

目次

2018~2020年北京市大气PM _{2.5} 污染特征及改善原因	刘保献, 李倩, 孙瑞雯, 董瑞, 王书肖, 郝吉明	(2409)
京津冀城市群冬季二次PM _{2.5} 的时空分布特征	姚青, 杨旭, 唐颖潇, 樊文雁, 蔡子颖, 韩素芹	(2421)
COVID-19管控前后不同污染阶段PM _{2.5} 中二次无机离子变化特征	姜楠, 郝雪新, 郝祺, 魏云飞, 张瑜, 吕政卿, 张瑞芹	(2430)
基于在线观测的太原市冬季PM _{2.5} 中金属元素污染水平及来源解析	崔阳, 郭利利, 李宏艳, 李永麒, 李滨, 何秋生, 王新明	(2441)
青藏高原东缘黑碳气溶胶变化特征及其来源	王红磊, 刘思吟, 赵天良, 卢文, 夏俊荣, 施双双	(2450)
湛江市夏季大气挥发性有机物污染特征及来源解析	虎晓蝶, 高博, 陈来国, 刘明, 陆海涛, 王硕, 赵伟, 梁小雅, 郭送军	(2461)
2021年夏季新乡市城区臭氧超标日污染特征及敏感性	侯墨, 蒋小梅, 赵文鹏, 马琳, 黄皓旻, 范丽雅, 叶代启	(2472)
台风“浪卡”过程对海南岛臭氧污染的影响分析	符传博, 丹利, 佟金鹤, 徐文帅	(2481)
天津市空气污染的健康影响分析	华琨, 罗忠伟, 贾斌, 薛倩倩, 李亚菲, 肖致美, 吴建会, 张裕芬, 冯银厂	(2492)
2002~2020年中国河流环境质量演变及驱动因子分析	杨传玺, 薛岩, 高畅, 万孜恒, 王小宁, 刘永林, 刘琳, 刘长青, 王炜亮	(2502)
1990~2020年黄河流域典型生态区生态环境质量时空格局及驱动力分析	王芳, 李文慧, 林妍敏, 南雄雄, 胡志瑞	(2518)
长江上游小型水库枯水期水质对景观组成、配置和水库特征的响应	钟泳林, 冉娇娇, 文雯, 张名瑶, 吕明权, 吴胜军	(2528)
宁夏入黄排水沟中典型内分泌干扰物的污染特征与风险评价	李凌云, 高礼, 郑兰香, 李富娟, 陶红, 马兰	(2539)
微塑料及金属在黄浦江地表水环境的赋存特征及与金属抗性基因的相关性分析	陆嘉玮, 徐晨辉, 胡纯, 刘树仁, 李方	(2551)
黄河兰州段城市河道表层沉积物重金属空间分布特征及来源解析	李军, 李旭, 李开明, 焦亮, 臧飞, 毛满萱, 潘文惠, 米璇	(2562)
三峡库区支流库湾消落带土壤磷形态赋存特征及其释放风险	张雪, 朱波	(2574)
霍邱县城湖泊沉积物营养盐分布及污染评价	刘海, 赵国红	(2583)
基于贝叶斯网络的太湖叶绿素a影响因素分析	刘杰, 何云川, 邓建明, 汤祥明	(2592)
河北省顺平县地下水化学特征及其成因分析	刘元晴, 周乐, 吕琳, 李伟, 王新峰, 路小慧, 郑一迪, 孟顺祥	(2601)
饮用水处理过程中全氟化合物的分布、转化及去向	钟婷婷, 林涛, 刘威	(2613)
镍铁氧体@活性炭复合材料去除六价铬的表征、性能及机制	张华, 李荣华, 陈金雄, 曾鸿鹄, 黄海艺, Asfandiyar Shahab	(2622)
纳米核壳Co@NC催化剂活化过氧乙酸降解磺胺甲噁唑	郑婷露, 张龙龙, 陈家斌, 张亚雷, 周雪飞	(2635)
富里酸改性FeMnNi-LDH复合材料对水中砷的吸附性能与机制	何雅馨, 柯心怡, 魏世强, 蒋珍茂	(2646)
富含钙/铝的污泥生物炭复合材料对水溶液中磷酸盐的吸附机制	欧阳铸, 曹露, 王炳乾, 丁丽, 黄海明, 祝采莹, 卞晓彤	(2661)
污泥生物炭掺杂改性及其对水中1,2-二氯乙烷吸附行为和机制	周佳伟, 施维林, 许伟, 魏晨军, 吴建生, 孟宪荣	(2671)
森林生态系统对大气氮沉降降低的响应	谢丹妮, 仰东星, 段雷	(2681)
气候变化和人类活动对我国典型草原区植被恢复的影响	张良侠, 岳笑, 周德成, 樊江文, 李愈哲	(2694)
西南地区陆地植被生态系统NPP时空演变及驱动力分析	徐勇, 黄海艳, 戴强玉, 郭振东, 郑志威, 盘钰春	(2704)
不同碳输入对天山雪岭云杉林土壤化学计量特征的影响	马鑫钰, 贡璐, 朱海强, 张甜, 殷珂洁, 陆星宇	(2715)
氮磷添加对荒漠草原土壤养分含量及生态化学计量特征的影响	刘姝萱, 安慧, 张馨文, 邢彬彬, 文志林, 王波	(2724)
互花米草入侵对杭州湾滨海湿地土壤碳氮磷生态化学计量特征的影响	李文琦, 项琦, 解雪峰, 吴涛, 蒋国俊, 张建珍, 濮励杰, 徐飞	(2735)
黄土旱塬24 a不同秸秆还田土壤碳、氮、磷和胞外酶计量特征	姚志霞, 周怀平, 解文艳, 杨振兴, 陈浩宁, 文永莉, 程曼	(2746)
黄土高原子午岭植被自然恢复下的固碳特征	许小明, 张晓萍, 王浩嘉, 贺洁, 王妙倩, 易海杰, 薛帆, 邹亚东, 田起隆, 何亮	(2756)
短期氮添加对黄土高原人工刺槐林土壤有机碳组分的影响	简俊楠, 刘伟超, 朱玉帆, 李佳欣, 温宇豪, 刘付和, 任成杰, 韩新辉	(2767)
福建省水田土壤有机碳积累对未来温度升高的响应	车燕, 邱龙霞, 吴凌云, 龙军, 毋亭, 李晶, 邢世和, 张黎明	(2775)
中国镉超富集植物的物种、生境特征和筛选建议	赵晓峰, 雷梅, 陈同斌	(2786)
基于地理探测器的土壤重金属空间分异及其影响因素分析研究进展	龚仓, 王顺祥, 陆海川, 陈勇, 刘玖芬	(2799)
河北省土壤化学元素的背景值与基准值	张丽婷, 成杭新, 谢伟明, 齐全强, 谢晓阳, 于文龙, 王俊达	(2817)
非粮化利用下耕地土壤重金属分布特征、生态风险和来源解析	邱乐丰, 祝锦霞, 潘艺, 党云晓, 吴绍华	(2829)
基于乡镇尺度的地质高背景区耕地土壤重金属来源分析与风险评价	余飞, 王佳彬, 王锐, 王宇, 宁墨奂, 张云逸, 苏黎明, 董金秀	(2838)
长株潭地区土壤Cd和Pb固液分配特征与环境风险	李钰滢, 彭驰, 刘乐乐, 张严, 何亚磊, 郭朝晖, 肖细元	(2849)
贵州铅锌矿区土壤和作物重金属生态风险与迁移特征	马宏宏, 张利, 郭飞, 杨峰, 王惠艳, 彭敏, 张富贵	(2856)
贵州省旱地土壤Hg污染状况与玉米安全生产评估	马丽钧, 周浪, 宋波, 王佛鹏, 张云霞, 吴勇	(2868)
山西野生连翘生长地土壤PAHs污染特征及风险评价	郭佳佳, 王琦, 康敏捷, 焦海华, 茹文明, 白志辉	(2879)
P对小麦Cd和As吸收与转运的影响	王云, 赵鹏, 李广鑫, 胡彩霞, 王俊, 刘红恩, 高巍, 秦世玉, 睢福庆, 李畅	(2889)
施硅对水稻铁膜砷固定和体内砷转运的影响	李林峰, 文伟发, 徐梓盛, 陈勇, 李奇, 李义纯	(2899)
广东海丰湿地生态恢复进程中不同生境的土壤微生物特征分析	马姣娇, 高常军, 易小青, 吴琰, 李佳鸿, 曾向武, 蔡坚	(2908)
五台山不同退化程度亚高山草甸土壤微生物群落分类与功能多样性特征	罗正明, 刘晋仙, 胡砚秋, 赫磊, 周妍英, 郑庆荣, 柴宝峰	(2918)
天然高寒草地转变为混播人工草地对土壤微生物群落特征的影响	于皓, 刘悦, 邓晔, 芦光新, 颜琿璘, 王英成	(2928)
紫云英还田与化肥减量施肥对稻田土壤细菌群落组成和功能的影响	张济世, 刘春增, 郑春风, 张琳, 张香凝, 吕玉虎, 曹卫东, 张玉亭	(2936)
长期生草栽培对山核桃人工林土壤真菌群落和酶活性的影响	胡颖榕, 梁辰飞, 金锦, 王潇璇, 叶子豪, 吴家森	(2945)
高密度聚乙烯微塑料胁迫对棉花生长、枯萎病发生和根际细菌群落的影响	张浩, 孙洁, 杨慧颖, 董联政, 滑紫微, 韩辉, 陈兆进	(2955)
菌藻复合体系氮代谢性能及菌群特征	赵志瑞, 吴海森, 马超, 李书缘, 李晴, 袁凯倪, 孟祥源, 刘硕, 方晓峰	(2965)
中国碳排放及影响因素的市域尺度分析	吴健生, 晋雪茹, 王晗, 冯喆, 张丹妮, 李雪尘	(2974)
碳交易政策如何影响工业碳生产率:来自中国省级数据的准自然实验	房琪, 李绍萍	(2983)
垃圾分类对碳减排的影响分析:以青岛市为例	陈纪宏, 卞荣星, 张昕雪, 高晨琦, 孙英杰, 李卫华, 张国栋, 占美丽	(2995)
1950~2019年中国季节平均最高气温时空演变特征及其大气环流影响定量化分析	苏越, 路春燕, 黄雨菲, 苏艳琳, 王自立, 雷依凡	(3003)
《环境科学》征订启事(2480)	《环境科学》征稿简则(2538)	信息(2766, 2798, 2927)

河北省顺平县地下水化学特征及其成因分析

刘元晴^{1,2,3}, 周乐^{3*}, 吕琳³, 李伟³, 王新峰³, 路小慧^{1,2}, 郑一迪³, 孟顺祥³

(1. 山东省鲁南地质工程勘察院(山东省地质矿产勘查开发局第二地质大队), 济宁 272100; 2. 山东省地热清洁能源勘查开发工程研究中心, 济宁 272100; 3. 中国地质调查局水文地质环境地质调查中心, 保定 071051)

摘要: 为研究顺平县地下水化学特征及离子来源, 服务顺平县水资源科学开发与管理, 系统采集了县域 33 组岩溶水和 12 组孔隙水样品, 综合利用 Gibbs 图、离子比值关系和多元统计分析方法, 分析了顺平县各类型地下水水化学类型、组成特征和主要控制因素, 评估各来源对地下水溶质的贡献率。结果表明, 研究区孔隙水和岩溶水整体呈弱碱性, TDS 变化范围分别为 245.89 ~ 430.00 mg·L⁻¹ 和 223.54 ~ 1 347.80 mg·L⁻¹; 阴阳离子组分以 HCO₃⁻ 和 Ca²⁺ 为主。研究区内地下水聚类分为 PW1、PW2 类孔隙水和 KW1、KW2、KW3 类岩溶水, PW1 和 KW1 类为 HCO₃-Ca·Mg 型水, PW2 为 HCO₃-Cl-Ca·Mg 型水, KW2 为 HCO₃·NO₃-Ca·Mg 型水, KW3 为高矿化度的 SO₄-Ca·Mg 型水。以白云石矿物为主的碳酸盐岩风化和以钠长石、钾长石为主的硅酸盐岩矿物风化是地下水主要的物质来源, 对各水体的贡献均值分别为 39.69% ~ 66.13% 和 11.87% ~ 58.38%; 人类活动中生活污水排放和化肥使用分别对 KW2 类地下水和 PW1、PW2、KW1 类地下水存在显著影响, 此外, 大气降水对各水体的贡献率均值在 1.09% ~ 7.94%。

