

目次

疫情期间人为源减排对城市大气氧化性的影响	朱剑蓝, 秦墨梅, 朱嫣红, 胡建林 (617)
不同天气形势对南京地区双高污染的输送及潜在源区分析	秦阳, 胡建林, 孔海江 (626)
不同方法判定南京臭氧生成敏感区的差异	陈柑羽, 李勋, 李琳, 秦墨梅, 谢鸣捷, 王鸣, 李婧祎, 胡建林 (635)
2006~2021 年夏半年上海臭氧浓度特征及其大气环流背景分析	郑庆峰, 梁萍, 段玉森, 林燕芬, 张宋嘉, 徐卫忠 (645)
基于大气成分观测网的山西省近地面 O ₃ 体积分数分布特征	李莹, 王淑敏, 裴坤宁, 闫世明, 孙鸿博, 张逢生, 高兴艾 (655)
伊宁市夏季大气臭氧生成机制及减排策略	王文婷, 谷超, 李丽明, 李新琪, 郑镇森, 耿春梅, 王晓丽, 杨文 (668)
运城市四季 VOCs 特征、来源及臭氧形成敏感物种	阴世杰, 刘新翌, 刘亚非, 李晨露, 张晨, 张欢, 王正, 程强 (678)
郑州市秋冬季污染过程中大气 VOCs 污染特征、来源解析及活性分析	赖梦洁, 张栋, 于世杰, 宋鑫帅, 李晚, 张瑞芹 (689)
郑州市 PM _{2.5} 中有机的污染特征、来源解析及二次生成	李子涵, 董喆, 尚瑞琪, 孔梓涵, 李晚, 张瑞芹 (700)
中国三大城市群 PM _{2.5} 浓度非线性变化分析	吴舒祺, 顾杨旸, 张天岳, 赵文吉 (709)
基于 LEAP 模型的临港新片区中长期碳排放预测及减排潜力分析	吴琮, 马昊, 任洪波, 郭明星, 陈鹏, 李琦芬 (721)
碳交易背景下中国华北地区碳代谢格局变化	郑宏媚, 沈方, 许光耀, 关欣 (732)
考虑区域特点和车型差异的氢燃料电池汽车全生命周期减碳预测分析	马菁, 蔡旭, 张春梅, 兰利波, 陈轶嵩, 付佩 (744)
我国主要河流水系硝态氮污染特征及定量源解析	韦英怀, 胡敏鹏, 陈丁江 (755)
不同时空尺度下土地利用结构与空间格局对苏州水质的影响	谭娟, 熊丽君, 王卿, 任志文, 朱丹丹, 王敏 (768)
深圳市 2015~2021 年雨源型河流水质时空变化及其对降雨的响应	韦必颖, 成建梅, 苏晓煜, 程天舜 (780)
河南黄河改道区浅层地下水化学特征与主控污染源解析	王帅, 任宇, 郭红, 曹文庚, 李祥志, 肖舜禹 (792)
北京西山岩溶地下水化学特征及成因分析	郭高轩, 代垠东, 许亮, 朱琳, 欧志亮, 戚琦, 辛宝东 (802)
店埠河流域地表水-地下水水化学特征及其成因分析	郑涛, 秦先燕, 吴剑雄 (813)
张家口地区枯水期地下水水化学特征及其成因机制分析	金爱芳, 殷秀兰, 李长青, 李文娟, 庞菊梅, 金晓媚 (826)
黄河中下游典型抗性细菌及抗性基因污染分布	闵威, 高明昌, 孙绍芳, 宋茜茜, 邱立平 (837)
制药废水中抗生素抗性的污染特征、检测手段和控制方法	彭安萍, 高虎, 张新波 (844)
水体组分对聚苯乙烯纳米颗粒聚沉行为的影响	汤端阳, 郑文丽, 陈关潼一, 陈思莉, 陈尧, 赵晓丽, 汪浩 (854)
富磷废弃钙基生物炭对水体中铅的去除	刘天, 吕思璐, 杜兴国, 程敏, 谢燕华 (862)
壳聚糖改性生物炭的制备及其对水溶液中 Cd ²⁺ 的吸附机制	姜凌, 安靖玥, 岳小琼, 李亚雄, 夏秋乐, 祝婷文佳, 柴丽红 (873)
硼掺杂介孔炭吸附四环素的效能与机制	邹震, 许路, 乔伟, 唐茂森, 金鹏康 (885)
磁性含磷油茶壳生物炭对水中磺胺甲噁唑的吸附特性	韩帅鹏, 唐李文, 刘勤, 林家亮, 李晚慢, 程建华, 胡勇有 (898)
广东省高分辨率温室气体排放清单及特征	卢清, 唐明双, 廖彤, 黄志炯, 钟庄敏, 宋佩珊, 沈劲, 张智胜, 梁小明, 孙家仁, 陈来国 (909)
辽河口“退塘还湿”修复区生态系统 CO ₂ 交换及其环境调控	刘思琪, 陈虹, 邢庆会, 程浩, 韩建波, 徐雪梅 (920)
生物炭施用两年后对热带地区稻菜轮作土壤 N ₂ O 和 CH ₄ 排放的影响	胡煜杰, 唐瑞杰, 胡天怡, 陈琦琦, 汤水荣, 阮延正, 孟磊 (929)
生物炭改良盐碱地研究与应用进展	魏盈, 焦乐, 张鹏, 刘福德, 肖辉, 董昱辰, 代红文 (940)
免耕对农田土壤团聚体的影响研究: Meta 分析	徐艺萍, 饶越悦, 孟艳, 温媛, 孟维伟, 王旭清, 李宗新, 刘开昌, 代红翠 (952)
黔中喀斯特地区典型县域碳储量时空演变及多情景模拟预测: 以普定县为例	李月, 罗红芬 (961)
不同改良剂对酸性紫色土团聚体和有机碳的影响	李越, 徐曼, 谢永红, 王颖, 黄容, 谢军, 王子芳, 高明 (974)
Ca 改性生物炭对土壤磷赋存形态影响及稳定化机制	张超, 翟付杰, 单保庆 (983)
秦岭中段不同恢复阶段弃耕农田植物多样性变化及其驱动因素	闫成龙, 薛悦, 王艺菲, 康海斌, 王得祥 (992)
我国典型制药厂污染场地中抗生素的污染特征及生态风险	杨炳彬, 黄争, 赵建亮, 何良英, 刘有胜, 胡立新, 石义静, 应光国 (1004)
广州市土壤多环芳烃污染特征及风险评估	邹子航, 陈莲, 张培珍, 王雨茜, 王振江, 林森, 唐翠明, 罗国庆, 钟建武, 李智毅, 王圆 (1015)
基于源导向的土壤重金属风险评价及管控因子分析	潘泳兴, 陈盟, 王楠楠 (1026)
基于 Monte-Carlo 模拟的湖南省典型工厂周边农田土壤重金属区域潜在生态风险特征及来源解析	罗豪杰, 潘俊, 陈小霞, 张敏, 沈良辰, 李歆, 丁平, 蔡丹, 蔡立梅, 胡国成 (1038)
基于参数优化和蒙特卡罗模拟的砷污染地块健康风险评估	袁贝, 刘虎鹏, 杜平, 陈娟, 张云慧, 张昊 (1049)
基于 APCS-MLR 和 PMF 模型的赤泥堆场周边耕地土壤重金属污染源解析	沈智杰, 李杰芹, 李彩霞, 廖泽源, 梅楠, 罗程钟, 王定勇, 张成 (1058)
PE-Cd 复合污染土壤中 Cd 释放迁移特征及机制	王迪, 徐绍辉, 邵明艳, 林青 (1069)
氯代乙烯的厌氧微生物还原脱氯特性	李伟, 刘贵平, 刘峻, 吕良华, 乔文静, 余欣, 张晚晓, 蒋建东 (1080)
昭通市农田土壤和蔬菜重金属污染评价及相关性分析	张好, 董春雨, 杨海婵, 孙思静, 韩宇, 黄祖志, 张乃明, 包立 (1090)
钝化剂对轻中度镉污染农田的安全利用效果	王晓晶, 张东明, 曹阳, 吕家琰, 代允超 (1098)
氧化石墨烯负载铁锰复合材料对镉污染土壤的钝化修复	袁婧, 吴骥子, 连斌, 袁峰, 孙洪, 田欣, 赵科理 (1107)
关键生育期施加外源灌溉水对水稻镉吸收转运的影响	周霞, 胡雨丹, 周航, 陈琼, 谭文韬, 曾鹏, 辜娇峰, 廖柏寒 (1118)
外源锌对镉胁迫下玉米幼苗生长及根系构型分级的影响	张辉红, 魏畅, 柳海涛, 张静静, 刘芳, 赵颖, 张雪海, 李鸽子, 姜瑛 (1128)
稀土元素铈对镉胁迫下小麦幼苗生长的缓解效应	张静静, 徐正阳, 焦秋娟, 范丽娜, 刘芳, 赵颖, 宋佳, 化党领, 李鸽子, 柳海涛 (1141)
根施伯克氏菌对小麦镉吸收转运的两段式阻控作用	郭佳佳, 王常荣, 刘仲齐, 黄青青, 张长波, 黄永春, 薛卫杰, 孙约兵 (1150)
高密度聚乙烯微塑料与氯噻磺隆对大豆生长和根际细菌群落的复合胁迫效应	胡晓玥, 滑紫微, 姚伦广, 杜丽, 牛秋红, 李玉英, 闫路, 陈兆进, 张浩 (1161)
微塑料的人体富集及毒性机制研究进展	包亚博, 王成尘, 彭吾光, 依代倩, 向萍 (1173)
机器学习在微塑料识别与环境风险评估中的应用研究进展	白润昊, 范瑞琪, 刘琪, 刘勤, 严昌荣, 崔吉晓, 何文清 (1185)
微塑料与农田土壤中典型污染物的复合污染研究进展	侯宇晴, 李冰, 王金花, 宋文慧, 王兰君, 王军, 朱鲁生 (1196)
水中微/纳塑料电化学检测及去除的研究进展	郑伟康, 刘振中, 项晓方 (1210)
基于分布式认知理论的农户面源污染治理支付意愿影响因素	郭晨浩, 李林霏, 夏显力 (1222)

