水水化学特征及成因[J]. 环境科学, 2020, **41**(5): 2087-2095.
- Tang C L, Zheng X Q, Liang Y P. Hydrochemical characteristics and formation causes of ground karst water systems in the Longzici spring catchment[J]. Environmental Science, 2020, **41**(5): 2087-2095.
- [30] 王攀, 靳孟贵, 路东臣. 河南省永城市浅层地下水化学特征及形成机制[J]. 地球科学, 2019, **45**(6): 2232-2244.
- Wang P, Jin M G, Lu D C. Hydrogeochemistry characteristics and formation mechanism of shallow groundwater in Yongcheng city, Henan province[J]. Earth Science, 2019, **45**(6): 2232-2244.
- [31] 赵焕, 王仕琴, 孔晓乐, 等. 华北低山丘陵区潞龙河流域地下水水质特征及成因分析[J]. 水文地质工程地质, 2016, **43**(2): 17-24.
- Zhao H, Wang S Q, Kong X L, *et al.* A study of the water quality characteristics and factors in the Zhulong river basin in the hilly region of North China[J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2016, **43**(2): 17-24.
- [32] 邱晓娟, 闫志为, 韦兰兰, 等. 桂林大气降水化学特征及其经树木枝叶淋滤后的变化[J]. 环境科学与管理, 2012, **37**(11): 68-71.
- Qiu X J, Yan Z W, Wei L L, *et al.* Study on chemical characteristics of atmospheric precipitation in GUT [J]. Environmental Science and Management, 2012, **37**(11): 68-71.
- [33] 张清华, 黎永珊, 于爽, 等. 桂林市大气降水的化学组成特征及来源分析[J]. 环境化学, 2020, **39**(1): 229-239.
- Zhang Q H, Li Y S, Yu S, *et al.* Characteristics and source analysis of chemical composition of atmospheric precipitation in Guilin city, Southwest China[J]. Environmental Chemistry, 2020, **39**(1): 229-239.
- [34] 张宏鑫, 吴亚, 罗炜宇, 等. 雷州半岛岭北地区地下水水文地球化学特征[J]. 环境科学, 2020, **41**(11): 4924-4935.
- Zhang H X, Wu Y, Luo W Y, *et al.* Hydrogeochemical investigations of groundwater in the Lingbei area, Leizhou Peninsula[J]. Environmental Science, 2020, **41**(11): 4924-4935.

CONTENTS

Contributors to Air Pollutant Emission Changes in Autumn and Winter in Beijing-Tianjin-Hebei and Surrounding Areas	TANG Qian, ZHENG Bo, XUE Wen-bo, <i>et al.</i> (1591)
Characteristics and Meteorological Factors of Complex Nonattainment Pollution of Atmospheric Photochemical Oxidant (O_x) and $PM_{2.5}$ in the Pearl River Delta Region, China	YAN Feng-hua, CHEN Wei-hua, CHANG Ming, <i>et al.</i> (1600)
Source Apportionment of Ozone Pollution in Guangzhou; Case Study with the Application of Lagrangian Photochemical Trajectory Model	PEI Cheng-lei, MU Jiang-shan, ZHANG Ying-nan, <i>et al.</i> (1615)
Chemical Composition and Source Analysis of $PM_{2.5}$ in Yuncheng, Shanxi Province in Autumn and Winter	ZHAO Qing, LI Xing-ru, WANG Guo-xuan, <i>et al.</i> (1626)
Temporal Trend of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Atmosphere Within 24 Hours After Snowfall	FAN Hui-ze, ZHU Fu-jie, HU Peng-tuan, <i>et al.</i> (1636)
Determination Method and Characteristics of Particle Size Multiplier of $PM_{2.5}$ in Road Dust	LI Dong, CHEN Jian-hua, ZHANG Yue-fan, <i>et al.</i> (1642)
Source Profiles and Impact of VOCs Based on Production Processes in Foundry Industries	GAO Shuang, LI Shi-bei, BO Xin, <i>et al.</i> (1649)
Emission Characteristics and Toxicity Effects of Halogenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Coal-Fired and Waste Incineration Power Plants	NI Xiu-feng, WANG Ru-wei, CAI Fei-xuan, <i>et al.</i> (1660)
Concentration and Particle Size Distribution Characteristics of Microbial Aerosol and Bacterial Community Structure During Spring in Lanzhou City, China	ZHAO Wei, LI Jie, XIE Hui-na, <i>et al.</i> (1668)
Optimization Method and Case Study of Air Pollution Emission Spatial Pattern	LI Min-hui, LIAO Cheng-hao, CHANG Shu-cheng, <i>et al.</i> (1679)
Influence of $PM_{2.5}$ Pollution on Health Burden and Economic Loss in China	LI Yong, LIAO Qin, ZHAO Xiu-ge, <i>et al.</i> (1688)
