

方知库  
Eco-Environmental  
Knowledge Web

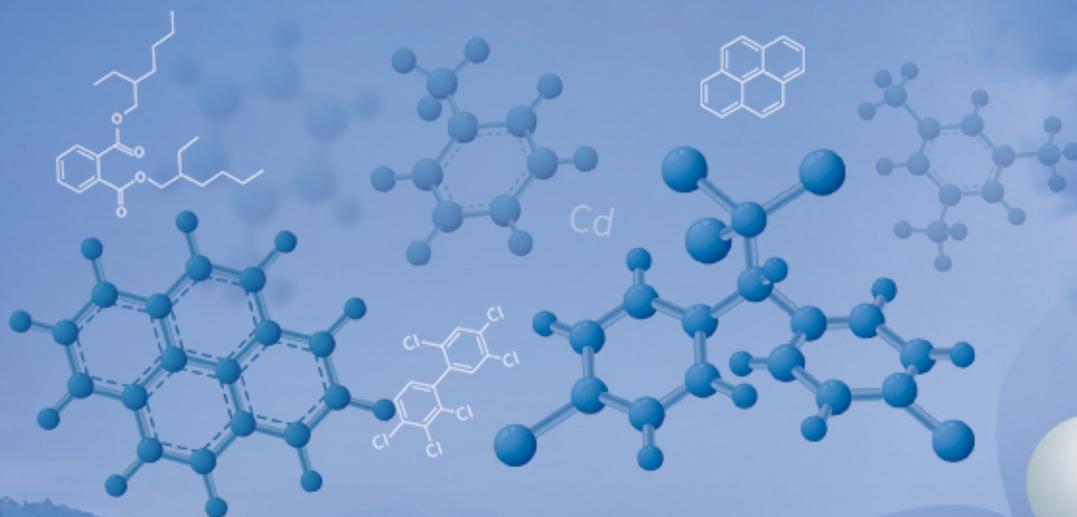
# 环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV  
HUANJING KEXUE

## 升金湖水体优先污染物筛选与风险评价

龚雄虎, 丁琪琪, 金苗, 薛滨, 张路, 姚书春, 王兆德, 卢少勇, 赵中华



PAHs

VOCs

HMs

PCBs

PAEs

OCPs

ANTs

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年10月

第42卷 第10期

Vol.42 No.10

目次

PM<sub>2.5</sub> 化学组分连续观测在污染事件源解析中的应用 ..... 蔡凡涛, 尚玥, 戴维, 谢鸣捷 (4575)

汾渭平原 PM<sub>2.5</sub> 空间分布的地形效应 ..... 黄小刚, 赵景波, 孙从建, 汤慧玲, 梁旭琦 (4582)

华中地区冬季灰霾天气下 PM<sub>2.5</sub> 中重金属污染特征及健康风险评价: 以湖北黄冈为例 .....  
..... 李星谕, 毛瑶, 陈展乐, 刘威杰, 程铖, 石明明, 许安, 苏业旺, 胡天鹏, 祁士华, 邢新丽 (4593)

华北区域大气中羰基化合物体积分数水平及化学反应活性 ..... 黄禹, 陈曦, 王迎红, 刘子锐, 唐贵谦, 李杏茹 (4602)

成都市春季 O<sub>3</sub> 污染特征及关键前体物识别 ..... 韩丽, 陈军辉, 姜涛, 徐晨曦, 李英杰, 王成辉, 王波, 钱骏, 刘政 (4611)

基于边界观测的长三角某工业区 O<sub>3</sub> 来源特征 ..... 黄晴, 黄银芝, 张珊, 金丹, 高松, 修光利 (4621)

廊坊开发区 8~9 月 O<sub>3</sub> 污染过程 VOCs 污染特征及来源分析 ..... 张敬巧, 王宏亮, 方小云, 刘锐泽, 丁文文, 凌德印, 王淑兰 (4632)

广东省家具行业基于涂料类型的 VOCs 排放特征及其环境影响 .....  
..... 曾春玲, 邵霞, 刘锐源, 姚懿娟, 李银松, 侯墨, 刘洋, 范丽雅, 叶代启 (4641)

厦门湾空气质量对新冠疫情管控的响应 ..... 徐超, 吴水平, 刘怡靖, 钟雪芬 (4650)

北京平原和延庆地区山谷风异同及对污染的影响 ..... 吴进, 李琛, 马志强, 孙兆彬, 韩婷婷, 邱雨露, 马小会, 李颖芳, 朱晓婉 (4660)

两湖盆地冬季区域大气颗粒物污染特征及独特的风场和下垫面影响 .....  
..... 朱燕, 赵天良, 白永清, 徐家平, 孙晓芸, 胡未央, 常嘉成, 杨婕, 朱从祯 (4669)

燃煤电厂颗粒物中硫酸根与硝酸根离子的转化规律 ..... 杨柳, 何晴, 盛重义 (4678)

长江流域主要干/支流化学特征及外源酸的影响 ..... 王琪, 于爽, 蒋萍萍, 孙平安 (4687)

土地利用对太湖入流河道营养盐的影响 ..... 连心桥, 朱广伟, 杨文斌, 康丽娟, 朱梦圆, 许海 (4698)

基于 eDNA 技术的渭河浮游动物多样性及关键种生态位特征 .....  
..... 梁东, 夏军, 宋进喜, 常剑波, 吴琼, 程丹东, 张怡暄, 孔飞鹤, 任源鑫 (4708)

三亚市水体中 PPCPs 的污染水平、分布特征及生态风险评价 ..... 任丙南, 耿静 (4717)

升金湖水体优先污染物筛选与风险评价 ..... 龚雄虎, 丁琪琪, 金苗, 薛滨, 张路, 姚书春, 王兆德, 卢少勇, 赵中华 (4727)

天目湖沙河水库水生态安全状况长期变化及影响因素 ..... 杨文斌, 段文秀, 崔扬, 朱广伟, 吴天浩, 许海, 朱梦圆 (4739)

华中地区供水水库抗生素抗性基因的季节变化及影响因素 ..... 张凯, 辛蕊, 李观家, 王倩, 王亚南, 许智恒, 崔向超, 魏巍 (4753)

快速城镇化进程中珠江三角洲硝酸型地下水赋存特征及驱动因素 ..... 吕晓立, 刘景涛, 韩占涛, 朱亮, 张玉玺 (4761)

盐城地区地表水化学空间特征及控制因素分析 ..... 王建, 张华兵, 许君利, 彭俊 (4772)

基于沉积物中总氮和总磷垂向分布与吸附解吸特征的白洋淀清淤深度 .....  
..... 周亚婷, 陈兴宏, 李立青, 张伟军, 张美一, 王东升, 王洪杰 (4781)

硼酸和磷酸对 PMS/Co<sup>2+</sup> 均相催化氧化有机物的影响因素与机制 ..... 万琪琪, 陈铸昊, 曹瑞华, 王静怡, 李刚 (4789)

磁性生物炭负载 α-MnO<sub>2</sub> 活化过一硫酸盐降解 2,2',4,4'-四溴联苯醚 ..... 李鑫, 尹华, 罗昊昱, 欧阳晓芳, 刘航, 祝铭韩 (4798)

紫外活化过硫酸钠灭活水中噬菌体 MS2 的特性及机制 ..... 张崇森, 杨昊明, 王真 (4807)

铈改性水葫芦生物炭对磷酸盐的吸附特性 ..... 王光泽, 曾薇, 李帅帅 (4815)

低温地下水净化工艺中氨氮去除性能及机制 ..... 李冬, 刘孟浩, 张瑞苗, 曾辉平, 张杰 (4826)

我国城市污泥中重金属的赋存形态与生态风险评价 ..... 耿源濛, 张传兵, 张勇, 黄豆豆, 闫姝骁, 孙腾飞, 程柳, 王静, 毛宇翔 (4834)

不同气候类型下污水厂活性污泥中微生物群落比较 ..... 杨思航, 秦泽生, 梁漫春 (4844)

部分亚硝化-厌氧氨氧化协同反硝化处理生活污水脱氮除碳 ..... 秦彦荣, 袁忠玲, 张明, 张民安, 刘安迪, 付雪, 马娟, 陈永志 (4853)

同步短程硝化-厌氧氨氧化-短程反硝化颗粒污泥培育过程及其性能 ..... 周峰, 刘勇弟, 厉巍 (4864)

多种微塑料提取方法在中国典型土壤中的应用 ..... 赵小丽, 刘子涵, 从辰宇, 韩剑桥 (4872)

柴达木盆地土壤重金属污染与来源分析 ..... 陈亮, 张西营, 唐启亮, 耿盛, 王二龙, 李姜瑶 (4880)

快速城市化区域不同用地类型土壤重金属含量分布特征及生态风险 ..... 李梦婷, 沈城, 吴健, 黄沈发, 李大雁, 王敏 (4889)

广西都安县典型水田晒地球化学特征及影响因素 ..... 刘飞, 杨柯, 徐仁廷, 唐世琪 (4897)

炭化苹果枝通过减少土壤 DTPA-Cd 降低苹果砷木镉积累和镉伤害 ..... 邓波, 荀咪, 张玮玮, 杨洪强 (4908)

海南省集约化种植园中谷物、蔬菜和水果中重金属累积程度及健康风险 .....  
..... 杨剑洲, 王振亮, 高健翁, 严慧, 胡树起, 唐世新, 龚晶晶 (4916)

环境中抗生素抗性基因丰度与抗生素和重金属含量的相关性分析: 基于 Web of Science 数据库检索 ..... 苗荪, 陈磊, 左剑恶 (4925)

银川市农田土壤中四环素类抗生素的污染特征及生态风险评估 ..... 张小红, 陶红, 王亚娟, 马志义, 周泽英 (4933)

施用不同来源粪肥对土壤中抗生素淋溶的影响 ..... 李斌绪, 朱昌雄, 宋婷婷, 马金莲, 张治国, 李红娜 (4942)

我国典型森林土壤微生物驱动的氮代谢途径特征解析 ..... 吕雪丽, 赵永鹏, 林清火, 彭显龙, 尹云锋, 蒋先军 (4951)

青藏高原高寒湿地春夏两季根际与非根际土壤反硝化速率及 nirS 型反硝化细菌群落特征分析 .....  
..... 李玉倩, 马俊伟, 高超, 霍守亮, 夏星辉 (4959)

松嫩平原芦苇湿地退化与修复过程中土壤细菌和甲烷代谢微生物的群落结构 .....  
..... 王秋颖, 王娜, 刘颖, 陈功, 何辉, 高婕, 庄绪亮, 庄国强 (4968)

不同轮作休耕下潮土细菌群落结构特征 ..... 南镇武, 刘柱, 代红翠, 张磊, 王娜, 徐杰, 刘开昌, 孟维伟, 王旭清 (4977)

稻田土壤光合细菌群落对镉污染的响应 ..... 罗路云, 金德才, 王殿东, 陈昂, 张德咏, 曾军, 匡炜, 张卓, 刘勇 (4988)

铁尾矿芦苇根际微生物和根内生菌群落分布及其限制性因子解析 ..... 曹曼曼, 王飞, 周北海, 陈辉伦, 袁蓉芳 (4998)