店埠河流域地表水-地下水水化学特征及其成因分析

郑涛, 秦先燕, 吴剑雄

(安徽省地质调查院(安徽省地质科学研究所), 合肥 230001)

摘要:巢湖是我国水污染防治的重点水体,但近年来一直处于较高的富营养化水平。以巢湖二级支流店埠河流域内的地表水和地下水为研究对象,测试不同水体水化学组成和氢氧同位素值,综合运用数理统计、Piper 三线图、Gibbs 图和离子比值等方法,分析其季节性和空间变化特征,探讨地表水和地下水的水化学特征和形成机制。结果表明,①大气降水是店埠河流域地表水和地下水的主要补给来源,地表水的蒸发分馏效应比地下水更显著。不同时期,地表水比地下水更富集氢氧稳定同位素。地表水和地下水中氢氧稳定同位素均呈季节性变化特征,丰水期相对富集,枯水期相对贫化。②店埠河流域地表水和地下水均为弱碱性水,地表水中各离子浓度明显小于地下水,地表水中阳离子以 Ca^{2+} 和 Na^+ 为主,地下水中阳离子以 Ca^{2+} 为主,水体中的优势阴离子均为 HCO_3^- 。地表水的水化学类型以 $\text{HCO}_3\cdot\text{Cl}\cdot\text{Na}\cdot\text{Ca}$ 型水为主,地下水以 $\text{HCO}_3\cdot\text{Na}\cdot\text{Ca}$ 型水为主。③地表水和地下水主要水化学指标浓度具有一定的时空差异性。从丰水期到枯水期,地表水中 TDS 、 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 和 SO_4^{2-} 浓度整体呈现上升趋势。地下水中 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度整体变化不大,略有增加趋势, Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 浓度整体呈上升趋势。从上游到下游,地表水中主要水化学指标浓度呈现先减小后增大的趋势, NO_3^- 浓度增幅最大。地下水在径流方向上主要水化学指标浓度整体变化不大,但呈现出排泄区大于补给区的规律。④水体水化学特征的形成主要受水-岩作用控制,同时还受到人为因素影响。水-岩作用主要为硅酸盐岩、盐岩和碳酸盐岩等矿物的风化溶解。污水处理厂污水、生活污水和粪肥等污染物已明显改变了局部水体的水化学特征。⑤与2016年相比,地表水中的 NO_3^- 浓度已有不同程度地减少,当地政府进行的氮污染控制工作已取得一定成效,但仍需在店埠河下游、部分支流(定光河和马桥河)和部分居民点加强对污水及粪肥的污染防控。

关键词: 店埠河流域; 水化学特征; 水化学成因; 离子来源; 氢氧稳定同位素; 巢湖

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2024)02-0813-13 DOI: 10.13227/j.hjks.202303158

Hydrochemical Characteristics and Its Origin of Surface Water and Groundwater in Dianbu River Basin

ZHENG Tao, QIN Xian-yan, WU Jian-xiong

(Geological Survey of Anhui Province (Anhui Institute of Geological Sciences), Hefei 230001, China)