关键词: 水化学; 主成分分析法; 离子比值; 阳离子交换; 水文地质

中图分类号: X523 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2023)05-2601-12 DOI: 10.13227/j.hjxx.202205351

Hydrochemical Characteristics and Control Factors of Groundwater in Shunping County, Hebei Province

LIU Yuan-qing^{1,2,3}, ZHOU Le^{3*}, LÜ Lin³, LI Wei³, WANG Xin-feng³, LU Xiao-hui^{1,2}, ZHENG Yi-di³, MENG Shun-xiang³

(1. Shandong Provincial Lunan Geology and Exploration Institute (Shandong Provincial Bureau of Geology and Mineral Resources No. 2 Geological Brigade), Jining 272100, China; 2. Shandong Provincial Engineering Research Center of Geothermal Energy Exploration and Development, Jining 272100, China; 3. Center for Hydrogeology and Environmental Geology Survey, China Geological Survey, Baoding 071051, China)

Abstract: In order to study the chemical characteristics and ion source of groundwater and further serve the scientific development and management of water resources in Shunping County. A total of 33 groups of karst water and 12 groups of pore water samples were collected systematically in Shunping County, and the hydrochemical types, composition characteristics, and main controlling factors of various types of groundwater were analyzed by using Gibbs diagram, ion ratio relation, and multivariate statistical analysis methods, and the contribution rates of various sources to groundwater solutes were evaluated. The results showed that the pore water and karst water in the study area were weakly alkaline, with TDS ranging from 245.89 to 430.00 mg·L⁻¹ and 223.54 to 1 347.80 mg·L⁻¹, respectively. The anion components of groundwater were mainly HCO₃⁻ and Ca²⁺. Groundwater in the study area could be grouped into PW1 and PW2 pore water and KW1, KW2, and KW3 karst water. PW1 and KW1 were HCO₃-Ca·Mg type, PW2 was HCO₃-Cl-Ca·Mg type, KW2 was HCO₃·NO₃-Ca·Mg type, and KW3 was SO₄-Ca·Mg type with high salinity. The weathering of carbonate rock mainly composed of dolomite and silicate rock mainly composed of albit and potassium feldspar were the main material sources of groundwater, and their contributions to each water body were 39.69% to 66.13% and 11.87% to 58.38%. Sewage discharge and fertilizer use in human activities had significant effects on KW2 groundwater and PW1, PW2, and KW1 groundwater, respectively. In addition, the contribution rate of atmospheric precipitation to each water body ranged from 1.09% to 7.94% on average.

Key words: hydrochemistry; principal component analysis; ion ratio; cation exchange; hydrogeology

水是生命之源, 生产之要, 是生态和环境系统的基本要素和人类生存的重要物质资料, 影响着经济社会发展的速度和格局^[1-3]。质量良好且动态稳定的地下水提供了全球大约 20 亿人口的饮用水源及 40% 的农业灌溉水源^[4,5], 特别是在干旱和半干旱地区等雨水和地表水资源有限的地区, 更是作为首要生产生活用水^[6]。然而, 随着人类生产活动、城镇化和气候条件的变化, 包括地下水质量在内的水环境问题日益凸显, 因此, 查明地下水化学特征及形成机制是合理开发利用地下水资源和制定地下水污染防治策略的重要依据^[7,8]。以往的研究发现, 地下水中溶质是水与周围环境相互作用的结果, 主要受自然环境(如水文地质条件、含水层岩性、水与岩石

的相互作用等)和人类活动(如生活污水、农业肥料和地下水过度开采)等因素的控制^[9-12]。对溶质分析可揭示地下水质量与蒸发、岩石风化、大气降水和人类活动输入之间的关系, 目前较为成熟的途径是利用水文地球化学理论结合多元统计分析方法研究水化学特征控制因素及成因来源^[13-15]。

顺平县是国家扶贫开发工作重点县, 地处河北

收稿日期: 2022-05-31; 修订日期: 2022-07-23

基金项目: 山东省中央引导地方科技发展资金项目(YDZX20203700002937); 山东省鲁南地质工程勘察院(山东省地质矿产勘查开发局第二地质大队)开放基金项目(LNYS202103); 中国地质调查局地质调查项目(DD2022175403, DD20190259, DD20160289)

作者简介: 刘元晴(1988~), 男, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为地下水环境变化, E-mail: lyq198896@126.com

* 通信作者, E-mail: zhoule_zh@sina.com

省西部太行山脉与华北平原过渡地带,是苹果、桃和杏李杂果等果品种植生产的农业大县.近年来,随着农业种植、城镇发展和肠衣、塑料等加工业活动的迅速发展,地下水开发利用程度增大,县域内已出现局部水环境恶化问题.目前针对顺平县地下水水质组成及成因控制研究,特别是农业及加工业等人类活动对地下水质的影响作用鲜见报道.本文对顺平县 10 个乡镇不同类型地下水及部分地表水进行了样品采集和分析,利用多元统计分析及离子比值方法探讨了不同类型地下水的物质来源,明确人类活动对县域地下水化学的影响作用,以期对顺平县地下水合理开发及科学管理提供理论依据.

1 研究区概况

顺平县行政区划隶属于河北省保定市,总面积 714 km²,地貌类型从西北向东南呈现山地-丘陵-平原顺序性排列,平均海拔由西北山区 400 m 以上降至东南平原区 40 m 左右.全县属温带半干旱大陆性季风气候区,多年平均气温 12.3℃,平均年降水量 520.13 mm,现有耕地面积 2.57 × 10⁵ hm²,其中果树总面积 2.05 × 10⁵ hm²,现有大中型企业 11 个,规模

化现代农业园区 16 处,年均地下水资源开采量 7.03 × 10⁸ m³[16].区内主要地下水类型包括西北部丘陵山区的蓟县系白云岩为主的碳酸盐岩岩溶水和寒武-奥陶系灰岩为主的碳酸盐岩岩溶水,东南部平原区的隐伏的蓟县系碳酸盐岩岩溶水以及第四系孔隙水,地下水与地表水流向一致,沿地形坡降由西北向东南径流(图 1).

2 材料与方法

2.1 采样点分布

2020 年 5 月在顺平县全域共采集不同类型水样 50 组,采样点位置如图 1 所示,其中雨水 1 组,地表水 4 组,岩溶地下水 33 组,孔隙水 12 组.本次工作充分考虑顺平县主要地下水类型、乡镇分布特征和地质地貌条件,所采集样品尽量能代表县域主要类型地下水特征,对受人类活动影响强烈的中部丘陵山区和南部平原区进行加密取样.

2.2 样品采集与测试分析

地下水样品取自机民井及农业灌溉井,采集岩溶水井井深 10 ~ 260 m,水位埋深 1.27 ~ 90.94 m,孔隙水井井深 5 ~ 205 m,水位埋深 25.08 ~ 44.21

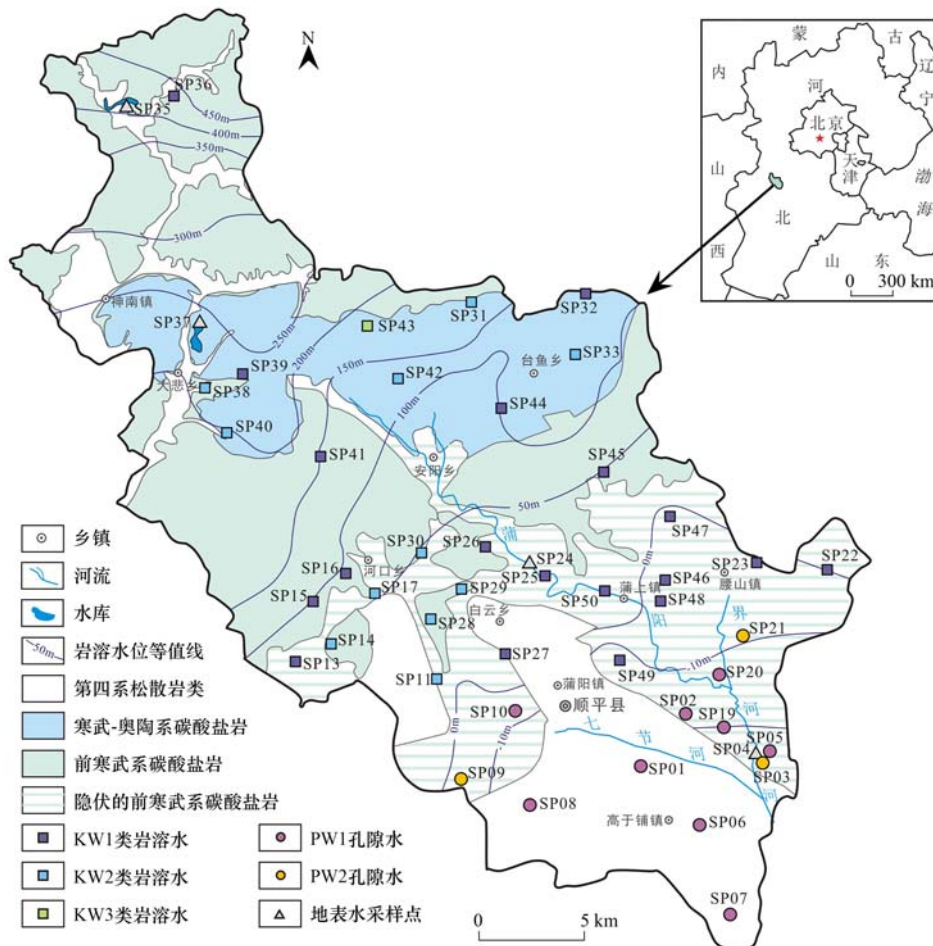


图 1 采样点分布示意

Fig. 1 Distribution of groundwater sampling locations

m. 采用离心泵和潜水泵抽水洗井,待排水量大于井储水量的 3 倍且电导率稳定后再进行采样,确保采集的样品具有代表性. 采样现场利用水质多参数检测仪(in-situSMARTROLL)对样品的水温、溶解性总固体(TDS)、pH、溶解氧、电导率和 Eh 值进行原位测定;所采水样用 0.45 μm 滤膜过滤,加入硝酸,使水样 pH < 2,密封避光 4℃ 下存储在聚乙烯样品瓶内. 样品由青岛地质工程勘察院试验测试中心测定,实验室条件下,严格遵照地下水水质检验方法,利用火焰原子吸收光谱仪(contrAA300,德国 Jena)对样品的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^{+} 和 K^{+} 的浓度进行测定, HCO_3^{-} 的测试方法为酸碱指示剂滴定法,利用离子色谱仪(IC883,瑞士 Metrohm)对 Cl^{-} 、 NO_3^{-} 和 SO_4^{2-} 的浓度进行测定,所测水样的阴阳离子电荷平衡误差在 5% 以内.

3 结果与讨论

3.1 水化学组成特征

对研究区岩溶水和孔隙水水中主要指标的浓度

数理统计分析见图 2 和表 1. 研究区岩溶地下水整体呈弱碱性,pH 值介于 7.45 ~ 8.45 之间,均值为 8.07;TDS 均值为 447.32 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,除峰泉村 SP43 采样点 TDS 为 1 347.80 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 外,其余采样点均小于 1 000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,属于淡水范畴;各溶质组分浓度关系为: $\text{HCO}_3^{-} > \text{Ca}^{2+} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^{-} > \text{Cl}^{-} > \text{H}_2\text{SiO}_3 > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^{+} > \text{K}^{+}$,阴离子以 HCO_3^{-} 为主,占阴离子总质量的 65.18%,其次为 SO_4^{2-} 和 NO_3^{-} ;阳离子以 Ca^{2+} 为主,占阳离子总质量的 62.63%,其次为 Mg^{2+} . 研究区孔隙水也为弱碱性,pH 值介于 7.70 ~ 8.50 之间,均值为 8.05;TDS 值整体较低,介于 245.89 ~ 430.00 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,属于淡水范畴;各溶质组分浓度关系($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)与岩溶水存在偏差,表现为: $\text{HCO}_3^{-} > \text{Ca}^{2+} > \text{Cl}^{-} > \text{Mg}^{2+} > \text{H}_2\text{SiO}_3 > \text{Na}^{+} > \text{NO}_3^{-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{K}^{+}$,阴离子以 HCO_3^{-} 为主,占阴离子浓度的 80.73%,其次为 Cl^{-} ;阳离子以 Ca^{2+} 为主,占阳离子浓度的 64.65%,其次为 Mg^{2+} .