有机无机氮配施对不同程度盐渍土硝化和反硝化作用的影响 ..... 周慧, 史海滨, 张文聪, 王维刚, 苏永德, 闫妍 (5010)

水稻产量、稻田 CH<sub>4</sub> 和 N<sub>2</sub>O 排放对长期大气 CO<sub>2</sub> 浓度升高的响应 ..... 于海洋, 宋开付, 黄琼, 王天宇, 张广斌, 马静, 朱春梧, 徐华 (5021)

原料和热解温度对生物炭中可溶性有机质的影响 ..... 闫代红, 马亚培, 宋凯悦, 马红亮, 高人, 尹云锋 (5030)

中国 84 个主要城市大气热岛效应的时空变化特征及影响因子 ..... 李宇, 周德成, 闫章美 (5037)

室内建筑装饰装修材料气味物质及其释放研究进展 ..... 张万众, 张彭义 (5046)

《环境科学》征订启事 (4814) 《环境科学》征稿简则 (4871) 信息 (4907, 5009, 5029)

# 长江流域主要干/支流水化学特征及外源酸的影响

王琪<sup>1,2</sup>, 于爽<sup>2\*</sup>, 蒋萍萍<sup>1\*</sup>, 孙平安<sup>2</sup>

(1. 桂林理工大学环境科学与工程学院, 广西环境污染控制理论与技术重点实验室, 桂林 541004; 2. 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)

**摘要:** 为了探究人类活动对长江流域水化学特征的影响, 本文以流域内主要干/支流代表断面的采样点为研究对象, 分别于2016年丰水期和平水期采集地表水样各13组, 通过离子比值法、主成分分析法和化学离子平衡算法, 综合分析水化学特征, 并估算碳酸和外源酸参与碳酸盐岩的溶蚀比例。结果表明, 水化学类型主要为  $\text{HCO}_3\text{-Ca}$  型, 指示流域内水化学的主要影响因素为碳酸盐岩的溶解, 在碳酸盐岩风化过程中, 碳酸与碳酸盐岩的相对快速风化为主导反应。此外, 丰水期和平水期各采样点碳酸溶蚀比例均值分别为 60.33% 和 59.14%, 不同采样点的溶蚀比例差值较大, 指示外源酸对河流与岩石侵蚀风化过程的影响不容忽视, 且阳离子交换对水化学有一定影响, 但并不是主要的反应过程。与多年前水文监测初期的数据相比, 硫酸和硝酸对岩石风化作用加强, 人为因素对长江的水质影响增大。

**关键词:** 水化学; 主成分分析法; 离子比值; 阳离子交换; 长江流域

中图分类号: X143 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)10-4687-11 DOI: 10.13227/j.hjxx.202012040

## Water Chemical Characteristics and Influence of Exogenous Acids in the Yangtze River Basin

WANG Qi<sup>1,2</sup>, YU Shi<sup>2\*</sup>, JIANG Ping-ping<sup>1\*</sup>, SUN Ping-an<sup>2</sup>

(1. Guangxi Key Laboratory of Environmental Pollution Control Theory and Technology, College of Environmental Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China; 2. Key Laboratory of Karst Dynamics, Ministry of Natural Resources/Guangxi, Institute of Karst Geology, Chinese Academy of Geological Science, Guilin 541004, China)

**Abstract:** To explore the influence of human activities on the Yangtze River water chemistry, water samples were obtained from a representative section the main river stem/branch in wet and normal seasons in 2016. Ion ratio analysis, principal component analysis (PCA), and chemical ion balance calculations were performed, and carbonate rock dissolution rates were determined based on carbonate and exogenous acids. The result show that  $\text{HCO}_3\text{-Ca}$  is the dominant hydrochemistry type, indicating that the dissolution of carbonate rocks in the basin is the main process affecting hydrochemistry, and carbonate acid is significant in the weathering of carbonate rocks. In addition, the proportion of carbonate acid dissolution in the wet and normal seasons accounted for 60.33% and 59.14% of the total dissolution, respectively. The dissolution ratio among the different sampling points was notable, which indicates that the carbon sink effect of exogenous acid cannot be ignored. In addition, cation exchange some influence on hydrochemistry but was not the main reaction process. Compared with hydrological monitoring data for the last few years, the weathering of rocks by sulfuric and nitrate acids has strengthened, and the negative effects of anthropogenic pollution in the Yangtze River have increased.

**Key words:** hydrochemistry; principal component analysis (PCA); ionic ratios; cation exchange; Yangtze River basin

河流作为连接海陆两大生态系统的重要纽带, 是地球化学物质循环的重要运输载体。河流水化学信息一方面反映了地表岩石风化作用的过程及控制因素, 另一方面也有助于认识人为活动对河流生态环境的影响。水化学空间分布及水质评估与水文地质条件关系密切, 不同区域的气候和岩性对地表水的岩石侵蚀风化影响水化学特征<sup>[1]</sup>。河流的物质迁移和转化受岩石风化、大气降水和人为活动共同控制, 且人为因素输入地表水的水化学空间分布和岩石风化过程有明显的影 响<sup>[2]</sup>。

我国大江大河的水化学研究已有诸多研究成果, 长江与黄河<sup>[3]</sup>、珠江<sup>[4,5]</sup>和雅鲁如藏布江<sup>[6]</sup>, 均为国内水化学研究的重点。长江作为我国第一大河, 其水资源的水质状况与我国经济和国民生活发展息息相关, 随着水化学研究法的发展及主成分分析法的普及, 学者们对长江水系的水化学特征研究不断

丰富。由于易溶盐岩和人为活动的影响, 长江的河水溶质浓度沿径流方向有变化趋势<sup>[7]</sup>。王亚平等<sup>[8]</sup>对长江水系的离子进行分析, 表明干流的河水组成受方解石和白云石的溶解影响为主, 部分支流蒸发岩溶解输入离子的影响明显。长江上游支流研究中, 鲍丽然等<sup>[9]</sup>的研究对比前人的长江水质季节和空间分布特征, 探究了嘉陵江的水化学离子组成受工农业活动的影响程度; 罗进等<sup>[10]</sup>的研究利用 Gibbs 图、离子三线图和水化学比值关系, 探究赤水河的水化学控制机制及人为活动对岩石风化的影响。李传琼等<sup>[11]</sup>的研究利用数理统计及聚类分析的方法,

收稿日期: 2020-12-05; 修订日期: 2021-03-27

基金项目: 地质调查项目 (DD20190452); 国家自然科学基金项目 (41402324); 中国地质科学院岩溶地质研究所基本科研 费项目 (2016001, 2020004)

作者简介: 王琪 (1996 ~), 女, 硕士, 主要研究方向为水文地球化学, E-mail: 446135092@qq.com

\* 通信作者, E-mail: yushihydrogeo@163.com; jiangpp@glut.edu.cn

分析了长江中下游支流赣江的水化学离子浓度和时空分布特征. 水化学特征的研究是河流水质离子来源和演变趋势的重要手段, 半世纪以来的水文监测数据显示长江水体有明显的酸化趋势<sup>[12]</sup>, 张连凯等<sup>[13]</sup>的研究通过水化学平衡计算的方法估算了外源酸对离子组成的影响, 结果表明外源酸加速了地表水与岩石风化反应的过程, 增加了长江水体的岩石风化溶解的离子贡献量.

综合来看, 河流的离子组成由岩石风化溶解、大气降水和人为活动共同控制, 以岩石风化侵蚀作用为主<sup>[14]</sup>, 为了进一步探究长江水化学特征和人为活动的影响程度, 本文结合水化学数据资料, 通过数理统计和水化学平衡计算的方法, 研究长江上游至下游的丰水期和平水期的水化学差异, 从不同角度分析离子来源, 深入了解岩石风化过程及外源酸的参与程度, 丰富长江流域的水化学信息, 以为长江流域的资源可持续开发利用和水环境保护工作提供科学依据.

## 1 材料与方法

### 1.1 研究区概况

长江是世界第三大河(长度), 中国第一大河, 发源于青藏高原的唐古拉山脉, 自西向东贯穿中国东部、中部和西部的三大经济区, 流经 19 个省、市和自治区, 最后在长江三角洲的崇明岛向东注入东海. 长江以宜昌、湖口为节点, 宜昌以上为上游, 宜昌到湖口为中游, 湖口以下为下游. 长江上游主要为高原地区, 而长江中、下游主要为平原与丘陵. 研究区岩性分布如图 1 所示, 流域内自然条件分异明显, 地层发育齐全, 长江盆地覆盖了自前寒武纪至第四

纪的各类岩石, 广泛分布着碳酸盐岩, 尤其是作为长江流域主要沉积区的长江中下游, 包括云南省、湖南省西部及汉水的中上游地区. 长江上游地区的白云岩、灰岩、石英砂岩、花岗岩、泥质灰岩和生物灰岩分布较多, 主要水量补给来源是降水和冰川融水, 受季节影响明显. 长江下游及主要干流(赣江)花岗岩和花岗岩风化壳广泛分布, 主要含水层由碎屑岩和少量变质岩岩浆岩构成. 随着城市化发展, 人类活动对长江的影响也更明显, 尤其是在我国长江中、下游经济快速发展的重要城市, 工、农业发展产生的污染物和生活污水严重影响长江水质, 将硫酸和硝酸等外源酸带入岩石风化过程, 对水化学特征产生影响.

### 1.2 材料与方法

综合分析长江的岩石化学风化过程, 及人类活动影响大小, 考虑温度、大气蒸发和径流稀释作用等对其影响, 在丰水期(2016年6月)和平水期(2016年10月)进行两次取样. 对  $K^+$ 、 $Na^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Cl^-$ 、 $HCO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $NO_3^-$ 、 $SiO_2$ 、TDS、pH 和  $\delta^{13}C$  等指标进行了测试.