Abstract: Chaohu lake is a key water body for water pollution prevention and treatment in our country. However, it has been at a higher eutrophication level recently. Here, the surface water and groundwater in the Dianbu River Basin, a secondary tributary of Chaohu Lake, were taken as the research object. In order to test the hydrochemical composition and hydrogen and oxygen isotope values of different water bodies, 30 groups of surface water samples, 36 groups of groundwater samples, 16 groups of hydrogen and oxygen stable isotope samples, and 18 groups of groundwater hydrogen and oxygen stable isotope samples were collected in August 2021 (wet season), November 2021 (normal season), and February 2022 (dry season). The seasonal and spatial variation characteristics were analyzed to explore the hydrochemical characteristics and formation mechanism of water bodies by means of mathematical statistics, Piper triangular diagram, Gibbs figures, and ion ratios. The following results were obtained: ① precipitation was the main source of surface water and groundwater in Dianbu River Basin, and the evaporation fractionation effect of surface water was more significant than that of groundwater. At different periods, the surface water was more enriched with stable isotopes of hydrogen and oxygen than groundwater. The stable isotopes of hydrogen and oxygen in water showed seasonal variation, relative enrichment in the wet season, and depletion in the dry season. ② Both surface water and groundwater in the Dianbu River Basin were weakly alkaline, and the concentration of ions in surface water was significantly lower than that in groundwater. Ca^{2+} and Na^+ were the main cations in surface water, Ca^{2+} was the main cation in groundwater, and the dominant anion in all water was HCO_3^- . The hydrochemical typology of surface water was mainly $\text{HCO}_3\cdot\text{Cl}\cdot\text{Na}\cdot\text{Ca}$, and that of groundwater was mainly $\text{HCO}_3\cdot\text{Na}\cdot\text{Ca}$. ③ The concentrations of the main hydrochemical indexes of surface water and groundwater showed certain seasonal and spatial differences. From the wet season to the dry season, the concentrations of TDS , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , and SO_4^{2-} in surface water showed an increasing trend on the whole. The concentrations of Na^+ , Ca^{2+} , and Mg^{2+} in groundwater showed little change but increased slightly, whereas the concentrations of Cl^- , SO_4^{2-} , and NO_3^- showed an increasing trend on the whole. The concentrations of Cl^- , SO_4^{2-} , and NO_3^- in the water showed relatively large seasonal fluctuations. From upstream to downstream, the concentrations of the main hydrochemical indexes in surface water first decreased and then increased, among which the concentration of NO_3^- increased the most. The concentrations of the main hydrochemical indexes of groundwater in the direction of runoff changed little overall, but the concentration in the discharge area was higher than that in the recharge area. ④ The formation of hydrochemical characteristics of the water was mainly controlled by water-rock interaction but was also influenced by human factors. The water-rock action was mainly the weathering dissolution of silicate rock, salt rock, and carbonate rock. Man-made pollutants such as sewage from a sewage treatment plant, domestic sewage, and feces had obviously changed the hydrochemical characteristics of the local water. ⑤ Compared with that in 2016, the concentration of NO_3^- in surface water showed a certain degree of reduction. The nitrogen pollution control work carried out by the local government had achieved certain results, but it was still necessary to strengthen the pollution prevention and control of sewage and feces in the downstream of the Dianbu River, some tributaries (such as the Dingguang River and Maqiao River), and some residential areas.

收稿日期: 2023-03-19; 修订日期: 2023-05-05

基金项目: 安徽省重点研究与开发计划项目(202104j07020005)

作者简介: 郑涛(1988~),男,硕士,高级工程师,主要研究方向为地下水环境, E-mail: ahdzyt@163.com

Key words: Dianbu River Basin; hydrochemical characteristics; hydrochemical origin; ion sources; stable isotopes of hydrogen and oxygen; Chaohu Lake

水体的水化学成分是水体与自然界岩石和土壤长期相互作用的产物^[1],同时也受控于人为因素的影响^[2]. 人类活动的不断加剧增加了水体水化学特征的时空差异性^[3]. 对流域内水体水化学特征和形成机制的研究可反映岩石风化、大气沉降和人类活动的影响^[4]. 杨琴等^[5]利用 Piper 三线图、Gibbs 图和离子比值法定性分析了不同水体水化学特征及控制因素,得出河水和泉水水化学组成受岩石风化作用控制,不同季节河水主要离子时空变化均存在差异性. 孔晓乐等^[6]通过对滹沱河流域山区地表水和地下水进行研究,得出水化学特征在空间上具有较大的差异性,硅酸盐岩、碳酸盐岩和盐岩等矿物溶解是水体水化学特征的主控因素,同时人类活动对河水硝酸盐等也有重要贡献.

巢湖位于安徽省中部,是我国的五大淡水湖泊之一,也是我国水污染防治的重点水体. 从 20 世纪 70 年代开始,流域内人口的增加,工农业生产的迅速发展,城镇大量的工业废水和生活污水通过巢湖支流排放入湖,导致湖水的营养盐和有机质增加^[7],富营养化进程加快^[8]. 近年来,巢湖的污染物浓度维持在较高的水平波动^[9],主要污染物指标为总磷、总氮和硝酸盐^[10]. 南淝河是 9 条主要的入湖河流之一,也是巢湖西半湖入湖河流中污染最严重的河流之一^[9],店埠河是南淝河最大的一级支流. 众多学者以氮、磷和硝酸盐为研究对象,对巢湖的区域水质变化、富营养化机制和内源控制等方面进行了大量研究^[11-13],但该区域水体水化学特征及其成因分析的相关研究相对较少. 因此,本文通过系统采集店埠河流域河水和地下水水样,采用数理统计和水文地球化学分析方法对该区的水化学特征及成因进行分析,以期为进一步研究水循环机制、巢湖污染治理和巢湖环境保护政策措施的制定提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 研究区概况

店埠河流域主要位于安徽省合肥市肥东县境内(图 1),店埠河自北向南经区内的元疃、众兴、店埠和撮镇等地至三汊河汇入南淝河,主河道全长 59 km,流域面积 545 km². 研究区地处江淮波状平原区的江淮中部波状平原亚区,江淮分水岭以南. 区内地貌以撮镇镇以北的波状平原为主,撮镇镇以南分布有冲积平原,区内东南部分布有低丘. 总体上北部和东南部地势较高,西南部地势较低,地面高程 6~186 m. 区内气候属于北亚热带湿润季风气候区,多年平

均气温 15.5℃,多年平均降雨量 971.4 mm,降雨多集中于 6~8 月,多年平均蒸发量 1 484.3 mm.

研究区内出露地层自老至新分别为:肥东岩群双山岩组灰、灰白厚层大理岩夹斜长角闪石,灰白-乳白色中厚层白云质大理岩夹少量磷灰石和斜长角闪岩透镜体;白垩纪张桥组棕红、砖红色细砂岩、粉砂岩夹泥岩和粉砂质泥岩;第四纪晚更新世下蜀组黄褐色、灰黄色黏土和粉质黏土;第四纪全新世芜湖组粉质黏土、粉土、粉细砂和淤泥等^[14]. 根据区内地层岩性、地下水赋存条件和分布规律,可将区内含水层划分为松散岩类孔隙含水岩组、红层孔隙-裂隙含水岩组和变质岩类裂隙含水岩组^[14](图 1). 地下水主要接受大气降水入渗和地表径流入渗补给. 地下水位统测结果表明,地下水径流方向与河流流向大体一致,波状平原区自北向南、低丘区自东向西流动,水位年变幅一般小于 5 m. 地下水位埋深主要受地形地貌主导,水位埋深一般 0~6 m,自北向南、自东向西逐渐减小. 地下水排泄以蒸发和人工开采为主.