依据地下水质量标准(GB/T 14848-2017)对所采集样品中的常规指标(TDS、 Cl^{-} 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^{-} -N、

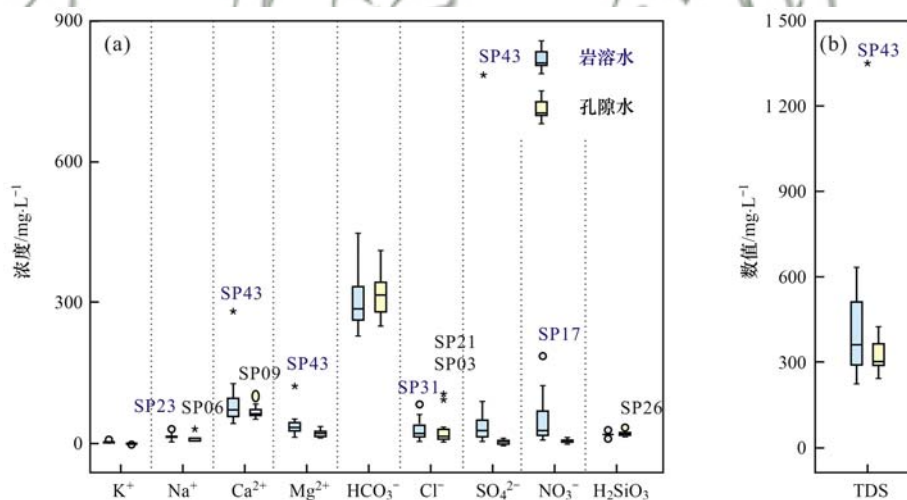


图 2 各水化学组分分布

Fig. 2 Concentration of each hydrochemical component

Na^{+} 和 pH) 进行质量评价,以主要适用于集中式生活饮用水水源及工农业用水的Ⅲ类水限值为评价标准. 结果显示,孔隙水全部采样点各组分均远低于Ⅲ类水限值,岩溶水中 SP17、SP18 和 SP28 等 6 个采样点 $\rho(\text{NO}_3^{-}\text{-N})$ 超过限值 20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,占岩溶水样品总数的 18.18%,SP43 采样点的 TDS 和 $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 分别为 1 347.80 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 782.69 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,远超过Ⅲ类水限值标准的 1 000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 250 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 对比分析岩溶水和孔隙水溶质组成,除 Cl^{-} 和 H_2SiO_3 外,岩溶水的其余水化学指标具有更高的均值和更大的值域范围,表现为更大的变异系数,代表了研究区人类活动对岩溶水环境影响作用相对更强烈^[17].

3.2 水化学类型

聚类分析指将有很高的相似性的数据分到同一类或簇分析过程,目前已被成熟应用到水化学研究^[18-20]. 选取表 1 中的 pH、TDS、 H_2SiO_3 和阴、阳离子共 11 项指标,利用 SPSS 软件,采用 Ward 方法分别对研究区孔隙水和岩溶水样品进行系统聚类分析. 依据类间距离适当的原则,选择类间距离为 10,分别将 12 组孔隙水样品和 33 组岩溶水样品聚类成 3 类岩溶水(KW1、KW2 和 KW3)和两类孔隙水(PW1 和 PW2).

根据聚类分析结果(图 3),结合各类地下水物理化学参数平均值(表 2),可以看出,5 类地下水在

表 1 研究区地下水水化学特征统计¹⁾

Table 1 Hydrochemistry statistical characteristics of various groundwaters in study area												
分类	项目	pH	TDS	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	H ₂ SiO ₃
岩溶水 (n = 33)	Max	8.45	1347.80	5.13	65.64	280.11	125.75	93.63	782.69	587.51	184.76	37.90
	Min	7.45	223.54	0.28	1.76	41.93	11.99	3.36	5.49	230.16	6.21	5.36
	Mean	8.07	447.32	1.33	13.56	87.34	37.22	28.94	67.06	313.00	53.17	18.07
	Std	0.30	220.65	1.26	12.20	46.21	20.52	21.50	140.66	75.15	43.17	6.12
	CV/%	0.04	0.49	0.95	0.90	0.53	0.55	0.74	2.09	0.24	0.81	0.34
孔隙水 (n = 12)	Max	8.50	430.00	1.45	33.00	104.67	38.02	105.15	15.96	417.92	16.76	38.63
	Min	7.70	245.89	0.37	8.10	54.89	18.85	8.41	4.28	254.39	1.69	19.51
	Mean	8.05	327.88	0.68	13.70	73.65	25.88	33.77	8.37	322.02	9.12	25.61
	Std	0.20	56.41	0.32	6.68	13.37	6.49	33.58	4.06	47.68	4.97	5.65
	CV/%	0.02	0.17	0.47	0.49	0.18	0.25	0.99	0.49	0.15	0.54	0.22

1) Min 表示最小值; Max 表示最大值; Mean 表示均值; Std 表示标准差; CV 表示变异系数; pH 为无量纲,其余成分单位为mg·L⁻¹

物理化学指标上具有显著的分异性,直观表现为水化学组分 Stiff 图结构样式明显的差异性[图 3(c)],其中 KW1、KW2 和 KW3 类岩溶水呈现 pH 降低、TDS 增加的变化规律,PW1 和 PW2 类孔隙水也表现为差异的 TDS 特征.此外,地表水及各类地下水化学类型不尽相同,地表水各化学组分含量均较低,水化学类型为 HCO₃·SO₄-Ca·Mg;一定程度

上代表人类活动影响的 NO₃⁻ 在 KW2 类水中含量较高,水化学类型为 HCO₃·NO₃-Ca·Mg; Cl⁻ 在 PW2 类水中含量较高,水化学类型为 HCO₃·Cl-Ca·Mg; 唯一 KW3 类水的 SP43 采样点除 Cl⁻ 和 NO₃⁻ 含量较低外,其余水化学组分含量明显偏高,代表了强烈的水-岩石作用的结果,水化学类型为 SO₄-Ca·Mg.

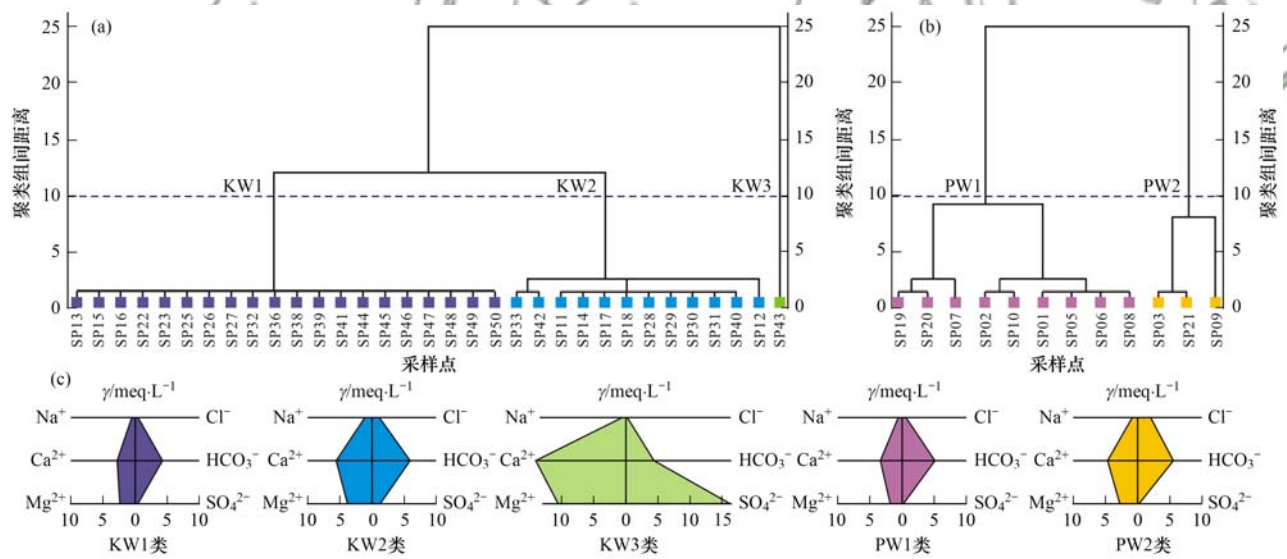


图 3 研究区各类型地下水水化学指标聚类分析

Fig. 3 Cluster analysis of hydrochemical indexes of various types of groundwater in the study area

表 2 不同水体理化指标特征统计(平均值)¹⁾

Table 2 Statistical results of physical and chemical indexes of different types of groundwater(average value)													
指标		K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	H ₂ SiO ₃	TDS	pH	水化学类型
孔隙水 (n = 12)	PW1	0.74	13.65	67.47	23.57	7.87	20.17	7.66	314.28	25.85	299.79	8.07	HCO ₃ -Ca·Mg
	PW2	0.52	13.84	92.19	32.82	12.88	74.58	10.50	345.24	24.91	412.15	8.00	HCO ₃ ·Cl-Ca·Mg
岩溶水 (n = 33)	KW1	0.68	9.42	64.44	26.82	29.76	20.80	24.41	273.47	15.96	315.33	8.20	HCO ₃ -Ca·Mg
	KW2	2.27	19.91	107.03	44.57	93.29	43.43	70.79	376.03	21.00	571.34	7.93	HCO ₃ ·NO ₃ -Ca·Mg
	KW3	2.22	7.40	280.11	125.75	6.21	6.75	782.69	272.56	20.98	1347.80	7.70	SO ₄ -Ca·Mg
地表水(n = 4)		2.39	8.35	48.08	21.48	6.55	15.09	56.09	160.51	5.86	239.85	8.23	HCO ₃ ·SO ₄ -Ca·Mg

1) pH 为无量纲,其余成分单位为mg·L⁻¹

3.3 各水化学演变主要成因分析

水化学之间的相关性分析常用来揭示离子之间

的来源关系^[21~25].从研究区孔隙水和岩溶水中各化学组分之间的相关关系矩阵看出,孔隙水的 TDS 与

Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Cl^- 存在显著的正相关关系 ($P < 0.01$), 相关系数依次为 0.811、0.763 和 0.712 (表 3), 说明这些离子对 TDS 的贡献较大; K^+ 和 Na^+ 与 H_2SiO_3 之间有显著的正相关关系, 相关系数分别为 0.694 ($P < 0.05$) 和 0.752 ($P < 0.01$), 说明孔隙水中 K^+ 、 Na^+ 与 H_2SiO_3 来源于硅酸盐矿物的风化作用; HCO_3^- 与 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 之间具有一定正相关性, 相关系数分别为 0.642 ($P < 0.05$) 和 0.713 ($P < 0.01$), 说明孔隙水中与 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 Ca^{2+} 可能来源于碳酸盐矿物的风化和硫酸溶解作用^[26].

相比较, 岩溶水中的 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、

Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 和 NO_3^- 均与 TDS 存在显著的正相关关系 ($P < 0.01$), 特别是 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 相关系数均在 0.70 以上, 对岩溶水 TDS 的贡献最大. Cl^- 与 K^+ 和 Na^+ 具有显著的正相关关系 ($P < 0.01$), SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 也具有较好的正相关关系, 说明 Cl^- 、 K^+ 、 Na^+ 离子来源或与大气降水及盐岩溶解相关^[27]; 碳酸及硫酸参与的方解石和白云石矿物溶解作用参与了岩溶水中 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子的来源^[28]; 岩溶水中 NO_3^- 和 Cl^- 的正相关系数为 0.485 ($P < 0.01$), 说明两者具有同源性, 反映出人类活动对地下水化学组分的影响作用.