Identify the Nitrate Sources in Different Land Use Areas Based on Multiple Isotopes	JIN Zan-fang, HU Jing, WU Ai-jing, <i>et al.</i> (1696)
Hydrochemical Characteristic and Their Controlling Factors in the Yarkant River Basin of Xinjiang	ZHANG Jie, ZHOU Jin-long, ZENG Yan-yan, <i>et al.</i> (1706)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in the Water of Lijiang River Basin	HUANG Hong-wei, XIAO He, WANG Dun-qiu, <i>et al.</i> (1714)
Changes in Concentrations and Pollution Levels of Trace Elements of Floodplain Sediments of Poyang Lake Basin in Recent Twenty Years	LI Kuo, YANG Ke, PENG Min, <i>et al.</i> (1724)
Hydrochemical and Isotopic Characteristics in the Shallow Groundwater of the Fenhe River Basin and Indicative Significance	LIU Xin, XIANG Wei, SI Bing-cheng (1739)
Major Ionic Characteristics and Factors of Karst Groundwater at Huixian Karst Wetland, China	LI Jun, ZOU Sheng-zhang, ZHAO Yi, <i>et al.</i> (1750)
Hydrochemistry Characteristics and Estimation of the Dissolved Inorganic Carbon Flux in the Caohai Lake Wetland Catchment of Guizhou Province	CAO Xing-xing, WU Pan, YANG Shi-di, <i>et al.</i> (1761)
Concentration Levels and Potential Ecological Risks of Current Use Pesticides in the Surface Seawater of Typical Liaoning Sea Areas	DU Jing, HU Chao-kui, XIE Hua-jun, <i>et al.</i> (1772)
Levels, Characteristics, and Potential Source of Micro(meso)plastic Pollution of Soil in Liaohe River Basin	HAN Li-hua, XU Li, LI Qiao-ling, <i>et al.</i> (1781)
PAHs Pollution Characteristics and Source Analysis of Typical Lake and Reservoir Sediments in Jin-Ji-Liao Area	WU Peng, LU Yi-ren, LI Hui, <i>et al.</i> (1791)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Organophosphate Esters in Rivers and Water Body Around Taihu Lake	ZHANG Wen-ping, ZHANG Zhen-fei, GUO Chang-sheng, <i>et al.</i> (1801)
Spatiotemporal Distributions and Ecological Risk Assessments of Typical Antibiotics in Surface Water of Taihu Lake	DING Jian-nan, LIU Shu-jiao, ZOU Jie-ming, <i>et al.</i> (1811)
Characteristics of Volatile Organic Compounds Pollution and Risk Assessment of Nansi Lake in Huaihe River Basin	CHENG Yun-xuan, GAO Qiu-sheng, LI Jie, <i>et al.</i> (1820)
Distribution, Source, and Ecological Risk Evaluation of the PAHs and PCBs in the Sediments from Sanya River	ZHAN Yong, WEI Ting-ting, YE Hui-bin, <i>et al.</i> (1830)
Spatiotemporal Change and Source Apportionment of Non-point Source Nitrogen and Phosphorus Pollution Loads in the Three Gorges Reservoir Area	LI Ming-long, JIA Meng-dan, SUN Tian-cheng, <i>et al.</i> (1839)
Effect of the Combined Use of Denitrifying Bacteria, Calcium Nitrate, and Zirconium-Modified Zeolite on the Mobilization of Nitrogen and Phosphorus in Sediments and Evaluation of Its Nitrate-Nitrogen Releasing Risk	XIN Hui-min, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui (1847)
Combined Remediation of Eutrophic Water by Phoslock® and Aerobic Denitrifying Bacteria	LI Bing-tang, ZHOU Zhi-qin, Ravi Naidu, <i>et al.</i> (1861)
Biodegradation of Algae-derived Organic Matter (I-DOM) from Lake Taihu	ZHANG Qiao-ying, SUN Wei, DU Ying-xun, <i>et al.</i> (1870)
Structure Characteristics and Driving Variables of Epilithic Algae Community in Lhasa River Basin of Qinghai-Tibet Plateau	WEI Jun-wei, LI Hong-ran, WANG Xing-zhong, <i>et al.</i> (1879)
Spectral Characteristics and Sources of Dissolved Organic Matter from Landscape River During Flood Season in Suzhou Based on EEMs and UV-vis	HE Jie, ZHU Xue-hui, WEI Bin, <i>et al.</i> (1889)