1.2 研究方法

为了解店埠河流域水体水化学特征,于 2021 年 8 月(丰水期)、2021 年 11 月(平水期)和 2022 年 2 月(枯水期)分 3 期对该区域内的 10 个地表水采样点和 12 个地下水采样点进行了水样采集工作,共采集地表水水化学样品 30 组,地下水水化学样品 36 组,地表水氢氧稳定同位素样品 16 组,地下水氢氧稳定同位素样品 18 组. 采样点分布位置见图 1,其中地表水点(S01、S02、S05、S06、S09、S10)和地下水点(G01、G02、G03、G06、G08、G09、G10)采集了氢氧稳定同位素样品. 地下水样品均采自民井,井深 6.32~24.91 m,地表水样品均采自店埠河及其主要支流龚河湾河、永安河、定光河和马桥河.

每组水样使用 3 个聚乙烯塑料瓶采集,采样前样品瓶用水样清洗 3 遍. 所有水样均采集 3 份,一份为原样不做处理,用于测试阴离子浓度;一份加入 1:1 硝酸溶液使其 pH<2,用于测试阳离子浓度;另一份使用 0.22 μm 的微孔滤膜进行抽滤,不添加试剂用于测定氢氧稳定同位素. 前两份水样采集后 24 h 内即送往安徽省地质实验研究所(国土资源部合肥矿产资源监督检测中心)进行检测,同位素水样一周内送往中国科学院城市环境研究所进行检测. pH 值使用 SD150 型便携式多参数水质测试仪现场测定;SO₄²⁻和 NO₃⁻使用 IC6100 型离子色谱仪测定;K⁺、Na⁺、Ca²⁺和 Mg²⁺采用 ICAP7400 型电感耦合等离子体光谱仪测定;Cl⁻和 HCO₃⁻采用滴定法测定;氢氧稳定同位素采

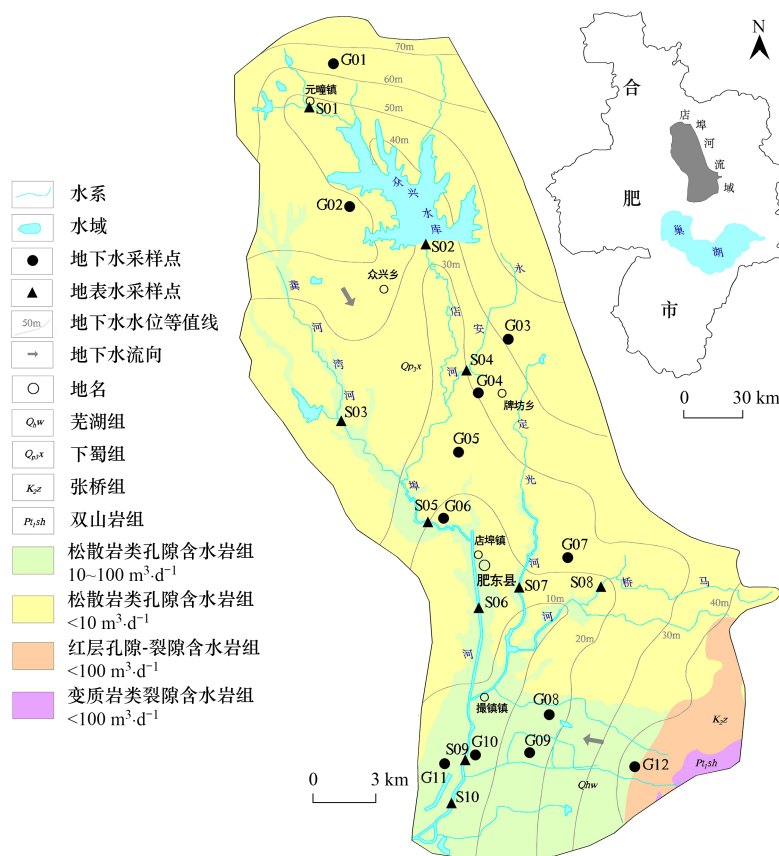


图1 研究区采样点位置示意

Fig. 1 Location of the sampling sites in the study area

用 Picarro L2130-i 高精度水同位素分析仪进行测定。

水体中主要离子组分特征、Gibbs 图和各类离子比例系数使用 Microsoft Excel 2007 进行统计和绘制, Piper 三线图使用 Origin 2016 软件绘制, 矿物饱和指数使用地球化学模拟软件 PHREEQC 计算。

2 结果与分析

2.1 氢氧稳定同位素特征

在自然界中, δD 和 $\delta^{18}O$ 稳定同位素化学性质较为稳定, 是研究水分来源和运动过程的理想示踪剂^[15]。不同时期, 研究区地表水的 δD 和 $\delta^{18}O$ 稳定同位素比地下水更富集(表 1), 地表水 δD 的平均值为 $-38.35‰$, $\delta^{18}O$ 的平均值为 $-5.53‰$, 而地下水 δD 的平均值为 $-48.64‰$, $\delta^{18}O$ 的平均值为 $-7.45‰$ 。地表水中 δD 和 $\delta^{18}O$ 稳定同位素的变化幅度均小于地下水, 地表水的 δD 和 $\delta^{18}O$ 分布范围为 $-42.69‰ \sim -31.95‰$ 和 $-6.34‰ \sim -4.09‰$, 而地下水的 δD 和 $\delta^{18}O$ 分布范围为 $-57.77‰ \sim -37.85‰$ 和 $-9.34‰ \sim -5.77‰$ 。地表水和地下水的 δD 和 $\delta^{18}O$ 稳定同位素季节性变化明显, 从丰水期到枯水期, δD 和 $\delta^{18}O$ 稳定同位素均呈现贫化的趋势, 这与郭亚文等^[16]在南小河沟流域的研究结果一致, 可能原因是水体 δD 和 $\delta^{18}O$

稳定同位素变化受温度效应影响更为显著, 由于丰水期气温较高, 水体蒸发分馏作用使重同位素相对富集^[17]。

地表水和地下水 δD 和 $\delta^{18}O$ 稳定同位素关系显示, 研究区地表水和地下水 δD 和 $\delta^{18}O$ 的关系点基本位于当地大气降水线^[18]右下方(图 2), 表明研究区地表水和地下水的主要补给来源为大气降水, 且受到了一定程度的蒸发作用。运用最小二乘法拟合得到店埠河流域的地表水蒸发线为 $\delta D = 4.63 \delta^{18}O - 12.73$ ($R^2 = 0.84$), 地下水蒸发线为 $\delta D = 6.03 \delta^{18}O - 3.81$ ($R^2 = 0.89$), 蒸发线斜率均小于降水线, 这表明研究区地表水和地下水在接受大气降水补给时均发生了明显的蒸发分馏。地表水点比地下水点更偏离降水线, 表明地表水的蒸发分馏效应更为显著。地表水的氘盈余均小于 10%, 地下水的氘盈余大部分大于 10%, 显示地表水和部分地下水还受二次蒸发作用影响。