表 3 研究区各类型地下水水化学参数相关系数矩阵¹⁾

Table 3 Correlation coefficient matrix of hydrochemical parameters of various types of groundwater in the study area		TDS	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	NO_3^-	H_2SiO_3
孔隙水	TDS	1.000									
	K^+	-0.429	1.000								
	Na^+	0.234	0.348	1.000							
	Ca^{2+}	0.811 **	-0.575	-0.086	1.000						
	Mg^{2+}	0.763 **	-0.353	-0.017	0.377	1.000					
	Cl^-	0.712 **	-0.442	-0.121	0.471	0.757 **	1.000				
	SO_4^{2-}	0.420	0.199	0.649 *	0.343	0.044	-0.181	1.000			
	HCO_3^-	0.502	0.012	0.532	0.642 *	0.246	-0.213	0.713 **	1.000		
	NO_3^-	0.291	-0.379	-0.574	0.413	0.058	0.233	0.039	-0.109	1.000	
	H_2SiO_3	0.005	0.694 *	0.752 **	-0.218	-0.144	-0.316	0.453	0.463	-0.405	1.000
岩溶水	TDS	1.000									
	K^+	0.610 **	1.000								
	Na^+	0.603 **	0.425 *	1.000							
	Ca^{2+}	0.815 **	0.598 **	0.228	1.000						
	Mg^{2+}	0.765 **	0.264	0.517 **	0.351 *	1.000					
	Cl^-	0.681 **	0.543 **	0.896 **	0.381 *	0.501 **	1.000				
	SO_4^{2-}	0.704 **	0.431 *	0.530 **	0.625 **	0.412 *	0.425 *	1.000			
	HCO_3^-	0.636 **	0.316	0.093	0.653 **	0.579 **	0.236	0.068	1.000		
	NO_3^-	0.787 **	0.435 *	0.350 *	0.485 **	0.718 **	0.485 **	0.347	0.462 **	1.000	
	H_2SiO_3	0.318	0.333	0.174	0.406 *	0.131	0.270	-0.056	0.562 **	0.144	1.000

1) ** 表示在 0.01 水平上显著先关, * 表示在 0.05 水平上显著相关

以地下水中主要化学指标为对象进行的主成分分析,可以较好地反映水体的离子组成关系和影响控制因素^[29~31]. 利用 SPSS 软件,基于特征值大于 1 的筛选要求,对研究区 33 组岩溶水样品和 12 组孔隙水样品的 10 项指标进行主成分分析,识别出孔隙水和岩溶水水质演化的各 3 个主成分因子,累计方差贡献率分别为 83.75% 和 76.92%. 孔隙水和岩溶水主成分因子提取结果与成分矩阵见表 4,根据主成分因子得分绘制的各类型地下水水样主成分因子载荷关系见图 4,其中连接变量和原点的直线表示变量对样本的贡献,两个变量的直线接近程度表示它们相互关联的强度^[32~34].

根据因子载荷值大于 0.9 为“极高正”,0.75 ~ 0.90 为“高正”,0.60 ~ 0.75 为“中等正”,0.45 ~

0.60 为“低正”,小于 0.45 为“极低正”的评价原则^[33~36],可以看出孔隙水 P1 因子中等及以上正载荷值的有 TDS、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 和 NO_3^- , 方差贡献率为 37.78% [表 4、图 4(a) 和 4(b)], 主要分布 PW2 类孔隙水 [图 4(e) 和 4(f)], 推测主成分因子 P1 可能受人类活动和碳酸盐岩风化作用影响; 孔隙水 P2 因子中等及以上正载荷值的有 TDS、 Na^+ 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 H_2SiO_3 , 方差贡献率为 32.15% [表 4, 图 4(a)], 主要分布 PW2 类孔隙水及部分 PW1 类孔隙水 [图 4(e)], 推测 P2 可能受硅酸盐和碳酸盐岩风化作用影响. 相比较,岩溶水各化学指标主要受 K1 主成分因子影响,分布在第 1 和第 4 象限, K1 因子中等及以上正载荷值的有 TDS、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 HCO_3^- , 方差贡献率为 43.80% [表 4, 图 4

(c)和4(d)], HCO_3^- 和 H_2SiO_3 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 、 Cl^- 和 NO_3^- 表现为较高的关联强度[图4(c)和4(d)],主要分布KW2和KW3类岩溶水[图4(g)和4(h)],推测可能受碳酸盐岩风化作用及人类活动的影响;岩溶水K2因子中等及以上正载荷值的有 Cl^- 、 Na^+ 和 NO_3^- 表现为正低载荷值,方差贡献率

为20.90%,主要分布部分KW1类及部分KW2类岩溶水[图4(g)],推测K2因子可能受盐岩溶解和人类活动影响;岩溶水K3因子中等及以上正载荷值的有 HCO_3^- 和 H_2SiO_3 ,主要分布部分KW1类及部分KW2类岩溶水,方差贡献率为12.22%,推测可能受硅酸盐风化作用影响[图4(h)].

表4 地下水主成分分析对主要离子的因子荷载¹⁾

参数	孔隙水主成分因子			岩溶水主成分因子		
	P1	P2	P3	K1	K2	K3
K^+	-0.77	0.21	0.09	0.66	0.30	0.00
Na^+	-0.37	0.82	0.22	0.50	0.59	-0.53
Ca^{2+}	0.82	0.34	-0.38	0.85	-0.44	0.12
Mg^{2+}	0.69	0.29	0.54	0.82	-0.41	-0.13
Cl^-	0.78	0.00	0.54	0.51	0.73	-0.36
SO_4^{2-}	-0.03	0.84	-0.36	0.50	-0.67	-0.24
HCO_3^-	0.07	0.85	-0.25	0.69	0.32	0.68
NO_3^-	0.61	-0.22	-0.62	0.46	0.51	0.03
H_2SiO_3	-0.56	0.68	0.10	0.44	0.24	0.61
TDS	0.79	0.60	0.14	0.94	-0.30	-0.08
方差贡献率%	37.78	32.15	13.82	43.80	20.90	12.22
方差累计贡献率%	37.78	69.92	83.75	43.80	64.70	76.92

1) 黑体字表示高荷载

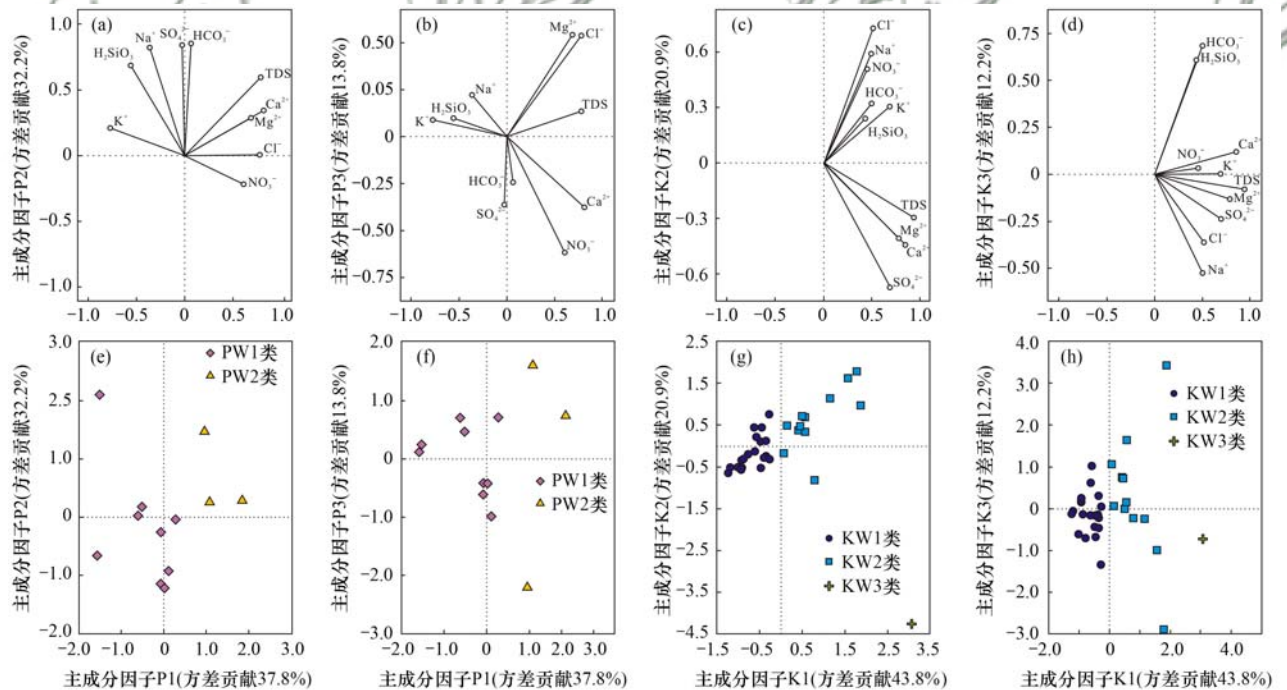


图4 水体离子的主成分分析

Fig. 4 Principal component analysis of pore-water ions

3.4 主要离子来源及控制因素

3.4.1 水岩模型分析

溶滤作用主要是地下水与周围介质之间的水岩相互作用,导致地下水化学组分发生一定变化^[24]. Gibbs图常用来定性判断大气降雨、岩石风化和蒸发浓缩作用对地下水离子来源的影响^[37~39].从图5可以看出,全部样品分布在TDS与阳离子浓度比值

$[\rho(\text{Na}^+)/\rho(\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})]$ 和阴离子浓度比值 $[\rho(\text{Cl}^-)/\rho(\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)]$ 的关系中部,均落在“岩石风化型”端元,说明岩石风化作用是各类地下水的主要离子组成的来源的控制因素.图5中,采样点分布远离“大气降雨型”和“蒸发浓缩型”端元,表明大气降水对研究区内地下水主要离子来源贡献较小,蒸发浓缩作用同样不是本区地下水主要离子来

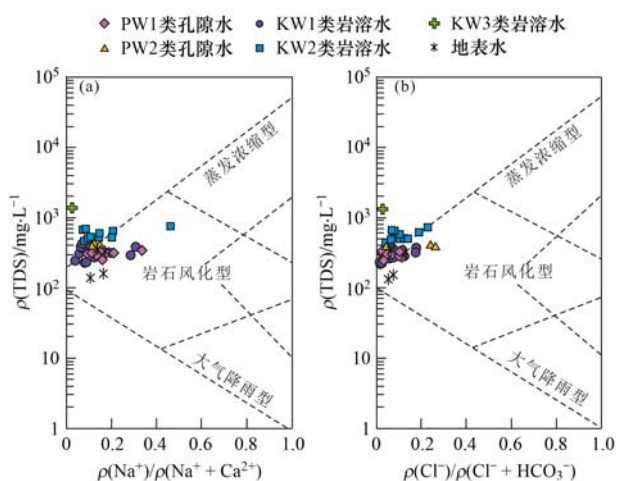
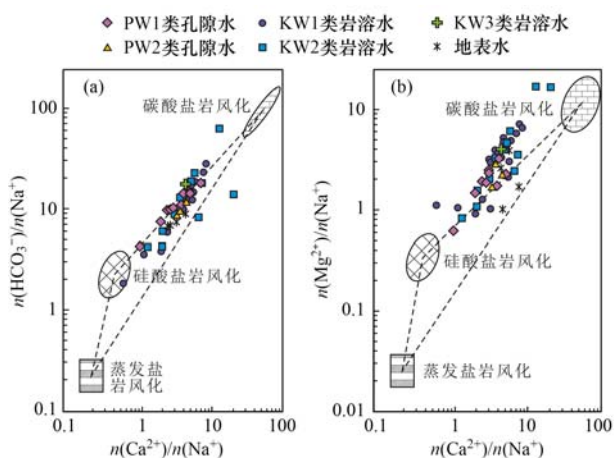


图5 研究区各类地下水 Gibbs 图

Fig. 5 Gibbs plots of various groundwaters in the study area

源成因。

由于地下水中 $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Na}^+)$ 、 $n(\text{Mg}^{2+})/n(\text{Na}^+)$ 和 $n(\text{HCO}_3^-)/n(\text{Na}^+)$ (量比值关系,下同) 不受流速、稀释和蒸发作用的影响,常用 $n(\text{HCO}_3^-)/n(\text{Na}^+)$ vs. $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Na}^+)$ 和 $n(\text{Mg}^{2+})/n(\text{Na}^+)$ vs. $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Na}^+)$ 的关系变化定性识别碳酸盐岩、硅酸盐和部分蒸发岩风化作用对地下水溶质的影响^[40,41]。如图6所示,地下水样品集中分布在硅酸盐岩风化和碳酸盐岩风化控制端元中间,说明硅酸盐岩和碳酸盐岩风化作用共同参与形成了地下水中的溶质,与太行山区大面积裸露的变质岩和碳酸盐岩含水层分布有关。