为避免采样过程中发生污染, 水样均用聚乙烯瓶采集, 采样前先用待采水样润洗采样瓶 3~5 次, 并确保样品瓶内无气泡. 现场测定采用法国 PONSEL 多参数水质分析仪, 测定水样 pH 值、水温和电导率, 其精度分别为 0.01pH 单位, 0.01℃, 1  $\mu S \cdot cm^{-1}$ ; 采用德国 Merck 公司生产的碱度计现场滴定  $HCO_3^-$  和  $Ca^{2+}$ , 精度分别为 0.1  $mmol \cdot L^{-1}$  和 1  $mg \cdot L^{-1}$ , 每个样品重复滴定 2~3 次, 平均误差 < 5%. 室内测试由国土资源部岩溶地质资源环境监督

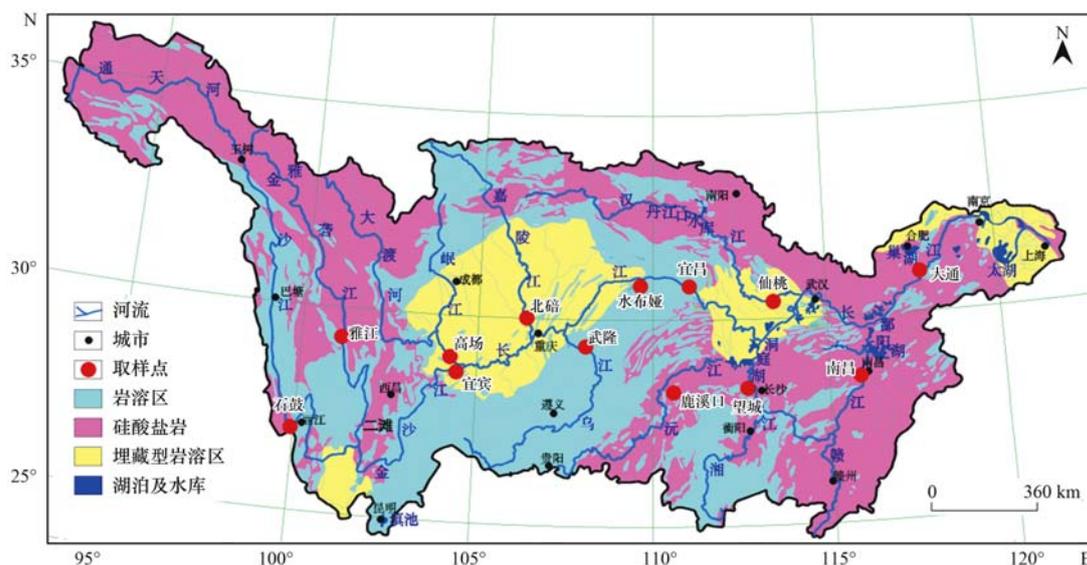


图 1 长江流域上下游代表断面采样点示意

Fig. 1 Representative section sampling points of the upper and lower reaches of the Yangtze River basin

检测中心承担,阳离子( $K^+$ 、 $Na^+$ 、 $Ca^{2+}$ 和 $Mg^{2+}$ )采用戴安 ICS1500 离子色谱仪分析,测试精度为  $0.01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;阴离子( $SO_4^{2-}$ 、 $NO_3^-$ 和 $Cl^-$ )采用万通 MIC 离子色谱仪分析,测试精度为  $0.01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,阴阳离子浓度误差  $< 5\%$ 。 $SiO_2$  采用硅钼黄分光光度法(DZ/T0064.62-1993)测定,测试精度为  $0.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。为防止微生物活动的影响,用于碳同位素测定的水样现场取样后,立即加入 2 滴  $HgCl_2$  溶液,同时用 parafilm 封口膜密封瓶口,使用同位素质谱(MAT253, Finnigan, Germany),以 V-PDB 标准给出,分析误差  $< 0.15\%$ ,样品测试在中国地质科学院岩溶地质研究所进行。

数据结果用 WPS Office 2020 统计分析, Origin 2018 制图。通过 SPSS 2018 的主成分分析 PCA(principal component analysis)工具,首先对水样指标进行因子相关性统计,数据相关性结果满足主成分分析要求,再采用 Vax-imax 最大正交旋转法,使具有较大因子负载的变量个数减到最低限度,筛选出了具有代表性的公因子,即可以通过代表总数据特征的综合因子合理地解释水化

学特征。

## 2 结果与分析

### 2.1 水化学分析

长江干流及主要支流的水化学参数统计见表 1 和表 2,长江流域水化学组成中,阳离子以  $Ca^{2+}$  和  $Mg^{2+}$  为主( $Ca^{2+} > Mg^{2+} > Na^+ > K^+$ ),占总阳离子的 74%~94%,均值为 80%,阴离子以  $HCO_3^-$  为主( $HCO_3^- > SO_4^{2-} > NO_3^- > Cl^-$ ),占总阴离子的 57%~91%,均值为 74%,水化学类型主要为  $HCO_3^-$ -Ca 或  $HCO_3^-$ -Ca·Mg 型。丰水期和平水期的 TDS 质量浓度均值分别为  $124.64 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $156.88 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,阳离子的当量浓度( $TZ^+ = 2Ca^{2+} + Na^+ + 2Mg^{2+} + K^+$ )均值分别为  $2.83 \text{ meq}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $3.16 \text{ meq}\cdot\text{L}^{-1}$ ,阴离子当量浓度( $TZ^- = HCO_3^- + SO_4^{2-} + NO_3^- + Cl^-$ )均值分别为  $2.77 \text{ meq}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $3.04 \text{ meq}\cdot\text{L}^{-1}$ 。TDS 均值  $140.76 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,远高于世界河流均值<sup>[1]</sup>,沿长江径流方向有先升高再降低的趋势,长江上游通天河和下游湘江、赣江 TDS 含量较低。

表 1 研究区代表断面采样点水化学特征/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

时期	干支流	采样点	pH	$K^+$	$Na^+$	$Ca^{2+}$	$Mg^{2+}$	$Cl^-$	$SO_4^{2-}$	$NO_3^-$	$HCO_3^-$	$F^-$	$SiO_2$	TDS	$TZ^+$	$TZ^-$
丰水期	长江干流 1	宜昌	7.98	2.27	10.92	46.49	10.25	11.24	41.31	2.67	148.27	0.21	6.95	176.20	3.71	3.65
	长江干流 2	大通	7.85	2.48	7.27	35.14	6.57	8.24	25.65	1.82	108.84	0.20	8.4	125.30	2.68	2.58
	金沙江	宜宾	7.93	1.82	2.8	48.58	6.13	3.25	33.8	14.23	126.19	0.15	14.98	123.40	3.11	3.09
	通天河	石鼓	8.03	0.79	1.56	15.84	2.06	0.59	2.16	1.54	55.21	0.06	7.14	35.11	1.05	0.99
	岷江	高场	7.79	2.24	7.56	44.55	8.58	7.17	41.72	1.82	124.61	0.22	7.11	146.10	3.33	3.14
	雅砻江	雅江	8.60	1.04	5.63	31.44	13.07	1.08	22.13	1.5	149.85	0.12	6.48	123.70	2.93	2.97
	嘉陵江	北碚	7.57	3.12	12.66	50.06	10.94	12.71	48.29	6.62	151.43	0.24	6.74	186.40	4.05	3.95
	乌江	武隆	7.82	1.8	3.25	50.1	8.68	3.66	30.7	9.48	153.00	0.13	6.22	151.30	3.42	3.40
	清江	水布垭	7.90	1.51	2.78	50.21	5.94	3.62	24.99	12.66	140.39	0.11	5.24	152.70	3.17	3.13
	沅江	鹿溪口	7.81	1.79	2.8	32.78	6.78	2.71	18.51	8.12	107.26	0.10	10.01	102.40	2.37	2.35
	汉江	仙桃	8.25	3.01	12.82	46.2	11.4	13.58	41.21	0.05	153.00	0.27	2.60	184.40	3.89	3.75
	湘江	望城	7.73	2.62	4.6	27.89	3.18	6.56	13.23	0.68	82.02	0.19	9.12	58.80	1.93	1.82
赣江	南昌	7.31	2.32	4.44	15.46	2.31	6.22	9.98	2.09	47.32	0.23	10.27	54.55	1.22	1.19	
平水期	长江干流 1	宜昌	7.71	2.39	11.75	39.72	8.79	12.31	33.69	0.05	129.00	0.20	7.16	55.30	3.29	3.16
	长江干流 2	大通	7.52	2.81	11.36	37.00	7.32	12.10	30.01	0.05	117.57	0.23	7.78	295.00	3.03	2.89
	金沙江	宜宾	8.74	1.22	3.32	46.49	7.69	3.19	33.28	9.89	127.37	0.09	6.96	165.95	3.14	3.03
	通天河	石鼓	8.82	0.94	2.14	17.66	3.38	1.43	4.28	2.25	68.58	0.04	7.71	147.65	1.28	1.29
	岷江	高场	8.78	1.74	7.32	37.19	8.98	5.86	26.40	4.04	127.37	0.16	6.41	146.75	2.97	2.87
	雅砻江	雅江	8.39	0.98	4.86	38.27	15.98	1.74	22.22	3.04	171.46	0.09	6.10	137.75	3.48	3.37
	嘉陵江	北碚	8.31	3.03	12.94	52.02	10.40	13.71	41.60	5.96	156.76	0.22	7.61	197.00	4.11	3.92
	乌江	武隆	8.65	2.61	7.49	62.60	11.80	5.92	61.09	11.39	163.29	0.21	4.10	213.85	4.51	4.30
	清江	水布垭	7.89	1.93	14.48	48.30	5.16	18.75	26.52	8.80	137.16	0.13	4.92	176.90	3.52	3.47
	沅江	鹿溪口	8.32	2.00	5.18	28.67	7.95	4.60	21.45	5.04	97.97	0.13	7.61	110.05	2.37	2.26
	汉江	仙桃	7.29	2.40	10.74	45.50	10.44	9.07	34.77	0.05	153.49	0.28	6.10	180.50	3.67	3.50
	湘江	望城	7.56	3.67	10.77	30.74	4.39	13.02	24.06	10.92	84.91	0.33	8.46	130.50	2.47	2.44
赣江	南昌	6.51	3.06	7.89	19.14	3.17	10.92	14.49	0.05	57.15	0.29	11.02	82.20	1.64	1.55	

长江流域 pH 值的变化范围为 6.51~8.82,均值为 7.96,上游至下游整体呈弱碱性,pH 从上游到下游变化不大,呈弱碱性,变异系数小,水样偏离平

均值程度较小,整体有减小的趋势(见图 2)。由于长江源头受岩石风化作用比较明显,风化时产生较多的碱性物质,因此上游的 pH 相对较高<sup>[15]</sup>,且上游

高原地区的冰雪融水离子含量低,对离子浓度有稀释作用<sup>[16]</sup>.从上游至下游,随人类工农业活动的发

展,尤其在中、下游城市经济发达区域,水样 pH 较小,酸性离子浓度略高.

表 2 基础水化学特征统计/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

时期	项目	pH	$\text{K}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{F}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{HCO}_3^-$	$\text{SiO}_2$	TDS
丰水期	均值	7.89	2.06	6.08	38.06	7.38	6.20	27.21	4.87	119.03	0.17	7.79	124.64
	中值	7.85	2.24	4.60	44.55	6.78	6.22	25.65	2.09	126.19	0.19	7.11	125.3
	最大值	8.60	3.12	12.82	50.21	13.07	13.58	48.29	14.23	153.00	0.27	14.98	186.4
	最小值	7.31	0.79	1.56	15.46	2.06	0.59	2.16	0.05	47.32	0.06	2.60	35.11
平水期	均值	8.04	2.21	8.48	38.72	8.11	8.66	28.76	4.73	122.47	0.19	7.07	156.87
	中值	8.31	2.39	7.89	38.27	7.95	9.07	26.52	4.04	127.37	0.20	7.16	147.65
	最大值	8.82	3.67	14.48	62.6	15.98	18.75	61.09	11.39	171.46	0.33	11.02	295.00
	最小值	6.51	0.94	2.14	17.66	3.17	1.43	4.28	0.05	57.15	0.04	4.1	55.30