2.2 水化学组分特征及其类型

2.2.1 水化学组分特征

店埠河流域地表水和地下水主要水化学指标浓度数理统计结果见表 1。地表水和地下水均为弱碱性水, 地表水的 pH 值介于 7.31 ~ 9.30 之间, 地下水的 pH 值介于 6.79 ~ 7.60 之间, 地表水的 pH 值大于地

表 1 主要水化学指标和稳定同位素值统计结果¹⁾

Table 1 Statistical results of main hydrochemical indexes and stable isotopes

类型	时期	项目	pH	$\rho/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$									δD	$\delta^{18}\text{O}$	$d\text{-excess}$
				TDS	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	‰	‰	‰
地表水	丰水期	均值	7.82	164.60	5.84	28.40	30.99	8.92	34.14	22.90	132.76	4.26	-36.87	-5.05	3.53
		最大值	9.30	241.00	10.31	57.90	38.20	10.65	65.10	52.00	149.20	11.20	-32.18	-4.09	6.43
		最小值	7.37	102.00	3.65	14.70	21.15	6.67	17.60	11.30	92.50	0.60	-42.69	-5.98	0.34
		变异系数	0.07	0.24	0.40	0.45	0.16	0.14	0.44	0.54	0.13	0.96	-0.11	-0.13	0.81
	平水期	均值	7.83	189.40	6.05	29.54	34.21	9.49	41.15	32.57	117.67	8.07	-38.43	-5.46	5.27
		最大值	8.59	311.00	10.70	54.10	42.40	12.41	64.10	48.20	133.00	21.86	-31.95	-4.29	7.40
		最小值	7.31	54.00	2.78	12.70	20.08	6.42	16.00	12.80	80.50	1.44	-42.27	-6.11	2.39
		变异系数	0.05	0.39	0.49	0.49	0.21	0.20	0.47	0.37	0.14	0.95	-0.11	-0.14	0.36
	枯水期	均值	8.01	186.90	6.05	35.56	38.07	11.57	50.81	42.14	121.49	7.69	-39.51	-5.98	8.30
		最大值	8.99	287.00	8.75	56.90	48.36	16.86	80.50	67.01	144.30	22.08	-33.50	-4.95	9.38
		最小值	7.34	114.00	3.18	19.10	26.79	8.72	19.70	18.07	95.20	1.49	-41.58	-6.34	6.09
		变异系数	0.06	0.29	0.41	0.34	0.20	0.23	0.42	0.34	0.11	0.92	-0.08	-0.09	0.15
地下水	丰水期	均值	7.14	366.17	5.32	69.62	91.12	22.52	58.67	55.85	370.75	16.37	-46.38	-6.98	9.45
		最大值	7.60	601.00	13.60	126.00	111.00	38.10	116.00	139.00	513.00	71.70	-37.85	-5.77	13.40
		最小值	6.79	244.00	1.06	18.20	65.40	13.00	7.00	8.65	262.00	0.61	-51.05	-7.36	7.32
		变异系数	0.03	0.32	0.72	0.48	0.18	0.33	0.63	0.76	0.18	1.13	-0.12	-0.10	0.26
	平水期	均值	7.28	423.75	3.59	65.67	91.39	24.14	70.86	45.90	373.83	22.95	-48.74	-7.42	10.60
		最大值	7.55	766.00	9.08	132.00	143.00	39.90	209.00	84.60	516.00	92.80	-39.18	-5.92	13.05
		最小值	7.08	260.00	0.71	20.40	60.60	13.00	8.90	9.90	254.00	1.49	-56.25	-8.54	8.19
		变异系数	0.02	0.33	0.86	0.47	0.25	0.36	0.77	0.59	0.19	1.10	-0.14	-0.13	0.19
	枯水期	均值	7.33	309.67	3.89	70.47	92.60	25.15	75.07	63.03	353.01	22.96	-50.01	-7.77	12.16
		最大值	7.55	484.00	9.48	160.75	160.55	48.03	233.50	175.40	499.20	100.09	-41.31	-6.21	16.97
		最小值	7.06	218.00	0.59	16.55	60.99	10.56	12.50	12.87	240.95	0.98	-57.77	-9.34	8.36
		变异系数	0.02	0.28	0.89	0.51	0.32	0.43	0.78	0.78	0.21	1.18	-0.11	-0.12	0.22

1) pH和变异系数无量纲

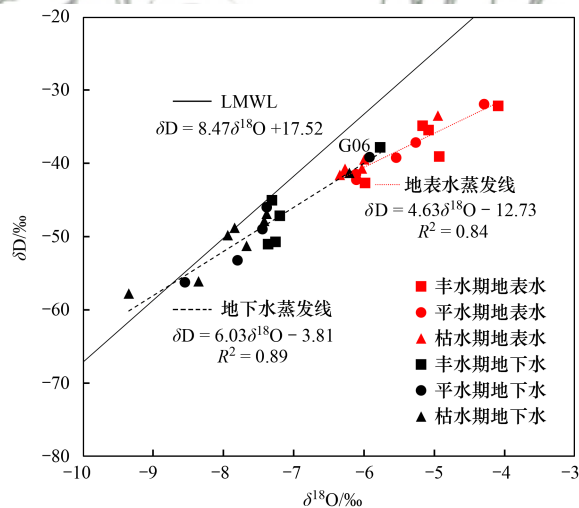


图 2 地表水和地下水氢氧稳定同位素关系

Fig. 2 Relationship between δD and $\delta^{18}\text{O}$ isotopes of surface water and groundwater

下水. 地表水和地下水中离子浓度整体均表现为: $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^{+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^{+}$, $\text{HCO}_3^{-} \gg \text{Cl}^{-} > \text{SO}_4^{2-}$. 地表水阳离子中 Ca^{2+} 和 Na^{+} 占主要优势, Ca^{2+} 和 Na^{+} 浓度相差不大; 阴离子中 HCO_3^{-} 占主要优势, 均值为 Cl^{-} 的 2.95 倍, 为 SO_4^{2-} 的 3.81 倍. 地下水阳离子中 Ca^{2+} 占主要优势, 均

值为 Na^{+} 的 1.34 倍, 为 Mg^{2+} 的 3.83 倍; 阴离子中 HCO_3^{-} 占主要优势, 均值为 Cl^{-} 的 5.36 倍, 为 SO_4^{2-} 的 6.66 倍. 研究区水体均为淡水, 地表水中 $\rho(\text{TDS})$ 介于 54 ~ 311 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间, 均值 180 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 地下水的 TDS 浓度远大于地表水, 地下水中 $\rho(\text{TDS})$ 介于 218 ~ 766 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间, 均值 366 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 地下水中各离子浓度明显大于地表水, 说明水体与可溶解矿物接触时间越长, 其 TDS 浓度越高^[19].