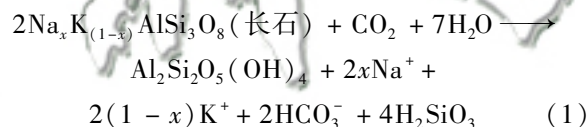
图6 研究区各类型地下水 $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Na}^+)$ 与 $n(\text{HCO}_3^-)/n(\text{Na}^+)$ 和 $n(\text{Mg}^{2+})/n(\text{Na}^+)$ Fig. 6 Plots of $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Na}^+)$ versus $n(\text{HCO}_3^-)/n(\text{Na}^+)$, $n(\text{Mg}^{2+})/n(\text{Na}^+)$ of groundwater in the study area

3.4.2 主要风化过程及水化学演化

利用 $\gamma(\text{Na}^+ + \text{K}^+)/\gamma(\text{Cl}^-)$ (毫克当量比值关系,下同) 可判断水体中的 Na^+ 与 K^+ 的主要来源,

盐岩溶解产生 $\gamma(\text{Na}^+ + \text{K}^+)/\gamma(\text{Cl}^-) = 1$, 硅酸盐岩风化产生的 $\gamma(\text{Na}^+ + \text{K}^+)/\gamma(\text{Cl}^-) > 1$ ^[42]。图7(a)可以看出,各类地下水及地表水除个别采样点外,大多数分布在盐岩溶解线上下两侧,结合图6结果,说明地下水除受硅酸盐风化作用外,应还受其他作用的强烈影响。

以大气降水作为基准值,利用 $\rho(\text{Ca}^{2+})/\rho(\text{Na}^+)$ (质量浓度) 和 TDS 的对数关系模型常用来判断控制地下水化学演化的影响因素^[43,44]。在顺平县采集3组雨水样品,样品中 TDS、 $\rho(\text{Ca}^{2+})$ 和 $\rho(\text{Na}^+)$ 平均值为 32.49、4.98 和 0.28 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,以此为基准值,结合各类地下水测试结果,建立 $\lg(\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+)$ 和 $\lg(\text{TDS})$ 关系模型。如图7(b)所示,大部分采样点处在岩石风化区,结果与图7的 Gibbs 模型分析结果一致,且除 KW3 类岩溶水受含钙岩石风化影响外,各类型水采样点主要受含钠岩石风化的影响。为进一步确定参与风化的含钠岩石矿物类型,利用各类型水中 H_2SiO_3 浓度与 HCO_3^- 及 $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ 浓度进行相关关系分析,从图7(c)和图7(d)明显看出,各类型地下水中 H_2SiO_3 与 $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ 存在明显正相关关系,这说明研究区存在钠长石和钾长石等硅酸盐的风化,主要风化过程如下:



$\gamma(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/\gamma(\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$ 常用来分析地下水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 的来源,若水化学采样点在 $\gamma(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/\gamma(\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$ 相关图上沿着 1:1 线分布,说明地下水中 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 全部来自碳酸盐岩风化及蒸发盐岩(石膏)矿物溶解作用^[45]。图7(e)中除了 KW3 类水以外几乎全部水化学采样点均靠近 1:1 线分布,且表现出 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 弱盈余的特点,说明研究区各类型地下水中 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 主要来自碳酸盐岩风化溶解外,还应存在其他因素参与水中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的形成及弱盈余。

为确定碳酸盐岩矿物方解石和白云石风化溶解对水体中主要物质组成的贡献关系,通常利用 $\gamma(\text{Mg}^{2+})/\gamma(\text{Ca}^{2+})$ vs. $\gamma(\text{HCO}_3^-)$ 模型,当水中仅白云石溶解时 $\gamma(\text{Mg}^{2+})/\gamma(\text{Ca}^{2+}) = 1$, 仅方解石溶解时 $\gamma(\text{Mg}^{2+})/\gamma(\text{Ca}^{2+}) = 0$, 当两者同时参与溶解时, $\gamma(\text{Mg}^{2+})/\gamma(\text{Ca}^{2+}) = 0.5$ ^[46]。在图7(f)中,近 2/3 采样点分布在 0.5 比值以上,说明白云石为该区分与碳酸盐岩溶解的主要矿物组分,与太行山区大面积裸露的巨厚的蓟县系白云岩分布有关。

$\gamma(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/\gamma(\text{HCO}_3^-)$ 和 $\gamma(\text{SO}_4^{2-})/\gamma(\text{HCO}_3^-)$ 常用来分析碳酸、硫酸参与地下水碳酸盐岩溶解情况, 仅有碳酸参与碳酸盐岩溶解时, $\gamma(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/\gamma(\text{HCO}_3^-) = 1$, $\gamma(\text{SO}_4^{2-})/\gamma(\text{HCO}_3^-) = 0$; 仅有硫酸参与碳酸盐岩溶解时, $\gamma(\text{SO}_4^{2-})/\gamma(\text{HCO}_3^-) = 1$, $\gamma(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/\gamma(\text{HCO}_3^-) = 2$ [17,26].

如图 7(g) 所示, 除 KW2 个别采样点分布在硫酸参与碳酸盐岩溶解端元外, 各类型地下水采样点主要分布在碳酸参与碳酸盐岩溶解端元, 全部采样点均远离石膏溶解线, 说明地下水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 HCO_3^- 主要来源于碳酸参与的碳酸盐岩溶解作用。

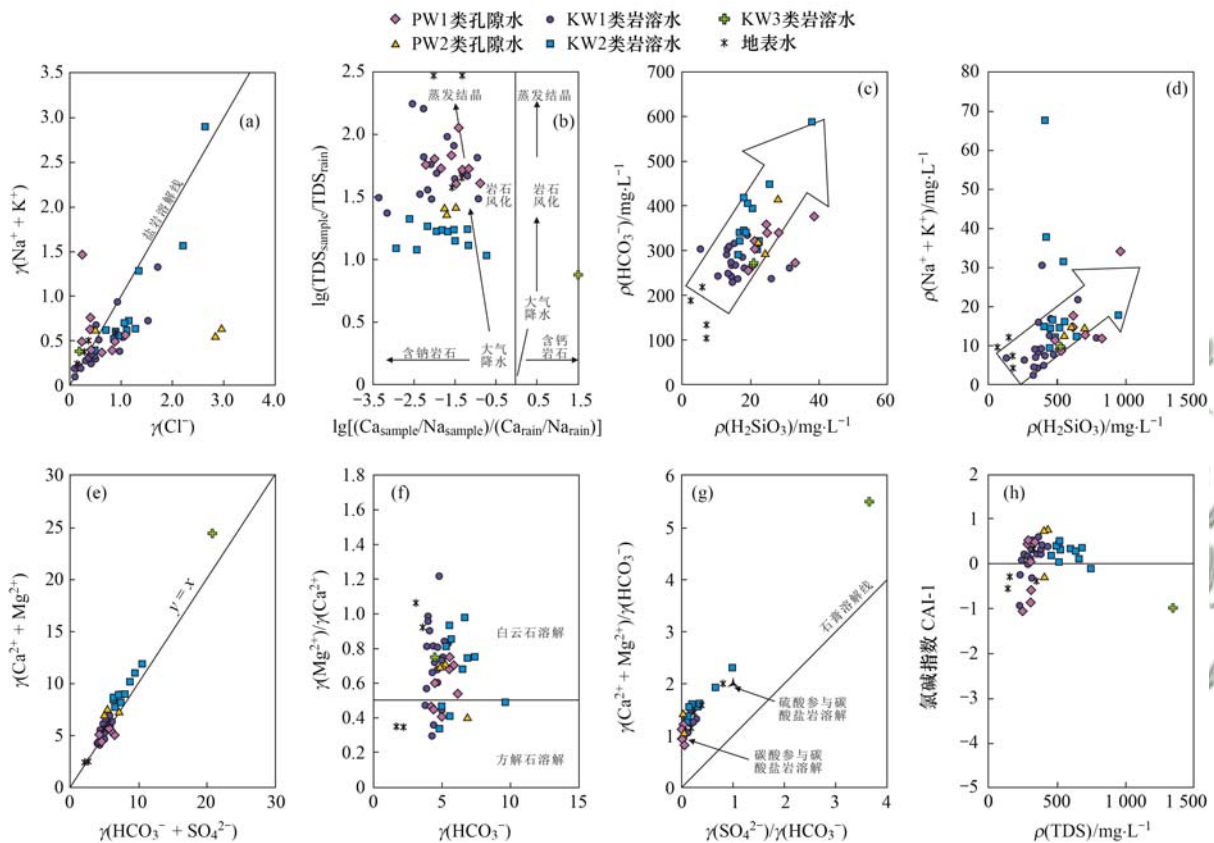


图 7 主要离子比例关系

Fig. 7 Relationship between ion concentrations

如图 7(a) 和图 7(e) 所示, 近 2/3 采样点存在明显的 $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ 亏损和 $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ 盈余现象, 岩土表面所吸附的某些阳离子与地下水中的阳离子发生的阳离子交换可造成此类现象. 采用氯碱指数 (CAI) 可判断阳离子交换的方向和强度, 地下水中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 将含水层矿物中的 Na^+ 、 K^+ 交换出来, 氯碱指数 CAI-1 为负值; 反之, 地下水中的 Na^+ 和 K^+ 交换含水层矿物中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} , 氯碱指数 CAI-1 为正值 [47], 氯碱指数计算如式 (2):

$$\text{CAI-1} = \gamma(\text{Cl}^- - \text{Na}^+ - \text{K}^+)/\gamma(\text{Cl}^-) \quad (2)$$

从氯碱指数与 TDS 关系中可以看出 [图 7(h)], 75.60% 的地下水氯碱指数为正值, 说明研究区的地下水主要发生反阳离子交换作用, 即地下水中的 Na^+ 、 K^+ 交换含水层矿物中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} , 使得水中 Na^+ 、 K^+ 降低, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量增加, 其中主要包含 61.1% 的 KW1 类、91.7% 的 KW2 类岩溶水和 55.6% 的 PW1 类、66.7% 的 PW2

类孔隙水; 全部地表水、KW3 岩溶水及少部分其他类型水采样点的氯碱指数为负值, 说明以上采样点发生正阳离子交换作用, 造成 Na^+ 、 K^+ 升高、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 降低的现象。

KW3 类岩溶水的唯一采样点 SP43 取自 160 m 深的自流水井, 水化学理化指标值表现出高 SO_4^{2-} 浓度的特点 (表 1), 此外, 全分析测试结果中 Sr 浓度高达 $16.42 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 现场地质测量结果, SP43 井开孔于中寒武统馒头组紫色砂页岩段, 主要取水层位为馒头组下部薄层白云岩夹层, 推测由于与白云岩伴生的天青石 (化学式 SrSO_4) 等硫酸盐矿物溶解造成高 SO_4^{2-} 浓度和高 Sr 浓度的结果。

3.4.3 人类活动影响

由于硝酸盐、氯化物和硫酸盐通常是对人类活动产生的污染物质较为敏感的组分, 可利用 $n(\text{NO}_3^-)/n(\text{Ca}^{2+})$ vs. $n(\text{SO}_4^{2-})/n(\text{Ca}^{2+})$ 和 $n(\text{Cl}^-)/n(\text{NO}_3^-)$ 的关系研究人类活动对地下水化

学成分的影响作用^[48,49]. 由研究区各类型水点 $n(\text{NO}_3^-)/n(\text{Ca}^{2+})$ 与 $n(\text{SO}_4^{2-})/n(\text{Ca}^{2+})$ 关系可知, 除 KW3 类岩溶水外, 其余水点受人类活动强烈影响 (图 8), 生活污水及农业活动参与了地下水化学组分的形成, 特别是 KW2 类和 KW1 类岩溶水受影响程度更大; 由于 KW3 类水的唯一水点 SP43 为自流井水, 周边不存在工矿活动, 推测该点主要受强烈的硫酸盐岩、碳酸盐岩和含钙硅酸盐风化影响. 通过研究区各类型水点的 $n(\text{Cl}^-)$ 与 $n(\text{NO}_3^-)$ 关系可知, 区内 KW2 类岩溶水主要位于生活污水端元, KW1 和 PW1 等其他类地下水主要位于肥料端元 (图 9), 说明生活污水参与了 KW2 类岩溶水地下水化学组分的形成, 农业生产活动中肥料的使用对 KW1 类岩溶水和 PW1 和 PW2 类孔隙水影响程度较大.