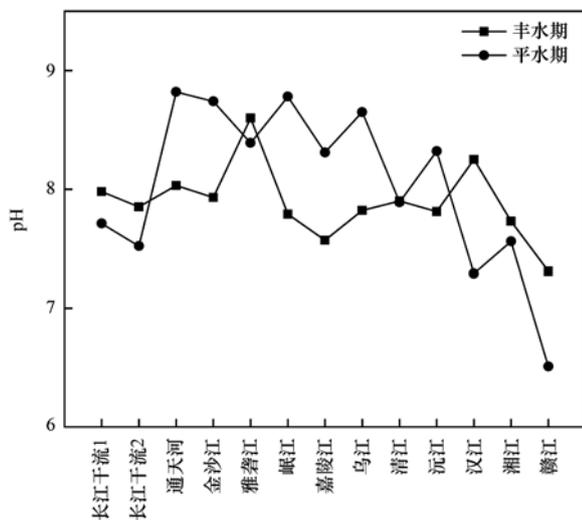


图 2 长江流域上下游采样点 pH 变化趋势

Fig. 2 The pH variations trend of sampling points in upper and lower reaches of Yangtze River basin

## 2.2 水岩反应

吉布斯图已被广泛地应用于识别水化学的控制机制,如大气降水、岩石风化和蒸发浓缩过程等(图 3).  $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$  和  $\text{Cl}^- / (\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$  的比率均小于 0.5, TDS 含量低,说明水化学特征主要受岩石风化作用影响<sup>[17]</sup>. 赣江在丰水期和平水期的

$\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$  和  $\text{Cl}^- / (\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$  相对于其它采样点显示较高水平,指示该地区蒸发作用较强,与当地气候特征有关,温度和湿度条件使  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{HCO}_3^-$  容易生成沉淀,水体  $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$  的质量浓度增大. 雅砻江位于长江上游,丰水期的 TDS 接近流域内最小值,但平水期 TDS 高达  $146.75 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 主要由于  $\text{HCO}_3^-$  质量浓度增大,指示碳酸盐岩风化强烈,该点(平水期)相对其它采样点略靠近蒸发-浓缩型,说明水样受多种反应控制. 嘉陵江 TDS 值和  $\text{SO}_4^{2-}$  质量浓度较高,河水中硫酸盐的来源为岩石(石膏)的风化溶解、硫化物的氧化、煤矿废水、大气降水(酸雨)和人为输入<sup>[18]</sup>,进一步说明了水化学控制机制的复杂性及与岩石风化的多样性.

自然地质环境中多种类岩石和酸参与水文循环,形成各区域水样离子组成差异,文献[19~21]通过同位素示踪、主成分分析法和离子比值等方法得出:大量的  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  来源于碳酸盐岩,  $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$  主要来自于硅酸盐岩(钾、钠长石)和蒸发岩(盐岩和钾岩),  $\text{Cl}^-$  自然来源通常为海水输入和蒸发岩溶解,工业废水和人与动物粪便排放也会带入大量盐分(氯化钠)<sup>[22]</sup>. 通过阳离子中  $\text{Ca}^{2+} /$

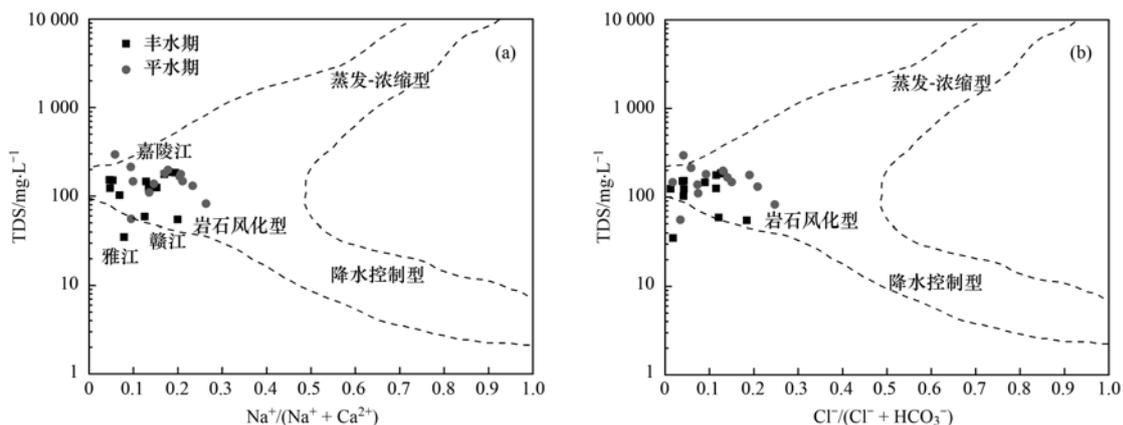


图 3 研究区采样点水样离子组成 Gibbs 图

Fig. 3 Gibbs diagram of water ions from sampling points in the study area

( $\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+}$ ) 与  $\text{Mg}^{2+}/(\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$  的关系,可以揭示流域中化学风化作用产生离子的来源,区分化学风化的岩石类型<sup>[23]</sup>.从图 4 可知,长江流域的水

样点主要落在碳酸盐岩和硅酸盐岩中间,流域内水化学组成受碳酸盐岩、硅酸盐岩和蒸发岩的溶解作用共同影响.

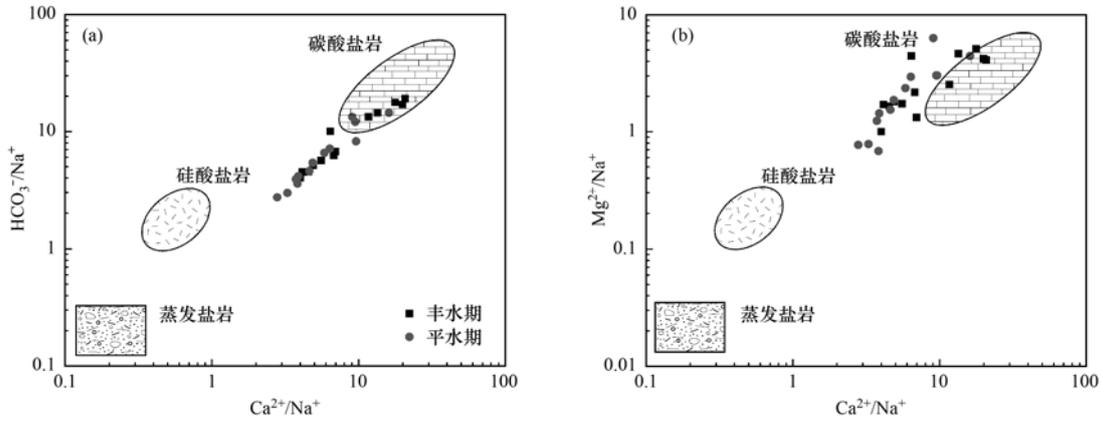
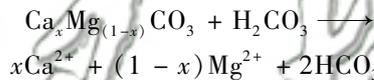


图 4  $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$  与  $\text{HCO}_3^-/\text{Na}^+$  和  $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$  的比值关系

Fig. 4  $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$  versus  $\text{HCO}_3^-/\text{Na}^+$  and  $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$  versus  $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$  ratios for the river water

2.2.1 碳酸盐岩风化

长江流域岩石组成以碳酸盐类岩石(石灰岩)为主,方解石为主要组分,夹杂白云石和碎屑矿物,碳酸溶解方程式如下:



碳酸溶解碳酸盐岩时( $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ )与  $\text{HCO}_3^-$  当量比值应为 1,但研究区丰水期和平水期的当量比值分别为 1.27 和 1.29,而 ( $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ )/( $\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$ )在丰水期和平水期的当量均值为 0.97(图 5),说明有硫酸和硝酸等外源酸参与溶解过程,使水体阴阳离子平衡<sup>[24]</sup>.

主要是硅酸盐岩(钾、钠长石)和蒸发岩(盐岩和钾岩),如以硅酸盐分布为主的雅砻江<sup>[25]</sup>;  $\text{Cl}^-$  自然来源通常为海水输入和蒸发岩溶解,工业废水和人与动物粪便排放也会带入大量盐分(氯化钠),流域受海水入侵造成的  $\text{Cl}^-$  可以忽略不计.中国河流河水的离子组成主要受碳酸盐岩风化作用和蒸发岩溶蚀作用的控制,受硅酸盐岩风化作用的影响较弱.长江中下游主要支流赣江蒸发盐岩溶蚀较明显,高于世界其它大河<sup>[26]</sup>, ( $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ ) 与  $\text{Cl}^-$  为 1:1 比值时说明水体受蒸发岩主导, ( $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ ) 与  $\text{Cl}^-$  的毫克当量比值整体偏离等比线(图 6),说明有外源酸带入的  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$  中和阳离子  $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$  水体.相对于 1990 年  $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$  含量之和( $5.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )<sup>[27]</sup>,部分河流的  $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$  含量有明显增长趋势,如长江中下游汉江和清江(具体数值见表 1),一方面指示外源酸加剧了岩石风化溶解,另一方面可能存在城

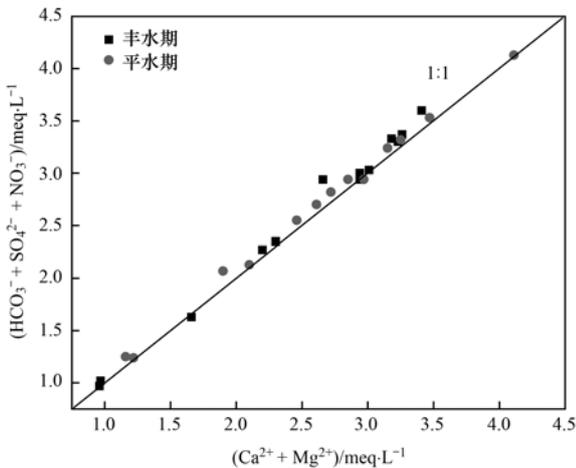


图 5 ( $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ ) 与 ( $\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$ ) 比值变化趋势

Fig. 5 Trends in  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$  versus  $\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$  ratios

2.2.2 蒸发岩风化

$\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  之间相关性较大,  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  相关性较大,存在相同离子来源,如  $\text{MgSO}_4$  类蒸发盐岩;  $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$  的岩石风化来源

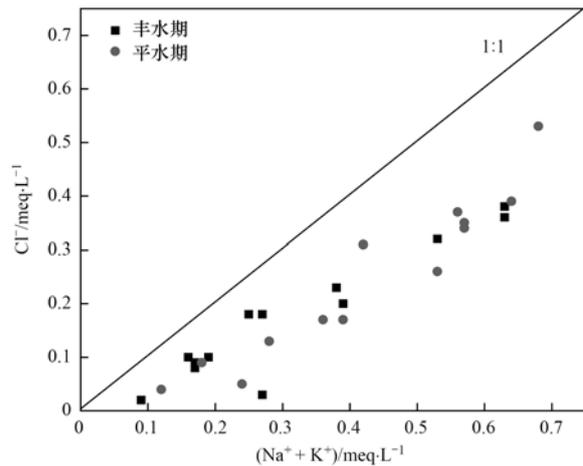


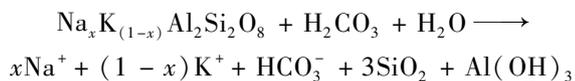
图 6 水样 ( $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ ) 与  $\text{Cl}^-$  比值

Fig. 6 Ratio of ( $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ ) versus  $\text{Cl}^-$  in the water samples

镇污水排放带入大量盐分的影响.