研究区地表水中各离子浓度变异系数普遍小于地下水, 仅 NO_3^{-} 和丰水期的 SO_4^{2-} 离子浓度变异系数较大, 表明地表水水化学组分相对较稳定, 而地下水组分更易受到人为输入物质影响. 地下水中人类活动导致的输入性物质在空间上往往具有离散程度高、波动性大的特点^[20]. 地下水中 NO_3^{-} 离子浓度变异系数极大, K^{+} 、 Cl^{-} 和 SO_4^{2-} 离子浓度变异系数较大, 表明地下水已受到人类活动的影响.

2.2.2 水化学类型

将地表水和地下水主要离子的毫克当量百分数投到 Piper 三线图中(图 3), 可对地下水化学类型进行分类^[21,22]. 地表水水化学类型共 3 种, $\text{HCO}_3^{-}\cdot\text{Cl}\cdot\text{Na}\cdot\text{Ca}$ 型和 $\text{HCO}_3^{-}\cdot\text{Na}\cdot\text{Ca}$ 型这 2 种主要的水化学类型占到总

数的 86.7%, 占比分别为 56.7% 和 30.0%。地下水水化学类型共 5 种, $\text{HCO}_3^- \cdot \text{Na}^+ \cdot \text{Ca}$ 型和 $\text{HCO}_3^- \cdot \text{Cl}^- \cdot \text{Na}^+ \cdot \text{Ca}$ 型这 2 种主要的水化学类型占到总数的 66.6%, 占比分别为 44.4% 和 22.2%。地表水中含氯的水化学类型主要出现于店埠镇以南的店埠河下游区域。水体中弱酸根离子毫克当量百分数均显著, 其次为 Cl^- 。地表水中碱金属和碱土金属毫克当量百分数相差不大, 地下水中碱土金属毫克当量百分数明显大于碱金属。

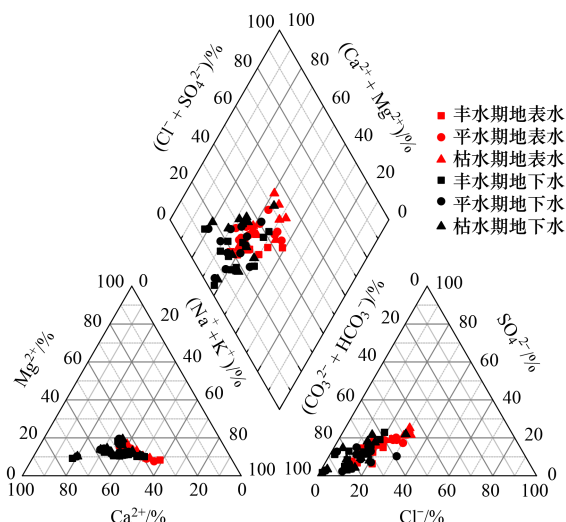


图3 地表水和地下水 Piper 三线图

Fig. 3 Piper diagram of surface water and groundwater samples

2.3 主要水化学指标的时空变化特征

2.3.1 季节性变化特征

如表1所示, 从丰水期到枯水期, 店埠河流域地表水中 TDS、 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 浓度均呈现上升趋势。其中 TDS、 K^+ 和 NO_3^- 浓度在平水期达到最大, 但平水期和枯水期浓度相差不大, 其它指标在枯水期达到最大。 HCO_3^- 浓度呈波动下降趋势, 平水期和枯水期浓度相差不大, 在平水期浓度达到最低。分析其原因, 研究区降雨主要集中在丰水期, 由于研究区地表主要出露芜湖组和下蜀组粘性土层, 降雨入渗系数较低, 大部分降雨以地表径流的形式进入地表水, 降雨对地表水中溶解的离子具有稀释作用, 且雨水稀释作用强于岩石风化溶蚀作用, 从而降低了地表水中的离子浓度; 而平水期和枯水期则相反, 虽然风化溶蚀作用也减弱, 但降雨量也大大降低, 导致地表水中离子浓度比丰水期高^[23]。采样期内, 地表水中 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 浓度随季节性波动相对较大, 变幅分别为 49%、84% 和 365%, 其它指标变幅均小于 30%。 NO_3^- 浓度季节性变化最大的原因可能是大量污染物在丰水期经雨水冲刷进入水体, 在稀释作用下浓度较低, 而在枯水期降雨减少时浓度则会急剧变大, 而其它水化学指标还受控于岩石风化

溶蚀作用, 变幅相对较小。

地下水中 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 浓度从丰水期到枯水期均呈现上升趋势, 其中 Cl^- 和 NO_3^- 浓度在平水期和枯水期相差不大; K^+ 和 HCO_3^- 浓度呈波动下降趋势, K^+ 浓度在平水期和枯水期差别较小, 丰水期和平水期的 HCO_3^- 浓度相差不大; Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度整体变化不大, 略有增加趋势; TDS 浓度无明显变化趋势。地下水中大部分水化学指标浓度并未出现地表水中的季节性变化趋势, 可能原因是地下水受降雨稀释作用远小于地表水, 水化学指标浓度变化主要受岩石风化溶蚀作用影响。地下水中 K^+ 、TDS、 NO_3^- 、 Cl^- 和 SO_4^{2-} 浓度随季节性波动相对较大, 变幅分别为 48%、37%、343%、28% 和 37%。地下水中 NO_3^- 浓度季节性变化最大, 原因与地表水相同。