Adsorption and Desorption Behaviors of Antibiotics on TWP and PVC Particles Before and After Aging	FAN Xiu-lei, ZOU Ye-feng, LIU Jia-qiang, <i>et al.</i> (1901)
Synthesis of Magnetic Iron Modifying Biochar for Ammonia Nitrogen Removal from Water	WANG Fang-jun, SANG Qian-qian, DENG Ying, <i>et al.</i> (1913)
Seasonal Effects of Influent Ammonia Oxidizing Bacteria of Municipal Wastewater Treatment Plants on Activated Sludge System	YU Li-fang, WANG Yu, HUA Si-si, <i>et al.</i> (1923)
Analysis of Performance and Microbial Diversity of ANAMMOX Sludge Based on Particle Size Differentiation	WANG Xiao-tong, YANG Hong (1930)
Effects of Chlorine Dioxide Disinfection on the Profile of the Super Antibiotic Resistance Genes in a Wastewater Treatment Plant	CHENG Chun-yan, LI Hai-bei, LIANG Yong-bing, <i>et al.</i> (1939)
Effects of PES and 2,4-DCP on the Extracellular Polymeric Substances and Microbial Community of Anaerobic Granular Sludge	LIN Xu-meng, SU Cheng-yuan, WU Shu-min, <i>et al.</i> (1946)
Characteristics of Sludge and Associated Risk Assessment of Urban Sewage Treatment Plants	LI Juan, LI Jin-xiang, YANG Yan-yan (1956)
Effects of Climate Warming on the Key Process and Index of Black Soil Carbon and Nitrogen Cycle During Freezing Period	WANG Zi-long, LIU Chuan-xing, JIANG Qiu-xiang, <i>et al.</i> (1967)
Effects of Combined Application of Biogas Slurry and Straw on the Migration and Fractions of Soil Heavy Metals in Rice-wheat Rotation System in Coastal Reclamation Areas	WANG Wei, ZHOU Jun-nan, TANG Yi-fan, <i>et al.</i> (1979)
Geochemical Survey Method of Land Quality in Land Parcel Scale City: A Case Study of the Initial Area of the Xiong'an New District	ZHOU Ya-long, GUO Zhi-juan, LIU Fei, <i>et al.</i> (1989)
Potential Ecological Risk Assessment and Source Analysis of Heavy Metals in Soil-crop System in Xiong'an New District	ZHOU Ya-long, YANG Zhi-bin, WANG Qiao-lin, <i>et al.</i> (2003)
Cadmium Accumulation Characteristics and Impacting Factors of Different Rice Varieties Under Paddy Soils with High Geological Backgrounds	DAI Zi-wen, FANG Cheng, SUN Bin, <i>et al.</i> (2016)
Effects of Different Exogenous Selenium Species Application on Growth and Cadmium Uptake of Pak Choi in Cadmium Contaminated Soil	LIU Yang, QI Ming-xing, WANG Min, <i>et al.</i> (2024)
Influencing Factors of Cadmium Bioaccumulation Factor in Crops	CHEN Jie, WANG Juan, WANG Yi-wen, <i>et al.</i> (2031)
Effects of Different Exogenous Plant Hormones on the Antioxidant System and Cd Absorption and Accumulation of Rice Seedlings Under Cd Stress	ZHANG Sheng-nan, HUANG Yi-zong, LI Yan, <i>et al.</i> (2040)
Effects of Different Organic Materials on Absorption and Translocation of Arsenic and Cadmium in Rice	LI Kai-ye, ZHAO Ting-ting, CHEN Jia, <i>et al.</i> (2047)
Soil Fungal Community Structure and Functional Diversity in a Copper Tailing Dam and Its Surrounding Areas	CHEN Jian-wen, ZHANG Hong, LI Jun-jian, <i>et al.</i> (2056)
Potential of Arbuscular Mycorrhizal Fungi, Biochar, and Combined Amendment on Sandy Soil Improvement Driven by Microbial Community	ZHANG Zhe-chao, YANG Jiu-yang, HAO Bai-hui, <i>et al.</i> (2066)
Animal Manure Fertilization Promotes Antibiotic Resistance Gene Dissemination Among Manure, Soil, and Vegetables	ZHANG Hong-na, DONG Meng-jie, ZHOU Yu-fa, <i>et al.</i> (2080)
Establishment and Application of Performance Evaluation and Obstacle Diagnosis Model for Regional Water Ecological Civilization Construction	WAN Bing-tong, BAO Xue-ying, ZHAO Jian-chang, <i>et al.</i> (2089)