### 2.2.3 硅酸盐岩风化

SiO<sub>2</sub> 主要源于硅酸盐岩化学风化, 而 SiO<sub>2</sub> 与 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Ca<sup>2+</sup> 和 Mg<sup>2+</sup> 呈负相关(表 3), 说明硅酸盐岩与碳酸盐岩之间的溶蚀作用存在竞争关系, 硅酸盐岩的溶解对地表水离子组成有一定影响. 在地质背景主要是埋藏型岩溶区和硅酸盐岩区, 如长江上游的金沙江和下游的赣江, 河水 SiO<sub>2</sub> 质量浓度较高, 指示硅酸盐岩风化较强烈. 有关研究指出, 虽然长江下游的硅酸盐岩分布广泛的赣江流域的硅酸盐岩风化程度高于其他区域, 与本研究中赣江的 SiO<sub>2</sub> 质量浓度高于其它采样点的数据一致, 但流域仍以碳酸盐岩风化为主<sup>[26]</sup>. 硅酸盐岩侵蚀风化方程如下:



根据水化学反应方程, 硅酸盐岩溶解产生的 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 按可溶性硅浓度的一半计算, 对河水中 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的贡献率均值为 3.04% (丰水期) 和 4.22% (平水期); 硅酸盐岩风化产生的 Ca<sup>2+</sup> 和 Mg<sup>2+</sup> 按可溶性硅浓度的 1/5 计算, 对河水 Ca<sup>2+</sup> 和 Mg<sup>2+</sup> 的贡

献率均值为 3.20% (丰水期) 和 3.00% (平水期), 说明控制流域物质组成及化学循环的主要过程还是碳酸盐岩的快速风化<sup>[24]</sup>.

### 2.3 主成分分析

由于平水期径流量较小, 离子含量受稀释作用影响较小, 地表岩石侵蚀风化时间较长, 且主要补给来源是地下水, 而地下水与岩石和土壤的作用更充分, 有利于反映岩石类型对长江水系主要离子组成的影响<sup>[28]</sup>. 因此为了进一步探讨岩石类型对水质的影响, 对平水期的各取样点数据进行主成分分析, 目的是利用较少的因子描述多个离子指标. 初步得出各离子之间相关系数多数大于 0.3, 说明因子之间存在较高的信息重复性, 满足主成分分析要求, 再进一步降维提出 3 个公因子, 公因子累计贡献率达到 88.69%, 能够很好地反映流域水化学特征<sup>[29]</sup>.

各离子的相关性如表 3 所示, Mg<sup>2+</sup> 和 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的相关性 (0.87) 略高于 Ca<sup>2+</sup> 和 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的相关性 (0.86), 即离子来源主要是碳酸盐岩的风化, 而白云石 (CaCO<sub>3</sub> · MgCO<sub>3</sub>) 的溶解对长江流域中离子的贡献最大, 其次是方解石 (MgCO<sub>3</sub>) 的溶解<sup>[30]</sup>.

表 3 离子相关性矩阵

Table 3 Ionic correlation matrix for the normal season

	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SiO <sub>2</sub>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.00								
SiO <sub>2</sub>	-0.78	1.00							
K <sup>+</sup>	-0.16	0.36	1.00						
Na <sup>+</sup>	0.27	-0.10	0.67	1.00					
Ca <sup>2+</sup>	0.86	-0.76	0.10	0.39	1.00				
Mg <sup>2+</sup>	0.87	-0.57	-0.25	-0.05	0.59	1.00			
Cl <sup>-</sup>	0.01	0.08	0.68	0.95	0.22	-0.32	1.00		
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.71	-0.59	0.33	0.36	0.92	0.54	0.18	1.00	
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.19	-0.42	0.08	-0.02	0.48	0.01	0.05	0.42	1.00

具体来看, 如表 4 的主因子成分载荷结果可见, 第一因子的贡献率为 42.93%, 相关性大小依次为: Ca<sup>2+</sup> > HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> > SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > Mg<sup>2+</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 说明此时 Ca<sup>2+</sup> 和 Mg<sup>2+</sup> 含量相对较高, 指示方解石和白云石的溶解强烈. 硫酸和硝酸对离子贡献较明显, 与王亚平等<sup>[20]</sup> 调查 2010 年的枯水期数据对比, Mg<sup>2+</sup> 与 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 相关性变弱, 说明硫酸对碳酸盐岩风化的影响减弱, 一定程度上说明我国有关的环境治理措施起效. 第二因子贡献率为 30.74%, 与 Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup> 和 Cl<sup>-</sup> 相关性大, 这些相似来源的离子除了源于蒸发岩溶解和降水输入, 也与人为活动影响产生的污染水有关. 第三因子的贡献率为 15.02%, 与 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Mg<sup>2+</sup> 和 Na<sup>+</sup> 的相关性大, 离子来源与碳酸盐岩和硅酸盐岩有关. 各离子的具体载荷值见表 5.

表 4 初始因子载荷矩阵

Table 4 Component loading of major ions during the wet season

项目	主成分		
	1	2	3
Ca <sup>2+</sup>	0.97	0.08	-0.09
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.93	-0.19	0.28
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.89	0.17	-0.10
SiO <sub>2</sub>	-0.82	0.31	0.11
Mg <sup>2+</sup>	0.72	-0.44	0.41
Cl <sup>-</sup>	0.16	0.94	0.07
K <sup>+</sup>	0.05	0.88	-0.04
Na <sup>+</sup>	0.37	0.863	0.25
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.44	0.022	-0.87
贡献率/%	42.93	30.74	15.02
累计贡献率/%	42.93	73.67	88.69
特征值	4.15(λ <sub>1</sub> )	2.74(λ <sub>2</sub> )	1.10(λ <sub>3</sub> )

表 5 主成分载荷

项目	主成分		
	1	2	3
Ca <sup>2+</sup>	0.48	0.05	-0.09
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.46	-0.11	0.26
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.44	0.10	-0.10
SiO <sub>2</sub>	-0.40	0.18	0.11
Mg <sup>2+</sup>	0.35	-0.26	0.39
Cl <sup>-</sup>	0.08	0.56	0.06
K <sup>+</sup>	0.02	0.53	-0.04
Na <sup>+</sup>	0.18	0.52	0.24
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.21	0.01	-0.83

根据分析结果得到各采样点的主成分综合评价函数如下<sup>[31]</sup>:

$$F_1 = 0.48X_1 + 0.46X_2 + 0.44X_3 - 0.40X_4 + 0.35X_5 + 0.08X_6 + 0.02X_7 + 0.18X_8 + 0.21X_9 \quad (1)$$

$$F_2 = 0.05X_1 - 0.11X_2 + 0.10X_3 + 0.18X_4 - 0.26X_5 +$$

$$0.56X_6 + 0.53X_7 + 0.52X_8 + 0.01X_9 \quad (2)$$

$$F_3 = -0.09X_1 + 0.26X_2 - 0.10X_3 + 0.11X_4 + 0.39X_5 + 0.06X_6 - 0.04X_7 + 0.24X_8 - 0.83X_9 \quad (3)$$

并将计算结果分别列入表 6 中。

长江水系的水化学特征综合分析结果中(表 6),嘉陵江、汉江和长江干流 1(宜昌)的  $F_1$ 、 $F_2$  和  $F_3$  得分高于其他点,指示碳酸盐岩溶解强烈,同时外源酸侵蚀风化输入的  $SO_4^{2-}$  和  $NO_3^-$  含量较高,指示受人为活动影响强烈<sup>[32]</sup>。第一主成分  $F_1$  在嘉陵江的得分远高于其他点,该点的  $F_2$  也排序为第 1 位。第二主成分  $F_2$  在乌江得分较低,而  $F_1$  排序较前与当地靠近碳酸盐岩分布为主的乌江流域有关,而离子组成相关性与  $K^+$ 、 $Na^+$  和  $Cl^-$  较小。第三主成分  $F_3$  在雅砻江处得分为第 2 位,但  $F_2$  得分靠后,雅砻江位于长江上游,受人为活动影响不大,而硅酸盐岩风化产生较多的  $Na^+$  和  $Mg^{2+}$ 。

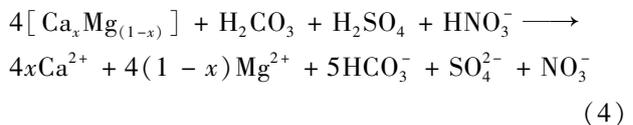
表 6 平水期水期各采样点水质综合评价结果

干支流	采样点	第一主成分	$F_1$ 排名	第二主成分	$F_2$ 排名	第三主成分	$F_3$ 排名
长江干流 1	宜昌	2.08	3	0.19	3	0.77	3
长江干流 2	大通	1.47	9	0.15	5	0.55	7
通天河	石鼓	0.61	12	-0.03	9	0.24	12
金沙江	宜宾	1.75	8	-0.02	8	0.37	11
雅砻江	雅江	1.80	7	-0.18	13	0.82	2
岷江	高场	1.81	6	0.11	7	0.61	5
嘉陵江	北碚	2.22	1	0.26	1	0.74	4
乌江	武隆	2.03	4	-0.11	12	0.58	6
清江	水布垭	1.89	5	-0.08	11	0.44	8
沅江	鹿溪口	1.37	10	-0.05	10	0.42	9
汉江	仙桃	2.16	2	0.24	2	0.86	1
湘江	望城	1.05	11	0.13	6	0.39	10
赣江	南昌	0.61	12	0.18	4	0.24	12

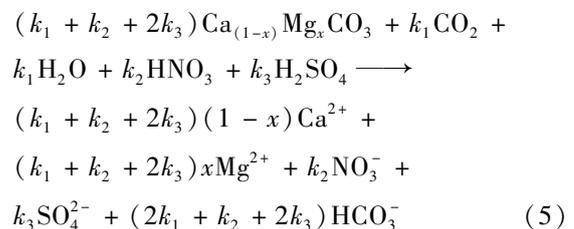
### 3 水化学组成的其它影响因素

#### 3.1 硫酸和硝酸的溶蚀

人类的活动产生的工农业废水对河流地表水的水质产生较大影响<sup>[31]</sup>,河流的水化学反应过程逐渐形成新的平衡状态,导致离子组成发生变化。人为污染产生的主要特征离子有  $SO_4^{2-}$ 、 $NO_3^-$  和  $Cl^-$ ,其中  $SO_4^{2-}$  主要源于硫化物的氧化以及煤等化石燃料的燃烧, $NO_3^-$  和  $Cl^-$  主要来自农业活动中氮肥和氯化钾肥的使用,以及动物粪便和人类生活污水<sup>[33]</sup>。此外,电子和化工工业的污染排放也会增加  $NO_3^-$  和  $SO_4^{2-}$  含量。所以  $SO_4^{2-}$ 、 $NO_3^-$ 、 $Cl^-$  和  $K^+$  等离子除了源于自然岩石风化,与人类活动的结果密切相关。人为输入的影响中,尤其应该考虑外源酸对碳酸盐岩风化侵蚀影响,赵海娟等<sup>[34]</sup>提出碳酸、硫酸和硝酸共同溶蚀碳酸盐岩的化学反应过程为:



根据张兴波等<sup>[35]</sup>提出的离子比例算法,通过化学离子平衡关系,对长江流域的碳酸、硫酸和硝酸溶蚀碳酸盐岩的离子贡献量进行估计。假设  $k_1$  ( $mol \cdot L^{-1}$ ) 碳酸、 $k_2$  ( $mol \cdot L^{-1}$ ) 硝酸和  $k_3$  ( $mol \cdot L^{-1}$ ) 硫酸参与了碳酸盐岩的水岩作用,那么将方程式(4)可改写成方程式(5):