2.3.2 空间变化特征

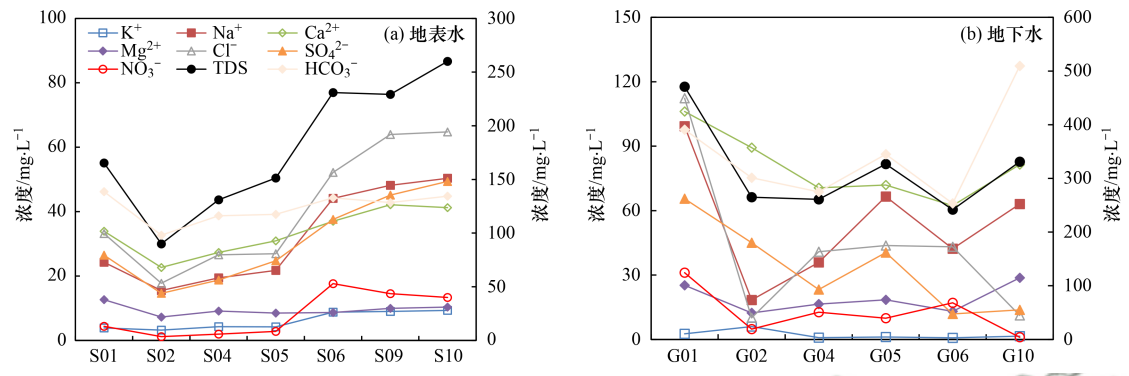
水体中各主要水化学指标浓度变化是径流、水岩作用、补给来源和水文地质条件等多种因素共同作用的结果, 在空间位置上其浓度存在一定的差异性^[5]。店埠河流域地表水从上游到下游主要离子浓度整体呈现先减小后增大的趋势[图4(a)]。由于 S01 点位于城镇内, 可能受人类活动影响, 各主要离子浓度较高。众兴水库出水口的 S02 各类离子含量最低。从上游的 S02 点到下游的 S10 点, K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 NO_3^- 和 TDS 分别增加了 1.91、2.25、0.82、0.43、2.65、2.38、0.37、10.32 和 1.89 倍。从上游到下游, 随着径流距离的增加, 矿物溶解增多, 导致地表水中各主要水化学指标浓度的增加^[22], NO_3^- 浓度的大幅增加可能与人类活动有关。位于某污水处理厂排污口附近的 S06 点相比于其上游的 S05 点, NO_3^- 、 K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 TDS 浓度在该点大幅增加, 增加了 0.52 ~ 5.28 倍, NO_3^- 浓度增幅最大, 而 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 HCO_3^- 仅增加 0.02 ~ 0.20 倍, 表明该污水处理厂长期排出的废水已经对河流天然的水化学成分造成了较大影响。 Cl^- 浓度从上游到下游的逐渐增加, 是店埠镇以南的店埠河下游区域均为含氯水化学类型的主要原因。店埠河干流与支流的水化学指标浓度也明显不同(表2), 大部分水化学指标浓度表现出马桥河 > 定光河 > 龚河湾河 > 永安河 > 店埠河上游的规律, 其中马桥河和定光河中 NO_3^- 浓度明显大于其它河流, 表明这两条支流受人类活动影响较大, 这与王静等^[13]于 2016 年在店埠河流域分析的结论一致。

地下水从上游到下游主要水化学指标浓度整体变化不大[图4(b)], 呈现先降低再振荡的趋势, 无单向增大或减小的趋势。由于 G01 点位于民房外, 水井较浅, 井周围地面全部硬化, 受大气降水影响弱于其

表 2 干流和支流主要水化学指标浓度统计/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 2 Concentration statistics of main hydrochemical indexes in main stream and tributaries / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

采样点编号	TDS	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	NO_3^-	备注
S02	90.00	3.20	15.50	22.67	7.27	17.77	14.62	98.07	1.18	店埠河上游
S03	152.67	3.72	26.40	31.76	9.39	27.23	32.82	127.70	2.16	龚河湾河
S04	131.00	4.25	19.43	27.32	9.14	26.60	18.75	116.13	1.96	永安河
S07	189.67	7.54	30.57	37.50	10.83	46.77	37.69	123.13	5.36	定光河
S08	202.67	5.87	31.07	39.75	13.15	61.00	38.14	122.80	3.37	马桥河



TDS 和 HCO_3^- 对应右侧纵坐标,其余离子浓度对应左侧纵坐标

图 4 地表水和地下水主要离子浓度空间变化特征

Fig. 4 Spatial variations in major ion concentrations of surface water and groundwater samples

它点位,且地下水径流条件较差,导致水位波动较小,同时还可能受人为因素影响,主要离子浓度较高.从上游的G02点到下游的G10点, Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 HCO_3^- 的浓度和TDS分别增加了2.43、1.33、0.12、0.69和0.25倍, K^+ 、 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 分别减少了74%、9%、69%和79%.地下水主要离子浓度在地下水径流方向上并未出现明显的水平分布特征^[24],可能原因是研究区地貌类型以波状平原为主,地势岗坳相间,微地势变化较大,广泛分布局部的地下水流系统,水文地质条件复杂,且采样点多位于居民区,易受人为因素影响.但不同水文地质单元地下水的主要水化学指标浓度差异明显,波状平原作为地下水补给区,其地下水的水化学指标浓度均小于排泄区的冲积平原.其中波状平原地下水中 $\rho(\text{K}^+)$ 、 $\rho(\text{Na}^+)$ 、 $\rho(\text{Ca}^{2+})$ 、 $\rho(\text{Mg}^{2+})$ 、 $\rho(\text{Cl}^-)$ 、 $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 、 $\rho(\text{HCO}_3^-)$ 、 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 和 $\rho(\text{TDS})$ 分别为3.63、62.54、85.32、19.03、60.56、47.19、336.79、11.60和340.95 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,冲积平原地下水中相对应的浓度分别为5.15、77.05、100.64、30.80、78.89、65.75、406.58、19.36和402.33 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.排泄区地下水由于流程长,从岩土溶滤获得更多组分,因而其水化学组分一般高于补给区.

3 讨论

3.1 地表水和地下水的水力联系

地表水和地下水之间的相互关系是影响水化学

特征的重要因素.为了研究两者之间的关系,在波状平原区设置地下水G06点和地表水S05点作为对照,在冲积平原区设置地表水S09点和地下水G10点作为对照.图2显示,地下水G06点的同位素值远离其它地下水点分布区域,与位于店埠河的S05点在各时期的 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值均比较接近,G06点丰水期的 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值分别为-37.85‰和-5.77‰,平水期的为-39.18‰和-5.92‰,枯水期的为-41.31‰和-6.21‰,对应的S05点丰水期的 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值分别为-34.89‰和-5.17‰,平水期的为-39.24‰和-5.54‰,枯水期的为-39.47‰和-5.99‰.根据2021年8月至2022年7月的水位监测结果,G06点的水位高程介于10.95~15.46 m之间,同期S05点的水位高程变化范围为6.38~7.34 m,地下水水位常年高于店埠河水位,且大部分时间段内地下水位与地表水位波动趋势基本一致,说明该河段地下水与地表水水力联系密切,该河段沿岸地下水补给店埠河河水.但店埠河下游距离较近的地表水点S09和地下水点G10各时期的同位素值却相差较大,S09点丰水期的 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值分别为-42.69‰和-5.98‰,平水期的为-42.27‰和-6.11‰,枯水期的为-40.76‰和-6.27‰,对应的G10点丰水期的 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值分别为-51.05‰和-7.36‰,平水期的为-53.25‰和-7.80‰,枯水期的为-56.12‰和-8.35‰.水位监测结果显示,G10点的水位高程介于2.35~3.73 m之间,同期S09点的水位高程变化范围为3.10~4.26

m, 地下水水位仅在 2022 年 3 月中旬高于地表水位, 地表水与地下水水位相差较小, 大部分时间段内地下水位并不随地表水位波动, 仅在降雨量较大时波动趋势一致, 表明两者水力联系较差, 地下水可能主要受同位素值相对贫化的大气降水补给, 从而导致两者同位素值差别较大。据此推断, 研究区内波状平原区地表水与地下水水力联系密切, 而冲积平原区两者水力联系较差。