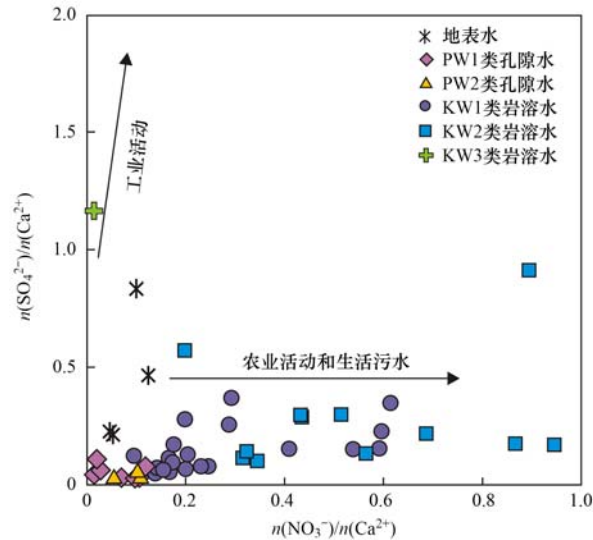


图 8 各类水中 $n(\text{NO}_3^-)/n(\text{Ca}^{2+})$ 与 $n(\text{SO}_4^{2-})/n(\text{Ca}^{2+})$ 的关系

Fig. 8 Plots of $n(\text{NO}_3^-)/n(\text{Ca}^{2+})$ and $n(\text{SO}_4^{2-})/n(\text{Ca}^{2+})$ of various groundwaters

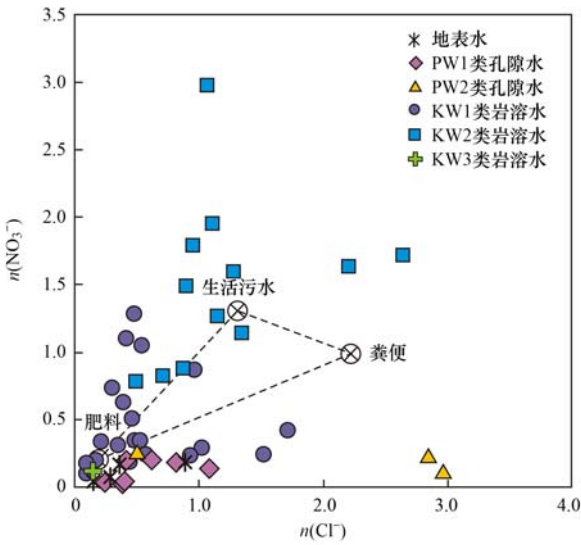


图 9 各类水中 $n(\text{Cl}^-)$ 与 $n(\text{NO}_3^-)$ 的关系

Fig. 9 Plots of $n(\text{Cl}^-)$ and $n(\text{NO}_3^-)$ of various groundwaters

3.4.4 不同来源的相对贡献

为进一步研究大气降雨、岩石风化和人类活动对地下水溶质的贡献, 使用基于元素质量守恒的正演法来计算各来源的相对贡献^[50,51]. 在考虑研究区显著的阳离子交换因素下, 综合分析大气、人类活动、碳酸盐岩和硅酸盐岩风化对地下水溶质的贡献作用 (图 10), 计算公式如下:

$$[X]_{\text{地下水}} = [X]_{\text{大气}} + [X]_{\text{人类活动}} + [X]_{\text{硅酸盐岩}} + [X]_{\text{碳酸盐岩}} \quad (3)$$

$$[\text{Cl}^-]_{\text{地下水}} = [\text{Cl}^-]_{\text{大气降水}} + [\text{Cl}^-]_{\text{人类活动}} \quad (4)$$

$$[\text{Cl}^-]_{\text{人类活动}} = [\text{Na}^+]_{\text{人类活动}} \quad (5)$$

$$[\text{HCO}_3^-]_{\text{地下水}} = [\text{HCO}_3^-]_{\text{大气}} + [\text{HCO}_3^-]_{\text{钾硅酸盐}} + [\text{HCO}_3^-]_{\text{钠硅酸盐}} + [\text{HCO}_3^-]_{\text{碳酸盐岩}} \quad (6)$$

$$[\text{K}^+]_{\text{地下水}} = [\text{K}^+]_{\text{大气}} + [\text{K}^+]_{\text{硅酸盐岩}} \quad (7)$$

$$[\text{Na}^+]_{\text{地下水}} = [\text{Na}^+]_{\text{大气}} + [\text{Na}^+]_{\text{人类活动}} + [\text{Na}^+]_{\text{硅酸盐岩}} + [\text{Na}^+]_{\text{阳离子交换}} \quad (8)$$

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{地下水}} = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{大气}} + [\text{Ca}^{2+}]_{\text{白云石}} +$$

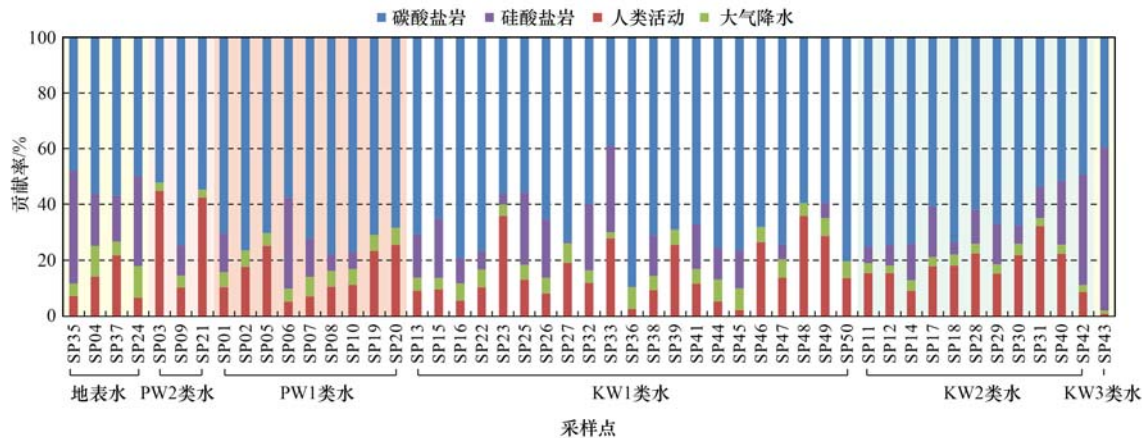


图 10 研究区不同端元对地下水总阳离子的贡献

Fig. 10 Contributions of different sources to the total dissolved cations of the samples in the study area

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{方解石}} + [\text{Ca}^{2+}]_{\text{阳离子交换}} \quad (9)$$

$$[\text{Mg}^{2+}]_{\text{地下水}} = [\text{Mg}^{2+}]_{\text{大气}} + [\text{Mg}^{2+}]_{\text{白云石}} + [\text{Mg}^{2+}]_{\text{阳离子交换}} \quad (10)$$

计算基于如下原则:①研究区大气降水取样结果确定 $[\text{Cl}^-]_{\text{大气}}$ 为 $0.042 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$;②钾、钠硅酸盐风化产生同等值的 K^+ 与 HCO_3^- 和 Na^+ 与 HCO_3^- ,即 $[\text{K}^+]_{\text{硅酸盐岩}}$ 值等于 $[\text{HCO}_3^-]_{\text{钾硅酸盐}}$, $[\text{Na}^+]_{\text{硅酸盐岩}}$ 等于 $[\text{HCO}_3^-]_{\text{钠硅酸盐}}$;③假设阳离子交换仅发生在 Na^+ 与 $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ 之间,根据电荷守恒, $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{阳离子交换}} + [\text{Mg}^{2+}]_{\text{阳离子交换}}$ 值等于2倍的 $[\text{Na}^+]_{\text{阳离子交换}}$;④ $[\text{HCO}_3^-]_{\text{碳酸盐岩}}$ 为碳酸盐岩矿物风化的结果,包括2/3的白云石矿物风化和1/3方解石矿物风化。

结果表明,各端元对研究区地表水和PW1、PW2、KW1和KW2类地下水中的阳离子的贡献作用程度依次为碳酸盐岩风化、人类活动、硅酸盐岩风化和大气降水,各贡献率均值依次为66.13%、16.82%、11.87%和5.18%;KW3类地下水中阳离子主要来自硅酸盐岩风化,贡献率为58.38%,其次为碳酸盐岩风化,贡献率为39.69%;大气降水对地表水和地下水中阳离子的贡献率较小,对各水体的贡献率均值在1.09%~7.94%。

4 结论

(1)顺平县地下水整体呈弱碱性,岩溶水的pH值变化范围7.45~8.45,均值8.07;TDS变化范围223.54~1347.80 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,均值447.32 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$;阴离子以 HCO_3^- 为主,占阴离子总浓度的65.18%,其次为 SO_4^{2-} 和 NO_3^- ,阳离子以 Ca^{2+} 为主,占阳离子总浓度的62.63%,其次为 Mg^{2+} 。孔隙水的pH值变化范围7.70~8.50,均值8.05,TDS变化范围245.89~430.00 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,均值327.88 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$;阴离子以 HCO_3^- 为主,占阴离子总浓度的80.73%,其次为 Cl^- ;阳离子以 Ca^{2+} 为主,占阳离子总浓度的64.65%,其次为 Mg^{2+} 。除 Cl^- 和 H_2SiO_3 外,其他水化学指标中岩溶水比孔隙水表现更高的均值、更大的值域范围和变异系数,代表了研究区岩溶水更易受人类活动的影响。

(2)采用水化学样品聚类分析,可将地下水划分为PW1、PW2类孔隙水和KW1、KW2、KW3类岩溶水共计5类,这5类地下水在物理化学指标上具有显著的分异性。利用水化学指标主成分分析,分别提取出孔隙水和岩溶水水质演化的各3个主成分因子,累计方差贡献率分别为83.75%和76.92%。推测孔隙水主成分因子P1受人类活动和碳酸盐岩

风化作用影响,P2受硅酸盐和碳酸盐岩风化作用影响;岩溶水主成分因子K1受碳酸盐岩风化作用影响,K2受盐岩溶解和人类活动影响,K3受硅酸盐风化作用影响。

(3)利用Gibbs图解和离子比值关系等综合研究表明,顺平县各类型地下水主要受岩石风化作用的控制,以钠长石、钾长石等矿物为主的硅酸盐岩和以白云石为主要矿物的碳酸盐岩风化作用贡献了主要的离子组分;此外,反阴阳离子交换作用造成了75.60%占比的地下水中 Na^+ 和 K^+ 降低, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 含量增加;人类活动显著影响着KW3类岩溶水以外地下水水化学的组成,特别是生活污水对KW2类岩溶水存在显著影响,肥料的使用对PW1、PW2类孔隙水和KW1类岩溶水存在显著影响。

(4)利用正演法定量计算各来源对地下水化学组分的贡献率,表明碳酸盐岩风化、人类活动、硅酸盐岩风化和大气降水对研究区地表水和PW1、PW2、KW1、KW2类地下水的贡献率均值依次为66.13%、16.82%、11.87%和5.18%;KW3类地下水主要来自硅酸盐岩风化的贡献,其次为碳酸盐岩风化。

参考文献:

- [1] Gleeson T, Befus K M, Jasechko S, *et al.* The global volume and distribution of modern groundwater[J]. *Nature Geoscience*, 2016, **9**(2): 161-167.
- [2] 中国科学院. 中国学科发展战略·地下水科学[M]. 北京: 科学出版社, 2018.
- [3] 张建云, 贺瑞敏, 齐晶, 等. 关于中国北方水资源问题的再认识[J]. *水科学进展*, 2013, **24**(3): 303-310.
Zhang J Y, He R M, Qi J, *et al.* A new perspective on water issues in North China[J]. *Advances in Water Science*, 2013, **24**(3): 303-310.
- [4] Gleeson T, Cuthbert M, Ferguson G, *et al.* Global groundwater sustainability, resources, and systems in the anthropocene[J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 2020, **48**: 431-463.
- [5] Siebert S, Burke J, Faures J M, *et al.* Groundwater use for irrigation-a global inventory [J]. *Hydrology and Earth System Sciences*, 2010, **14**(10): 1863-1880.
- [6] Li P Y, Karunanidhi D, Subramani T, *et al.* Sources and consequences of groundwater contamination [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2021, **80**(1): 1-10.
- [7] 何宝南, 何江涛, 孙继朝, 等. 区域地下水污染综合评价研究现状与建议[J]. *地学前缘*, 2022, **29**(3): 51-63.
He B N, He J T, Sun J C, *et al.* Comprehensive evaluation of regional groundwater pollution: research status and suggestions [J]. *Earth Science Frontiers*, 2022, **29**(3): 51-63.
- [8] Kreins P, Henseler M, Anter J, *et al.* Quantification of climate change impact on regional agricultural irrigation and groundwater demand[J]. *Water Resources Management*, 2015, **29**(10): 3585-3600.
- [9] Ren C B, Zhang Q Q. Groundwater chemical characteristics and controlling factors in a region of northern China with intensive

- human activity [J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2020, **17** (23), doi: 10.3390/ijerph17239126.
- [10] Hua K, Xiao J, Li S J, *et al.* Analysis of hydrochemical characteristics and their controlling factors in the Fen River of China[J]. Sustainable Cities and Society, 2020, **52**, doi:10.1016/j.scs.2019.101827.
- [11] 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.
- [12] 魏善明, 丁冠涛, 袁国霞, 等. 山东省东汶河沂南地区地下水水化学特征及形成机理[J]. 地质学报, 2021, **95** (6): 1973-1983.
- Wei S M, Ding G T, Yuan G X, *et al.* Hydrochemical characteristics and formation mechanism of groundwater in Yi'nan, East Wenhe River basin in Shandong Province[J]. Acta Geologica Sinica, 2021, **95** (6): 1973-1983.
- [13] Güler C, Thyne G D. Hydrologic and geologic factors controlling surface and groundwater chemistry in Indian Wells-Owens Valley area, southeastern California, USA [J]. Journal of Hydrology, 2004, **285** (1-4): 177-198.
- [14] Villegas P, Paredes V, Betancur T, *et al.* Assessing the hydrochemistry of the Urabá Aquifer, Colombia by principal component analysis [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2013, **134**: 120-129.
- [15] Ma R, Shi J S, Liu J C, *et al.* Combined use of multivariate statistical analysis and hydrochemical analysis for groundwater quality evolution: a case study in North China Plain [J]. Journal of Earth Science, 2014, **25** (3): 587-597.
- [16] 刘元晴, 吕琳, 孟顺祥, 等. 顺平县水资源调查评价与科学开发利用研究成果报告 [R]. 北京: 中国地质调查局, 2021.
- Liu Y Q, Lv L, Meng S X, *et al.* Report on research results of investigation and evaluation and scientific development and utilization of water resources in Shunping County [R]. Beijing: China Geological Survey, 2021.
- [17] 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, 2020, **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, 2020, **45** (6): 2232-2244.
- [18] 崔佳琪, 李仙岳, 史海滨, 等. 河套灌区地下水化学演变特征及形成机制[J]. 环境科学, 2020, **41** (9): 4011-4020.
- Cui J Q, Li X Y, Shi H B, *et al.* Chemical evolution and formation mechanism of groundwater in Hetao irrigation area [J]. Environmental Science, 2020, **41** (9): 4011-4020.
- [19] 张勇, 郭纯青, 朱彦光, 等. 云南荞麦地流域地下水水化学特征及物质来源分析[J]. 环境科学, 2019, **40** (6): 2686-2695.
- Zhang Y, Guo C Q, Zhu Y G, *et al.* Chemical characteristics of groundwater and material sources analysis in Buckwheat field, Yunnan Province [J]. Environmental Science, 2019, **40** (6): 2686-2695.
- [20] Li M J, Liu Z W, Zhang M D, *et al.* A workflow for spatio-seasonal hydro-chemical analysis using multivariate statistical techniques [J]. Water Research, 2021, **188**, doi:10.1016/j.watres.2020.116550.
- [21] Piper A M. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses [J]. Eos, Transactions American Geophysical Union, 1944, **25** (6): 914-928.
- [22] Li C Z, Li B H, Bi E P. Characteristics of hydrochemistry and nitrogen behavior under long-term managed aquifer recharge with reclaimed water: a case study in North China [J]. Science of the Total Environment, 2019, **668**: 1030-1037.
- [23] Wang W H, Wu T H, Zhao L, *et al.* Hydrochemical characteristics of ground ice in permafrost regions of the Qinghai-Tibet Plateau [J]. Science of the Total Environment, 2018, **626**: 366-376.
- [24] 何锦, 张幼宽, 赵雨晴, 等. 鲜水河断裂带虾拉沱盆地断面地下水化学特征及控制因素[J]. 环境科学, 2019, **40** (3): 1236-1244.
- He J, Zhang Y K, Zhao Y Q, *et al.* Hydrochemical characteristics and possible controls of groundwater in the Xialatuo Basin section of the Xianshui River [J]. Environmental Science, 2019, **40** (3): 1236-1244.
- [25] 张涛, 王明国, 张智印, 等. 然乌湖流域地表水水化学特征及控制因素[J]. 环境科学, 2020, **41** (9): 4003-4010.
- Zhang T, Wang M G, Zhang Z Y, *et al.* Hydrochemical characteristics and possible controls of the surface water in Ranwu Lake Basin [J]. Environmental Science, 2020, **41** (9): 4003-4010.
- [26] 黄奇波, 覃小群, 刘朋雨, 等. 硫酸对乌江中上游段岩溶水化学及 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的影响 [J]. 环境科学, 2015, **36** (9): 3220-3229.
- Huang Q B, Qin X Q, Liu P Y, *et al.* Influence of sulfuric acid to karst hydrochemical and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ in the upper and middle reaches of the Wujiang River [J]. Environmental Science, 2015, **36** (9): 3220-3229.
- [27] 张涛, 蔡五田, 李颖智, 等. 尼洋河流域水化学特征及其控制因素[J]. 环境科学, 2017, **38** (11): 4537-4545.
- Zhang T, Cai W T, Li Y Z, *et al.* Major ionic features and their possible controls in the water of the Niyang River Basin [J]. Environmental Science, 2017, **38** (11): 4537-4545.
- [28] Liu P, Hoth N, Drebenstedt C, *et al.* Hydro-geochemical paths of multi-layer groundwater system in coal mining regions-Using multivariate statistics and geochemical modeling approaches [J]. Science of the Total Environment, 2017, **601-602**: 1-14.
- [29] Ravikumar P, Somashekar R K. Principal component analysis and hydrochemical facies characterization to evaluate groundwater quality in Varahi riverbasin, Karnataka state, India [J]. Applied Water Science, 2015, **7** (2): 745-755.
- [30] Shekha Y A. Evaluation of water quality for Greater Zab River by principal component analysis/factor analysis [J]. Iraqi Journal of Science, 2016, **57** (4B): 2650-2663.
- [31] Yang W J, Zhao Y, Wang D, *et al.* Using principal components analysis and IDW Interpolation to determine spatial and temporal changes of surface water quality of Xin'anjiang River in Huangshan, China [J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2020, **17** (8), doi: 10.3390/ijerph17082942.
- [32] Ewaid S H, Abed S A, AL-Ansari N, *et al.* Development and evaluation of a water quality index for the Iraqi Rivers [J]. Hydrogeology, 2020, **7** (3), doi:10.3390/hydrology7030067.
- [33] Mgbenu C N, Egbueri J C. The hydrogeochemical signatures, quality indices and health risk assessment of water resources in Umunya district, southeast Nigeria [J]. Applied Water Science, 2019, **9** (1), doi: 10.1007/s13201-019-0900-5.
- [34] Arora S, Keshari A K. Pattern recognition of water quality variance in Yamuna River (India) using hierarchical agglomerative cluster and principal component analyses [J].

- Environmental Monitoring and Assessment, 2021, **193**(8), doi: 10.1007/S10661-021-09318-1.
- [35] Liu C W, Lin K H, Kuo Y M. Application of factor analysis in the assessment of groundwater quality in a Blackfoot disease area in Taiwan[J]. Science of the Total Environment, 2003, **313**(1-3): 77-89.
- [36] Marghade D, Malpe D B, Rao N S. Identification of controlling processes of groundwater quality in a developing urban area using principal component analysis[J]. Environmental Earth Sciences, 2015, **74**(7): 5919-5933.
- [37] Gibbs R J. Mechanisms controlling world water chemistry[J]. Science, 1970, **17**(3962): 1088-1090.
- [38] Li Z J, Yang Q C, Yang Y S, *et al.* Isotopic and geochemical interpretation of groundwater under the influences of anthropogenic activities[J]. Journal of Hydrogeology, 2019, **576**: 685-697.
- [39] Marandi A, Shand P. Groundwater chemistry and the Gibbs Diagram[J]. Applied Geochemistry, 2018, **97**: 209-212.
- [40] Gaillardet J, Dupré B, Louvat P, *et al.* Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers[J]. Chemical Geology, 1999, **159**(1-4): 3-30.
- [41] Gan Y Q, Zhao K, Deng Y M, *et al.* Groundwater flow and hydrogeochemical evolution in the Jiangnan Plain, central China[J]. Hydrogeology Journal, 2018, **26**(5): 1609-1623.
- [42] Mukherjee A, Fryar A E. Deeper groundwater chemistry and geochemical modeling of the arsenic affected western Bengal basin, west Bengal, India[J]. Applied Geochemistry, 2008, **23**(4): 863-894.
- [43] Wu Y, Gibson C E. Mechanisms controlling the water chemistry of small lakes in northern Ireland[J]. Water Research, 1996, **30**(1): 178-182.
- [44] Zhu B Q, Yu J J, Qin X G, *et al.* Climatic and geological factors contributing to the natural water chemistry in an arid environment from watersheds in northern Xinjiang, China [J]. Geomorphology, 2012, **153-154**: 102-114.
- [45] Ma R, Wang Y X, Sun Z Y, *et al.* Geochemical evolution of groundwater in carbonate aquifers in Taiyuan, northern China [J]. Applied Geochemistry, 2011, **26**(5): 884-897.
- [46] Pu J B, Yuan D X, Xiao Q, *et al.* Hydrogeochemical characteristics in karst subterranean streams: a case history from Chongqing, China [J]. Carbonates and Evaporites, 2015, **30**(3): 307-319.
- [47] Thakur T, Rishi M S, Naik P K, *et al.* Elucidating hydrochemical properties of groundwater for drinking and agriculture in parts of Punjab, India [J]. Environmental Earth Sciences, 2016, **75**(6), doi: 10.1007/s12665-016-5306-1.
- [48] Fan B L, Zhao Z Q, Tao F X, *et al.* Characteristics of carbonate, evaporite and silicate weathering in Huanghe River basin: a comparison among the upstream, midstream and downstream [J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2014, **96**: 17-26.
- [49] Meng Z L, Yang Y G, Qin Z D, *et al.* Evaluating temporal and spatial variation in nitrogen sources along the lower reach of Fenhe river (Shanxi Province, China) using stable isotope and hydrochemical tracers [J]. Water, 2018, **10**(2), doi:10.3390/w10020231.
- [50] Xu Z F, Liu C Q. Chemical weathering in the upper reaches of Xijiang River draining the Yunnan-Guizhou Plateau, Southwest China [J]. Chemical Geology, 2007, **239**(1-2): 83-95.
- [51] 涂春霖, 尹林虎, 和成忠, 等. 珠江源区小黄泥河流域地表水水化学组成特征及控制因素 [J]. 环境科学, 2022, **43**(4): 1885-1897.
- Tu C L, Yin L H, He C Z, *et al.* Hydrochemical composition characteristics and control factors of Xiaohuangni river basin in the upper Pearl River [J]. Environmental Science, 2022, **43**(4): 1885-1897.