长江流域地表水的  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  和  $HCO_3^-$  的量

浓度:

$$[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]_{\text{carb}} = k_1 + k_2 + 2k_3 \quad (6)$$

$$[\text{HCO}_3^-]_{\text{carb}} = 2k_1 + k_2 + 2k_3 \quad (7)$$

$$[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]_{\text{carb}} = [\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]_{\text{river}} - [\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]_{\text{sili}} - [\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]_{\text{rain}} \quad (8)$$

$$[\text{HCO}_3^-]_{\text{carb}} = [\text{HCO}_3^-]_{\text{river}} - [\text{HCO}_3^-]_{\text{sili}} - [\text{HCO}_3^-]_{\text{rain}} \quad (9)$$

由吉布斯图也可以看出(图3),蒸发岩溶解对长江流域的离子影响不大,大气降水对河流  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{HCO}_3^-$  的贡献量,可以通过  $\text{Cl}^-$  海盐校正求得,用氯离子参考值  $(\text{Cl}^-)_{\text{ref}}$  反映海盐沉降对径流  $\text{Cl}^-$  的最大输送量,计算公式如下<sup>[36]</sup>:

$$(\text{Cl}^-)_{\text{ref}} = [P/E] \cdot (\text{Cl}^-)_{\text{rain}} \quad (10)$$

式中,  $(\text{Cl}^-)_{\text{rain}}$  为大气降水中  $\text{Cl}^-$  的浓度 ( $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $P$  为流域年均降水量 (mm),  $E$  为河流年均径流深度 (mm). 若水样的  $\text{Cl}^-$  浓度小于  $(\text{Cl}^-)_{\text{ref}}$ , 则说明流域的  $\text{Cl}^-$  全部来自大气降水, 大于  $(\text{Cl}^-)_{\text{ref}}$  则表示还有人类活动等氯离子来源<sup>[37]</sup>.

王政祥等<sup>[38,39]</sup> 相关研究指出,长江流域大气降水量和径流量为 1 205.3 mm 和 661.7 mm, 大气降水中  $\text{Cl}^-$  浓度约为  $36.44 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 计算得到  $(\text{Cl}^-)_{\text{ref}}$  的值为  $66.38 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . 参照标准海水中其他离子的浓度比值进行海盐校正, 其中  $\text{Cl}^-/\text{Na}^+ = 1.15$ ,  $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+ = 0.02$ ,  $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+ = 0.11$ ,  $\text{HCO}_3^-/\text{Na}^+ = 0.004$ . 计算得出  $[\text{HCO}_3^-]_{\text{rain}}: 9\ 110 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]_{\text{rain}}: 1\ 822 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

综上所述,  $k_1 = [\text{HCO}_3^-]_{\text{carb}} - [\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]_{\text{carb}}$ , 但是不能够分别计算出  $k_2$  和  $k_3$  的值. 可以根据各采样点实测的  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  浓度, 计算出碳酸溶蚀碳酸盐岩的  $k_1$ , 利用  $k_1$  值计算出各采样点碳酸溶蚀碳酸盐岩的比例:  $k_1/(k_1 + k_2 + 2k_3)$ , 硝酸和硫酸溶蚀碳酸盐岩的比例:  $(k_2 + 2k_3)/(k_1 + k_2 + 2k_3)$ .

碳酸溶蚀碳酸盐岩的比例计算结果如图 7 所示: 丰水期介于 40.71% ~ 96.3% 之间, 均值为 60.33%, 平水期介于 30.86% ~ 99.06%, 均值为 59.14%. 水化学离子组成主要受碳酸与碳酸盐岩溶解控制, 人为活动产生的外源酸影响水化学过程, 加速碳酸盐矿物的溶解, 导致地表水中  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  含量增大.  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  是碳酸盐岩的主要组成, 与酸性离子  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$  均存在相关性(见表 3), 说明硫酸和硝酸对岩石风化影响明显. 硫酸酸性较强, 容易影响岩石化学风化过程,  $\text{SO}_4^{2-}$  的主要来源包括硫矿物溶解、大气酸沉降和

工业废水<sup>[40]</sup>, 平水期  $\text{SO}_4^{2-}$  与  $\text{Ca}^{2+}$  相关性增加, 碳酸盐岩受硫酸影响增强.  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{Ca}^{2+}$  与  $\text{NO}_3^-$  相关性低于  $\text{Ca}^{2+}$  与  $\text{HCO}_3^-$  的相关性, 说明硝酸对碳酸盐岩的溶蚀不是主要水岩活动, 与计算结果(图 7)中碳酸溶蚀碳酸盐岩的贡献率更高一致. 但个别点受外源酸影响的强烈程度不容忽视, 如平水期武隆的碳酸溶蚀比例明显减少(丰水期: 53.69%, 平水期: 29.00%), 外源酸溶蚀增强, 武隆属于岩溶地貌发育明显地区, 三水(雨水、地表水和地下水)转换迅速, 由于当地旅游产业发达, 大量人为活动产生的硫酸和硝酸会直接进入河流影响风化过程.

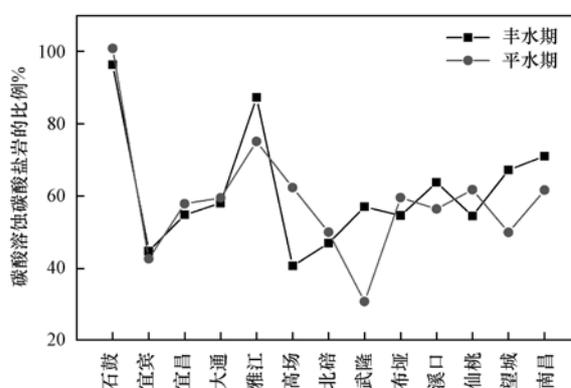
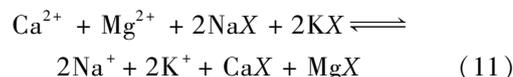


图 7 碳酸和外源酸溶蚀碳酸盐岩比例

Fig. 7. Proportion of carbonate and exogenous acid dissolved carbonate rocks

### 3.2 阳离子交换

除了岩石风化溶解的化学反应过程, 含水介质和水分还存在阳离子交替吸附, 一定程度影响了水化学特征. 若反应正向发生, 即含水介质中的  $\text{CaX} + \text{MgX}$  置换出  $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  与  $\text{K}^+$  的浓度增加, 表示发生正向阳离子交换反应. 反之为逆向反应,  $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$  置换出含水介质中的  $\text{CaX} + \text{MgX}$ , 表示发生逆向阳离子交换反应<sup>[41]</sup>.



Schoellar<sup>[41]</sup> 的研究使用  $\text{CAI}_1$  和  $\text{CAI}_2$  这 2 个指标(离子交换指数)来说明阳离子交换作用发生的可能性<sup>[41]</sup>, 其计算方法分别为:

$$\text{CAI}_1 = [\text{Cl}^- - (\text{Na}^+ + \text{K}^+)]/\text{Cl}^- \quad (12)$$

$$\text{CAI}_2 = \frac{\text{Cl}^- - (\text{Na}^+ + \text{K}^+)}{\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-} \quad (13)$$

离子交换指数为负时说明水中发生正向阳离子交换, 且  $\text{CAI}_1$  和  $\text{CAI}_2$  的绝对值越大表示离子交换程度大. 水样的  $\text{CAI}_1$  波动范围为  $-7.92 \sim -0.16$  左右,  $\text{CAI}_2$  波动范围是  $-0.09 \sim -0.01$ , 均为负值(图 8), 说明存在阳离子交换.

根据方程式(4), 碳酸盐岩由碳酸、硫酸和硝酸

的酸化溶蚀时, ( $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ ) 与 ( $\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$ ) 的摩尔分数应为 0.57, 但实际的平均摩尔分数为 0.54, 推测还有其他酸化反应, 比如氟化物. 阳离子交换使水中  $\text{Ca}^{2+}$  浓度变低, 有利于萤石等含氟矿物的溶解,  $\text{F}^-$  浓度随之增加<sup>[33]</sup>. 人类活动影响方面, 长江上游远离市区, 中下游  $\text{F}^-$  浓度略高受工业废水影响更大.  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{F}^-$  可与  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  反应生成沉淀物, 离子在水溶液存在相对竞争, 而  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  之间相关性较大, 指示流域整体仍受碳酸盐岩风化作用影响为主, 阳离子交换是主要反应的可能性不大.

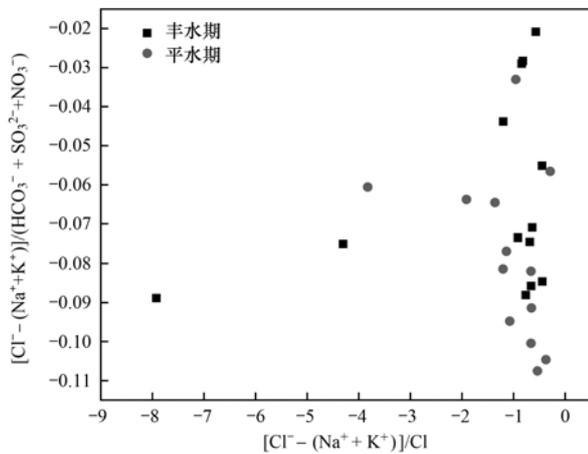


图8 研究区水样阳离子交换指数

Fig. 8 Cation exchange index in the study area

#### 4 结论

(1) 长江流域水体总体表现为中性偏弱碱性, 部分地方偏弱酸性; 水化学类型以  $\text{HCO}_3^-$ -Ca 为主,  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{HCO}_3^-$  为主要的阳离子和阴离子, 河水 TDS 值高于世界大江大河均值. 通过吉布斯图和离子比值关系, 进一步说明长江流域水化学以碳酸盐岩风化的控制为主, 受硅酸盐岩和蒸发岩溶解影响; 水岩反应过程中有多种酸参与, 外源酸对河水溶质的影响不容忽视.

(2) 主成分分析说明, 长江水系的离子来源主要是碳酸盐岩溶解, 长江干流、嘉陵江和汉江的  $F_1$  排序靠前, 受碳酸盐岩风化控制明显, 第一因子有关离子  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{NO}_3^-$  的贡献率累计为 42.93%;  $F_2$  也排序较前, 说明碳酸盐岩风化为主的同时, 受蒸发盐岩溶解和人为活动输入的盐分影响, 第二因子有关离子  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$  贡献率累计为 30.74%.

(3) 通过碳酸、硫酸和硝酸的溶蚀碳酸盐岩的贡献比例估算, 确定主要酸化来源为碳酸, 碳酸溶蚀碳酸盐岩的比例均值高达 59%; 岩石风化侵蚀过程

受多因素影响, 溶液中存在其他动态平衡的反应, 如阳离子交换, 但不是主要的影响因素.