CONTENTS

Pollution Characteristics and Factors Influencing the Reduction in Ambient PM _{2.5} in Beijing from 2018 to 2020	LIU Bao-xian, LI Qian, SUN Rui-wen, <i>et al.</i>	(2409)
Spatio-temporal Distribution Characteristics of Secondary Aerosol in Beijing-Tianjin-Hebei Urban Agglomeration in Winter	YAO Qing, YANG Xu, TANG Ying-xiao, <i>et al.</i>	(2421)
Changes in Secondary Inorganic Ions in PM _{2.5} at Different Pollution Stages Before and After COVID-19 Control	JIANG Nan, HAO Xue-xin, HAO Qi, <i>et al.</i>	(2430)
On-line Measurement of Trace Elements in PM _{2.5} in Winter in Urban Taiyuan, China: Levels and Source Apportionment	CUI Yang, GUO Li-li, LI Hong-yan, <i>et al.</i>	(2441)
Characteristics and Source Apportionment of Black Carbon Over the Eastern Tibetan Plateau	WANG Hong-lei, LIU Si-han, ZHAO Tian-liang, <i>et al.</i>	(2450)
Characteristics and Source Apportionment of Volatile Organic Compounds in Zhanjiang in Summer	PANG Xiao-die, GAO Bo, CHEN Lai-guo, <i>et al.</i>	(2461)
Ozone Pollution Characteristics and Sensitivity During the Ozone Pollution Days in Summer 2021 of Xinxiang City	HOU Mo, JIANG Xiao-mei, ZHAO Wen-peng, <i>et al.</i>	(2472)
Influence of Typhoon Nangka Process on Ozone Pollution in Hainan Island	FU Chuan-bo, DAN Li, TONG Jin-he, <i>et al.</i>	(2481)
Health Impacts of Air Pollution in Tianjin	HUA Kun, LUO Zhong-wei, JIA Bin, <i>et al.</i>	(2492)
Analysis of Change and Driving Factors of River Environmental Quality in China from 2002 to 2020	YANG Chuan-xi, XUE Yan, GAO Chang, <i>et al.</i>	(2502)
Spatiotemporal Pattern and Driving Force Analysis of Ecological Environmental Quality in Typical Ecological Areas of the Yellow River Basin from 1990 to 2020	WANG Fang, LI Wen-hui, LIN Yan-min, <i>et al.</i>	(2518)
Response of Water Quality in Small Reservoirs to Landscape Composition, Landscape Configuration, and Reservoir Characteristics in the Upper Reaches of the Yangtze River During Dry Season	ZHONG Yong-lin, RAN Jiao-jiao, WEN Wen, <i>et al.</i>	(2528)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Typical Endocrine Disrupting Chemicals in Drains Flowing into the Yellow River of Ningxia	LI Ling-yun, GAO Li, ZHENG Lan-xiang, <i>et al.</i>	(2539)
Occurrence Characteristics of Microplastics and Metal Elements in the Surface Water of Huangpu River and Their Associations with Metal Resistance Genes	LU Jia-wei, XU Chen-ye, HU Chun, <i>et al.</i>	(2551)
Spatial Distribution Characteristics and Source Analysis of Heavy Metals in Urban River Surface Sediments from the Lanzhou Reach of the Yellow River	LI Jun, LI Xu, LI Kai-ming, <i>et al.</i>	(2562)
Distribution and Release Potential of Soil Phosphorus Fractions in Water-level Fluctuation Zone of the Tributary Bay, Three Gorges Reservoir	ZHANG Xue, ZHU Bo, <i>et al.</i>	(2574)
Distribution and Pollution Assessment of Nutrients in the Surface Sediments of Lake in Huoqiu County	LIU Hai, ZHAO Guo-hong, <i>et al.</i>	(2583)
Analysis of Influencing Factors of Chlorophyll-a in Lake Taihu Based on Bayesian Network	LIU Jie, HE Yun-chuan, DENG Jian-ming, <i>et al.</i>	(2592)
Hydrochemical Characteristics and Control Factors of Groundwater in Shunping County, Hebei Province	LIU Yuan-qing, ZHOU Le, LÜ Lin, <i>et al.</i>	(2601)
Distribution, Transformation, and Fate of Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Drinking Water Treatment	ZHONG Ting-ting, LIN Tao, LIU Wei, <i>et al.</i>	(2613)
Removal of Cr(VI) via a Nickel Ferrite/Activated Carbon Composite Under Batch Experiments: Study of Characterization, Performance, and Mechanism	ZHANG Hua, LI Rong-hua, CHEN Jin-xiong, <i>et al.</i>	(2622)
Degradation of SMX with Peracetic Acid Activated by Nano Core-shell Co@NC Catalyst	ZHENG Ting-lu, ZHANG Long-long, CHEN Jia-bin, <i>et al.</i>	(2635)
Adsorption Characteristics of Arsenic and Cadmium by FeMnNi-LDH Composite Modified by Fulvic Acid and Its Mechanisms	HE Ya-xin, KE Xin-yi, WEI Shi-qiang, <i>et al.</i>	(2646)
Adsorption Mechanism for Phosphate in Aqueous Solutions of Calcium/Aluminum-rich Sludge Biochar Composite	OUYANG Zhu, CAO Lu, WANG Bing-qian, <i>et al.</i>	(2661)
Sludge Biochar Modified by B-doped and Its Adsorption Behavior and Mechanism of 1,2-DCA in Water	ZHOU Jia-wei, SHI Wei-lin, XU Wei, <i>et al.</i>	(2671)
Response of Forest Ecosystems to Decreasing Atmospheric Nitrogen Deposition	XIE Dan-ni, YANG Dong-xing, DUAN Lei, <i>et al.</i>	(2681)
Impacts of Climate Change and Human Activities on Vegetation Restoration in Typical Grasslands of China	ZHANG Liang-xia, YUE Xiao, ZHOU De-cheng, <i>et al.</i>	(2694)
Spatial-temporal Variation in Net Primary Productivity in Terrestrial Vegetation Ecosystems and Its Driving Forces in Southwest China	XU Yong, HUANG Hai-yan, DAI Qiang-yu, <i>et al.</i>	(2704)
Effects of Different Carbon Inputs on Soil Stoichiometry in Tianshan Mountains	MA Xin-yu, GONG Lu, ZHU Hai-qiang, <i>et al.</i>	(2715)
Effects of Nitrogen and Phosphorus Addition on Soil Nutrient Content and Stoichiometry in Desert Grassland	LIU Shu-xuan, AN Hui, ZHANG Xin-wen, <i>et al.</i>	(2724)
Effect of <i>Spartina alterniflora</i> Invasion on Soil C:N:P Stoichiometry in Coastal Wetland of Hangzhou Bay	LI Wen-qi, XIANG Qi, XIE Xue-feng, <i>et al.</i>	(2735)
Effects of 24 Years Different Straw Return on Soil Carbon, Nitrogen, Phosphorus, and Extracellular Enzymatic Stoichiometry in Dryland of the Loess Plateau, China	YAO Zhi-xia, ZHOU Huai-ping, XIE Wen-yan, <i>et al.</i>	(2746)
Carbon Sequestration Characteristics Under Natural Vegetation Restoration in Ziwuling Area of the Loess Plateau	XU Xiao-ming, ZHANG Xiao-ping, WANG Hao-jia, <i>et al.</i>	(2756)
Effects of Short-term Nitrogen Addition on Soil Organic Carbon Components in <i>Robinia pseudoacacia</i> L. Plantation	JIAN Jun-nan, LIU Wei-chao, ZHU Yu-fan, <i>et al.</i>	(2767)
Response of Soil Organic Carbon Accumulation in Paddy Fields in Fujian Province to Future Temperature Increases	CHE Yan, QIU Long-xia, WU Ling-yun, <i>et al.</i>	(2775)
Species, Habitat Characteristics, and Screening Suggestions of Cadmium Hyperaccumulators in China	ZHAO Xiao-feng, LEI Mei, CHEN Tong-bin, <i>et al.</i>	(2786)
Research Progress on Spatial Differentiation and Influencing Factors of Soil Heavy Metals Based on Geographical Detector	GONG Cang, WANG Shun-xiang, LU Hai-chuan, <i>et al.</i>	(2799)
Geochemical Background and Baseline Value of Soil Chemical Elements in Hebei Province	ZHANG Li-ting, CHENG Hang-xin, XIE Wei-ming, <i>et al.</i>	(2817)
Distribution Characteristics, Ecological Risks, and Source Identification of Heavy Metals in Cultivated Land Under Non-grain Production	QIU Le-feng, ZHU Jin-xia, PAN Yi, <i>et al.</i>	(2829)
Source Analysis and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in the Arable Soil at the Geological High Background, Based on the Township Scale	YU Fei, WANG Jia-bin, WANG Rui, <i>et al.</i>	(2838)
Solid-solution Partitioning Coefficients and Environmental Risk of Cd and Pb in Soil in Chang-Zhu-Tan Area	LI Yu-ying, PENG Chi, LIU Le-le, <i>et al.</i>	(2849)
Ecological Risk and Migration Patterns of Heavy Metals in Soil and Crops in the Lead-Zinc Mining Area in Guizhou, China	MA Hong-hong, ZHANG Li, GUO Fei, <i>et al.</i>	(2856)
Mercury Pollution in Dryland Soil and Evaluation of Maize Safety Production in Guizhou Province	MA Li-jun, ZHOU Lang, SONG Bo, <i>et al.</i>	(2868)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of PAHs in the Soil of Wild <i>Forsythia Suspensa</i> in Shanxi	GUO Jia-jia, WANG Qi, KANG Min-jie, <i>et al.</i>	(2879)
Effects of P on the Uptake and Transport of Cd and As in Wheat Seedlings	WANG Yun, ZHAO Peng, LI Guang-xin, <i>et al.</i>	(2889)
Effects of Silicon Application on Arsenic Sequestration in Iron Plaque and Arsenic Translocation in Rice	LI Lin-feng, WEN Wei-fa, XU Zi-sheng, <i>et al.</i>	(2899)
Characteristics of Soil Microbial Community in Different Habitats in the Process of Ecological Restoration of Haifeng Wetland in Guangdong	MA Jiao-jiao, GAO Chang-jun, YI Xiao-qing, <i>et al.</i>	(2908)
Taxonomic and Functional Diversity of Soil Microbial Communities in Subalpine Meadow with Different Degradation Degrees in Mount Wutai	LUO Zheng-ming, LIU Jin-xian, HU Yan-qiu, <i>et al.</i>	(2918)
Effects of the Transformation from Natural Alpine Grassland to Mixed Artificial Grassland on the Characteristics of Soil Microbial Community	YU Hao, LIU Yue, DENG Ye, <i>et al.</i>	(2928)
Effects of Chinese Milk Vetch Returning Incorporated with Chemical Fertilizer Reduction on the Composition and Function of Soil Bacterial Communities in Paddy Fields	ZHANG Ji-shi, LIU Chun-zeng, ZHENG Chun-feng, <i>et al.</i>	(2936)
Effects of Long-term Sod Cultivation on Chinese Hickory Plantation Soil Fungal Community and Enzyme Activities	HU Ying-bing, LIANG Chen-fei, JIN Jin, <i>et al.</i>	(2945)
Effects of Microplastic High-density Polyethylene on Cotton Growth, Occurrence of <i>Fusarium</i> wilt, and Rhizosphere Soil Bacterial Community	ZHANG Hao, SUN Jie, YANG Hui-ying, <i>et al.</i>	(2955)
Nitrogen Metabolism and Flora Characteristics of Bacteria Algae Complex System	ZHAO Zhi-rui, WU Hai-miao, MA Chao, <i>et al.</i>	(2965)
Analysis of Carbon Emissions and Influencing Factors in China Based on City Scale	WU Jian-sheng, JIN Xue-ru, WANG Han, <i>et al.</i>	(2974)
How Do Carbon Trading Policies Affect Industrial Carbon Productivity: Quasi-natural Experiments from Chinese Provincial Data	FANG Qi, LI Shao-ping, <i>et al.</i>	(2983)
Influence of the Classification of Municipal Solid Wastes on the Reduction of Greenhouse Gas Emissions: A Case Study of Qingdao City, China	CHEN Ji-hong, BIAN Rong-xing, ZHANG Ting-xue, <i>et al.</i>	(2995)
Quantitative Analysis of Spatio-temporal Evolution Characteristics of Seasonal Average Maximum Temperature and Its Influence by Atmospheric Circulation in China from 1950 to 2019	SU Yue, LU Chun-yan, HUANG Yu-fei, <i>et al.</i>	(3003)