#### 参考文献:

- [1] 寇永朝, 华琨, 李洲, 等. 泾河支流地表水地下水的水化学特征及其控制因素[J]. 环境科学, 2018, 39(7): 3142-3149.  
Kou Y C, Hua K, Li Z, et al. Major ionic features and their possible controls in the surface water and groundwater of the Jinghe River[J]. Environmental Science, 2018, 39(7): 3142-3149.
- [2] Lang Y C, Liu C Q, Zhao Z Q, et al. Geochemistry of surface and ground water in Guiyang, China; water/rock interaction and pollution in a karst hydrological system [J]. Applied Geochemistry, 2006, 21(6): 887-903.
- [3] 刘鑫, 向伟, 司炳成. 渭河和泾河流域浅层地下水水化学特征和控制因素[J]. 环境科学, 2021, 42(6): 2817-2825.  
Liu X, Xiang W, Si B C. Hydrochemistry and its controlling factors and water quality assessment of shallow groundwater in the Wei and Jing River catchments [J]. Environmental Science, 2021, 42(6): 2817-2825.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 刘久潭, 李颖智, 高宗军, 等. 雅鲁藏布江丰水期河水离子组成特征及其控制因素[J]. 冰川冻土, 2019, 41(3): 697-708.  
Liu J T, Li Y Z, Gao Z J, et al. Ionic composition characteristics and their controlling factors in the main stream of the Yarlung Zangbo River[J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 2019, 41(3): 697-708.
- [7] 张亚男, 甘义群, 李小倩, 等. 2013 年长江丰水期河水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.
- [8] 王亚平, 王岚, 许春雪, 等. 长江水系水文地球化学特征及主要离子的化学成因[J]. 地质通报, 2010, 29(2-3): 446-456.  
Wang Y P, Wang L, Xu C X, et al. Hydro-geochemistry and genesis of major ions in the Yangtze River, China[J]. Geological Bulletin of China, 2010, 29(2-3): 446-456.
- [9] 鲍丽然, 李晓东, 刘小龙. 嘉陵江河水主要离子化学组成的时间和空间变化特征[J]. 水利水电科技进展, 2010, 30(4): 35-40.  
Bao L R, Li X D, Liu X L. Space-time variation of chemical composition of major ions in Jialing River [J]. Advances in Science and Technology of Water Resources, 2010, 30(4): 35-40.

- [10] 罗进, 安艳玲, 吴起鑫, 等. 赤水河中下游冬季河水化学空间分布特征分析[J]. 地球与环境, 2014, **42**(3): 297-305.  
Luo J, An Y L, Wu Q X, *et al.* Spatial distribution of surface water chemical components in the middle and lower reaches of the Chishui river basin[J]. Earth and Environment, 2014, **42**(3): 297-305.
- [11] 李传琼, 王鹏, 李燕, 等. 赣江水系水化学时空特征及影响因素[J]. 环境化学, 2017, **36**(9): 1949-1957.  
Li C Q, Wang P, Li Y, *et al.* Temporal-spatial characteristics of water chemistry and influencing factors in the Ganjiang river[J]. Environmental Chemistry, 2017, **36**(9): 1949-1957.
- [12] 陈静生, 王飞越, 夏星辉. 长江水质地球化学[J]. 地学前缘, 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.
- [13] 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<sub>2</sub> 消耗[J]. 地质学报, 2016, **90**(8): 1933-1944.  
Zhang L K, Qin X Q, Liu P Y, *et al.* Chemical denudation rate and atmospheric CO<sub>2</sub> consumption by H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in the Yangtze River catchment[J]. Acta Geologica Sinica, 2016, **90**(8): 1933-1944.
- [14] Marchina C, Natali C, Fahnstock M F, *et al.* Strontium isotopic composition of the Po River dissolved load: insights into rock weathering in Northern Italy[J]. Applied Geochemistry, 2018, **97**: 187-196.
- [15] 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.
- [16] Li Z J, Ma J Z, Yu H C, *et al.* Geochemical evidence of ions' sources and influences of meteorological factors on hydrochemistry of glacier snow meltwater in the source region of the Yangtze River[J]. Environmental Earth Sciences, 2020, **79**(10): 235.
- [17] Gibbs R J. Mechanisms controlling world water chemistry[J]. Science, 1970, **170**(3962): 1088-1090.
- [18] 刘松韬, 张东, 李玉红, 等. 伊洛河流域河水来源及水化学组成控制因素[J]. 环境科学, 2020, **41**(3): 1184-1196.  
Liu S T, Zhang D, Li Y H, *et al.* Water Sources and factors controlling hydro-chemical compositions in the Yiluo River basin[J]. Environmental Science, 2020, **41**(3): 1184-1196.
- [19] 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]. Chinese Journal of Geochemistry, 2008, **37**(4): 404-414.
- [20] 王雅宁, 饶文波, 郑芳文, 等. 赣江河水主离子化学特征和径流效应以及控制机制[J]. 人民长江, 2020, **51**(4): 26-34, 48.  
Wang Y N, Rao W B, Zheng F W, *et al.* Major ion chemical characteristics, runoff effect and controlling mechanism of Ganjiang river[J]. Yangtze River, 2020, **51**(4): 26-34, 48.
- [21] 韩贵琳, 刘丛强. 贵州喀斯特地区河流的研究——碳酸盐岩溶解控制的水文地球化学特征[J]. 地球科学进展, 2005, **20**(4): 394-406.  
Han G L, Liu C Q. Hydrogeochemistry of rivers in Guizhou province, China: constraints on crustal weathering in karst terrain [J]. Advances in Earth Science, 2005, **20**(4): 394-406.
- [22] 张春来, 曹建华, 刘晓华, 等. 河水化学离子成因及影响因素的因子分析探讨[J]. 广西师范大学学报(自然科学版), 2013, **31**(2): 123-132.  
Zhang C L, Cao J H, Liu X H, *et al.* Origin and influencing factors of hydrochemical of river ion by factor analysis [J]. Journal of Guangxi Normal University(Natural Science Edition), 2013, **31**(2): 123-132.
- [23] 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.
- [24] 刘再华. 岩石风化碳汇研究的最新进展和展望[J]. 科学通报, 2012, **57**(2-3): 95-102.  
Liu Z H. New progress and prospects in the study of rock-weathering-related carbon sinks[J]. Chinese Science Bulletin, 2012, **57**(2-3): 95-102.
- [25] 禚映雪, 唐常源, 曹英杰, 等. 北江流域水化学时空变化及化学风化特征[J]. 环境科学研究, 2018, **31**(6): 1078-1087.  
Xuan Y X, Tang C Y, Cao Y J, *et al.* Spatial and temporal variation of hydro-chemistry and chemical weathering characteristics in the Beijiang river basin [J]. Research of Environmental Sciences, 2018, **31**(6): 1078-1087.
- [26] 王海峰, 王中良. 赣江河水主成分及锶同位素地球化学研究[J]. 地球与环境, 2009, **37**(4): 326-332.  
Wang H F, Wang Z L. Geochemical studies on the main ions and strontium isotopes in the Ganjiang River water[J]. Earth and Environment, 2009, **37**(4): 326-332.
- [27] 夏学齐, 杨忠芳, 王亚平, 等. 长江水系河水主要离子化学特征[J]. 地学前缘, 2008, **15**(5): 194-202.  
Xia X Q, Yang Z F, Wang Y P, *et al.* Major ion chemistry in the Yangtze River[J]. Earth Science Frontiers, 2008, **15**(5): 194-202.
- [28] 夏星辉, 张利田, 陈静生. 岩性和气候条件对长江水系河水主要离子化学的影响[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2000, **36**(2): 246-252.  
Xia X H, Zhang L T, Chen J S. The effect of lithology and climate on major ion chemistry of the Yangtze River system[J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis, 2000, **36**(2): 246-252.
- [29] Cundari T R, Sarbu C, Pop H F. Robust fuzzy principal component analysis (FPCA). a comparative study concerning interaction of carbon-hydrogen bonds with molybdenum-Oxo bonds [J]. Journal of Chemical Information and Computer Sciences, 2002, **42**(6): 1363-1369.
- [30] 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 W, 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.
- [31] 范可旭, 张晶. 长江流域地表水水质演变趋势分析[J]. 人民长江, 2008, **39**(17): 82-84.  
Fan K X, Zhang J. Analysis of evolution tendency of surface water quality in the Yangtze River Basin [J]. Yangtze River, 2008, **39**(17): 82-84.
- [32] Zhang J W, Liang X, Jin M G, *et al.* Identifying the groundwater flow systems in a condensed river-network interfluvium between the Han River and Yangtze River (China) using

- hydrogeochemical indicators [J]. *Hydrogeology Journal*, 2019, **27**(7): 2415-2430.
- [33] 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.
- [34] 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.
- [35] 张兴波, 蒋勇军, 邱述兰, 等. 农业活动对岩溶作用碳汇的影响: 以重庆青木关地下河流域为例[J]. *地球科学进展*, 2012, **27**(4): 466-476.  
Zhang X B, Jiang Y J, Qiu S L, *et al.* Agricultural activities and carbon cycling in karst areas in southwest China: dissolving carbonate rocks and CO<sub>2</sub> sink [J]. *Advances in Earth Science*, 2012, **27**(4): 466-476.
- [36] Grosbois C, Négrel, Fouillac C, *et al.* Dissolved load of the Loire River: chemical and isotopic characterization [J]. *Chemical Geology*, 2000, **170**(1-4): 179-201.
- [37] 李常锁, 武显仓, 孙斌, 等. 济南北部地热水水化学特征及其形成机理[J]. *地球科学*, 2018, **43**(S1): 313-325.  
Li C S, Wu X C, Sun B, *et al.* Hydrochemical characteristics and formation mechanism of geothermal water in northern Ji'nan [J]. *Earth Science*, **43**(S1): 313-325.
- [38] 王政祥, 张晶. 2016 年长江流域水资源量分布特征分析 [J]. *人民长江*, 2018, **49**(12): 49-54.  
Wang Z X, Zhang J. Analysis on distribution characteristics of water resources in the Yangtze River basin in 2016 [J]. *Yangtze River*, 2018, **49**(12): 49-54.
- [39] 张钰, 刘利, 赵海蓉, 等. 长江上游亚高山粗枝云杉人工林冠对降水过程中氯离子的截留作用[J]. *应用与环境生物学报*, 2018, **24**(4): 711-717.  
Zhang Y, Liu L, Zhao H R, *et al.* Canopy interception of atmospheric chloride ion during precipitation processes in the subalpine *Picea asperata* plantation in the upper reaches of the Yangtze River [J]. *Chinese Journal of Applied and Environmental Biology*, 2018, **24**(4): 711-717.
- [40] 李军, 刘丛强, 李龙波, 等. 硫酸侵蚀碳酸盐岩对长江河水 DIC 循环的影响[J]. *地球化学*, 2010, **39**(4): 305-313.  
Li J, Liu C Q, Li L B, *et al.* The impacts of chemical weathering of carbonate rock by sulfuric acid on the cycling of dissolved inorganic carbon in Changjiang River water [J]. *Geochimica*, 2010, **39**(4): 305-313.
- [41] Schoeller H. Geochemistry of groundwater [A]. In: Brown R H, Konoplyantsev A A, Ineson J, *et al.* (Eds.). *Groundwater Studies—An International Guide for Research and Practice* [M]. Paris: UNESCO, 1977. 1-18.

环境科学

## CONTENTS

Continuous PM <sub>2.5</sub> Composition Measurements for Source Apportionment During Air Pollution Events .....	CAI Fan-tao, SHANG Yue, DAI Wei, <i>et al.</i> (4575)
Orographic Influences on the Spatial Distribution of PM <sub>2.5</sub> on the Fen-Wei Plain .....	HUANG Xiao-gang, ZHAO Jing-bo, SUN Cong-jian, <i>et al.</i> (4582)
Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in PM <sub>2.5</sub> Under Winter Haze Conditions in Central China: A Case Study of Huanggang, Hubei Province .....	LI Xing-yu, MAO Yao, CHEN Zhan-le, <i>et al.</i> (4593)
Concentration and Reactivity of Carbonyl Compounds in the Atmosphere of North China .....	HUANG Yu, CHEN Xi, WANG Ying-hong, <i>et al.</i> (4602)
Characteristics of O <sub>3</sub> Pollution and Key Precursors in Chengdu During Spring .....	HAN Li, CHEN Jun-hui, JIANG Tao, <i>et al.</i> (4611)
O <sub>3</sub> Source Characteristics of an Industrial Area in the Yangtze River Delta Based on Boundary Observations .....	HUANG Qing, HUANG Yin-zhi, ZHANG Shan, <i>et al.</i> (4621)
Characteristics and Source of VOCs During O <sub>3</sub> Pollution Between August to September, Langfang Development Zones .....	ZHANG Jing-qiao, WANG Hong-liang, FANG Xiao-yun, <i>et al.</i> (4632)
Coating-derived VOCs Emission Characteristics and Environmental Impacts from the Furniture Industry in Guangdong Province .....	ZENG Chun-ling, SHAO Xia, LIU Rui-yuan, <i>et al.</i> (4641)
Response of Air Quality to COVID-19 Lockdown in Xiamen Bay .....	XU Chao, WU Shui-ping, LIU Yi-jing, <i>et al.</i> (4650)
Similarities and Differences of Valley Winds in the Beijing Plain and Yanqing Areas and Its Impact on Pollution .....	WU Jin, LI Chen, MA Zhi-qiang, <i>et al.</i> (4660)
Characteristics of Atmospheric Particulate Matter Pollution and the Unique Wind and Underlying Surface Impact in the Twain-Hu Basin in Winter .....	ZHU Yan, ZHAO Tian-liang, BAI Yong-qing, <i>et al.</i> (4669)
Conversion Characterizations of Sulfate Ion and Nitrate Ion in Particulate Matter from Coal-fired Power Plants .....	YANG Liu, HE Qing, SHENG Zhong-yi (4678)
Water Chemical Characteristics and Influence of Exogenous Acids in the Yangtze River Basin .....	WANG Qi, YU Shi, JIANG Ping-ping, <i>et al.</i> (4687)
Effects of Land Use on Nutrient Concentrations in the Inflow River of Lake Taihu, China .....	LIAN Xin-qiao, ZHU Guang-wei, YANG Wen-bin, <i>et al.</i> (4698)
Diversity of Zooplankton and Niche Characteristics of Keystone Species in the Weihe River Based on eDNA .....	LIANG Dong, XIA Jun, SONG Jin-xi, <i>et al.</i> (4708)
Occurrence, Distribution, and Ecological Risk Assessment of Pharmaceutical and Personal Care Products in the Aquatic Environment of Sanya City, China .....	REN Bing-nan, GENG Jing (4717)
Screening of Priority Pollutants and Risk Assessment for Surface Water from Shengjin Lake .....	GONG Xiong-hu, DING Qi-qi, JIN Miao, <i>et al.</i> (4727)
Long-term Changes and Drivers of Ecological Security in Shahe Reservoir, China .....	YANG Wen-bin, DUAN Wen-xiu, CUI Yang, <i>et al.</i> (4739)
Seasonal Variation and Influencing Factor Analysis of Antibiotic Resistance Genes in Water Supply Reservoirs of Central China .....	ZHANG Kai, XIN Rui, LI Kuang-jia, <i>et al.</i> (4753)
Geochemical Characteristics and Driving Factors of NO <sub>3</sub> -Type Groundwater in the Rapidly Urbanizing Pearl River Delta .....	LÜ Xiao-li, LIU Jing-tao, HAN Zhan-tao, <i>et al.</i> (4761)
Spatial Hydrochemical Characteristics and Controlling Factors of Surface Water in the Yancheng Area .....	WANG Jian, ZHANG Hua-bing, XU Jun-li, <i>et al.</i> (4772)
Identification of Dredging Depths Based on Sediment Vertical Distribution Profiles of Total Nitrogen and Total Phosphorus and Their Adsorption-desorption Equilibria .....	ZHOU Ya-ting, CHEN Xing-hong, LI Li-qing, <i>et al.</i> (4781)
Role of Borate and Phosphate Buffers in the Degradation of Organic Compounds in a PMS/Co <sup>2+</sup> System; Influencing Factors and Mechanisms .....	WAN Qi-qi, CHEN Zhu-hao, CAO Rui-hua, <i>et al.</i> (4789)
Degradation 2,2',4,4'-Tetrabromodiphenyl Ether by Activated Peroxymonosulfate Using Magnetic Biochar Supported $\alpha$ -MnO <sub>2</sub> .....	LI Xin, YIN Hua, LUO Hao-yu, <i>et al.</i> (4798)
Characteristics and Mechanisms of Bacteriophage MS2 Inactivation in Water by UV Activated Sodium Persulfate .....	ZHANG Chong-miao, YANG Hao-ming, WANG Zhen (4807)
Adsorption Characteristics of Phosphate on Cerium Modified Water Hyacinth Biochar .....	WANG Guang-ze, ZENG Wei, LI Shuai-shuai (4815)
Removal Efficiency and Mechanism of Ammonia Nitrogen in a Low Temperature Groundwater Purification Process .....	LI Dong, LIU Meng-hao, ZHANG Rui-miao, <i>et al.</i> (4826)
Speciation and Ecological Risk Assessment of Heavy Metal(loid)s in the Municipal Sewage Sludge of China .....	GENG Yuan-meng, ZHANG Chuan-bing, ZHANG Yong, <i>et al.</i> (4834)
Meta-analysis of Microbial Communities in the Activated Sludge of Wastewater Treatment Plants Under Different Climate Types .....	YANG Si-hang, QIN Ze-sheng, LIANG Man-chun (4844)
Partial Nitrification and Anaerobic Ammonia Oxidation Synergistic Denitrification to Remove Nitrogen and Carbon from Domestic Sewage .....	QIN Yan-rong, YUAN Zhong-ling, ZHANG Ming, <i>et al.</i> (4853)
Cultivation and Performance Analysis of Simultaneous Partial Nitrification, ANAMMOX, and Denitrification Granular Sludge .....	ZHOU Feng, LIU Yong-di, LI Wei (4864)
Application of Various Methods to Extract Microplastic from Typical Soils in China .....	ZHAO Xiao-li, LIU Zi-han, CONG Chen-yu, <i>et al.</i> (4872)
Evaluation and Sources of Heavy Metal Pollution in the Surface Soil of the Qaidam Basin .....	CHEN Liang, ZHANG Xi-ying, TANG Qi-liang, <i>et al.</i> (4880)
Content and Ecological Risks of Heavy Metals in Soil with Different Land Uses in a Rapidly Urbanizing Area .....	LI Meng-ting, SHEN Cheng, WU Jian, <i>et al.</i> (4889)
Selenium Geochemical Characteristics and Influencing Factors of Paddy Fields in Du'an County, Guangxi .....	LIU Fei, YANG Ke, XU Ren-ting, <i>et al.</i> (4897)
Carbonized Apple Branches Decrease the Accumulation and Damage of Cadmium on Apple Rootstock by Reducing DTPA-Cd in Soil .....	DENG Bo, XUN Mi, ZHANG Wei-wei, <i>et al.</i> (4908)
Accumulation and Health Risk of Heavy Metals in Cereals, Vegetables, and Fruits of Intensive Plantations in Hainan Province .....	YANG Jian-zhou, WANG Zhen-liang, GAO Jian-weng, <i>et al.</i> (4916)
Correlation Analysis among Environmental Antibiotic Resistance Genes Abundance, Antibiotics Concentrations, and Heavy Metals Concentrations Based on Web of Science Searches .....	MIAO Sun, CHEN Lei, ZUO Jian-e (4925)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Tetracycline Antibiotics in Farmland Soil in Yinchuan .....	ZHANG Xiao-hong, TAO Hong, WANG Ya-juan, <i>et al.</i> (4933)
Effect of Manure from Different Sources on the Leaching of Antibiotics in Soil .....	LI Bin-xu, ZHU Chang-xiong, SONG Ting-ting, <i>et al.</i> (4942)
Analysis of the Traits of Nitrogen Metabolism Pathways for Several Forest Soils in Eastern China .....	LÜ Xue-li, ZHAO Yong-peng, LIN Qing-huo, <i>et al.</i> (4951)
Denitrification Rates and <i>nirS</i> -type Denitrifying Bacteria Community Structure Characteristics of Bulk and Rhizosphere Soil in Spring and Summer in the Alpine Wetlands of the Qinghai-Tibet Plateau .....	LI Yu-qian, MA Jun-wei, GAO Chao, <i>et al.</i> (4959)
Microbial Community Structure of Soil Methanogens and Methanotrophs During Degradation and Restoration of Reed Wetlands in the Songnen Plain .....	WANG Qiu-ying, WANG Na, LIU Ying, <i>et al.</i> (4968)
Characteristics of Bacterial Community Structure in Fluvio-aquic Soil Under Different Rotation Fallow .....	NAN Zhen-wu, LIU Zhu, DAI Hong-cui, <i>et al.</i> (4977)
Response of Photosynthetic Bacterial Community to Cadmium Contamination in Paddy Soil .....	LUO Lu-yun, JIN De-cai, WANG Dian-dong, <i>et al.</i> (4988)
Community Distribution of the Rhizospheric and Endophytic Bacteria of <i>Phragmites australis</i> and Their Limiting Factors in Iron Tailings .....	CAO Man-man, WANG Fei, ZHOU Bei-hai, <i>et al.</i> (4998)
Effects of Combination of Organic and Inorganic Nitrogen on Nitrification and Denitrification in Two Salinized Soils .....	ZHOU Hui, SHI Hai-bin, ZHANG Wen-cong, <i>et al.</i> (5010)
Response of Yield, CH <sub>4</sub> , and N <sub>2</sub> O Emissions from Paddy Fields to Long-term Elevated CO <sub>2</sub> Concentrations .....	YU Hai-yang, SONG Kai-fu, HUANG Qiong, <i>et al.</i> (5021)
Effects of Feedstock Material and Pyrolysis Temperature on Dissolved Organic Matter in Biochars .....	YAN Dai-hong, MA Ya-pei, SONG Kai-yue, <i>et al.</i> (5030)
Spatiotemporal Variations in Atmospheric Urban Heat Island Effects and Their Driving Factors in 84 Major Chinese Cities .....	LI Yu, ZHOU De-cheng, YAN Zhang-mei (5037)
Research Progress in the Odorants and Their Emissions from Indoor Building Decoration Materials .....	ZHANG Wan-zhong, ZHANG Peng-yi (5046)