3.2 水化学主控因素

天然水体中的溶解离子的成分主要受大气降水、岩石矿物的风化溶解及蒸发作用等因素影响^[25]。氢氧稳定同位素特征及水化学组分特征表明地下水和地表水均来源于大气降水, 且受蒸发作用影响, 但

是否是水化学成分的主控因素仍需进一步分析。Gibbs 图利用 TDS 与 $\text{Cl}^-/(\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$ 和 $\text{Na}^+/(\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ 的关系将水化学的控制因素分为岩石风化控制型、大气降水控制型和蒸发-浓缩控制型, 可宏观反映水体中主要离子的控制因素^[26,27]。图 5 所示, 店埠河流域水体阳离子浓度比值 $\text{Na}^+/(\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ 范围为 0.15 ~ 0.60, 阴离子浓度比值 $\text{Cl}^-/(\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$ 范围为 0.01 ~ 0.40, 水样点主要落在岩石风化控制区, 表明研究区内岩石风化作用主导了水文地球化学过程, 从而决定了水化学组分特征。部分水样点还靠近蒸发-浓缩控制区和降雨控制区, 表明水体的水化学组分还受到了蒸发-浓缩作用和大气降水的影响, 但影响远不及岩石风化作用。

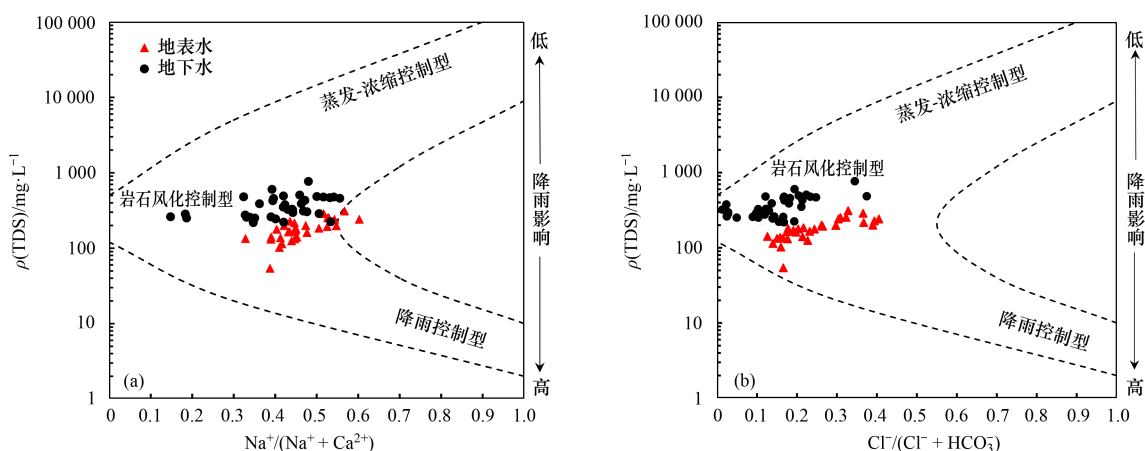


图 5 地表水和地下水 Gibbs 图
Fig. 5 Gibbs diagram of surface water and groundwater samples

3.3 水化学特征成因分析

3.3.1 水-岩作用

$\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ 与 $\text{HCO}_3^-/\text{Na}^+$ 和 $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ 与 $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ 的浓度关系可以定性判别研究区内水体中主要离子来源于何种矿物的溶^[28]。从图 6 可知, 店埠河流域地表水样点主要分布在硅酸盐岩端元附近, 部分水样点还靠近蒸发盐岩端元, 但远离碳酸盐岩端元, 表明地表

水水化学成分主要受硅酸盐岩矿物溶解作用的影响, 同时还可能受到蒸发盐岩矿物溶解作用的影响。地下水样点主要落在硅酸盐岩端元附近, 只有部分水样点靠近碳酸盐岩和蒸发盐岩端元, 表明店埠河流域地下水水化学成分来源较复杂, 主要来源于硅酸盐岩矿物的风化溶解, 部分还来源于碳酸盐岩和蒸发盐岩矿物的风化溶解。

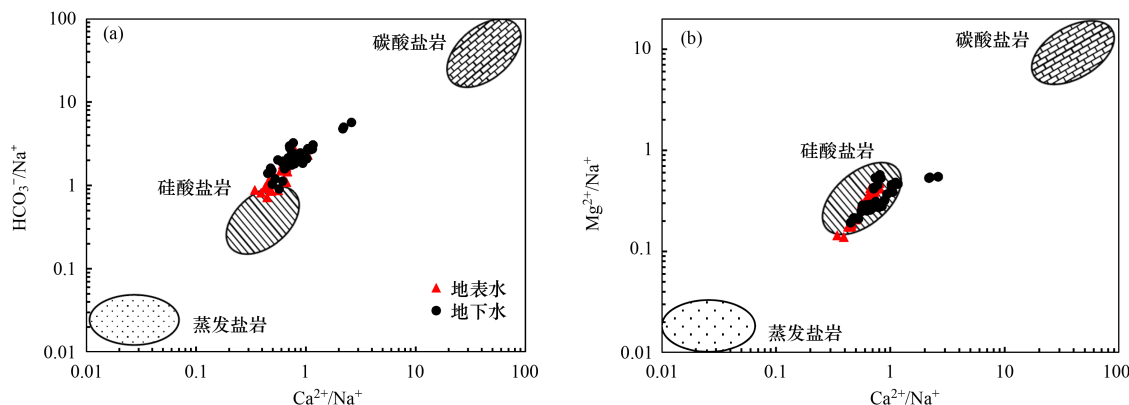


图 6 $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ 与 $\text{HCO}_3^-/\text{Na}^+$ 和 $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ 与 $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ 的关系

Fig. 6 Plots of the relationship of $\text{HCO}_3^-/\text{Na}^+$ vs. $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ and $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ vs. $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$

天然水体中 Na^+ 主要来源于大气降水、硅酸盐岩矿物溶解和盐岩矿物溶解^[29]. Na^+ 与 Cl^- 的毫克当量浓度比值 (Na^+/Cl^-) 可反映水体中 Na^+ 和 Cl^- 的来源. 当 Na^+/Cl^- 接近于 1 时, 表明天然水体中的 Na^+ 和 Cl^- 主要来源于盐岩溶解. 图 7(a) 中研究区内大部分水样位于 Na^+/Cl^- 为 1 的直线上方, 地表水和地下水中 Na^+/Cl^- 均值分别为 1.33 和 2.45. 地表水中 Na^+ 的浓度略高于 Cl^- , 说明地表水 Na^+ 主要来源于盐岩矿物和硅酸盐矿物的溶解, 但以盐岩矿物溶解为主; 地下水中 Na^+ 的浓度明显高于 Cl^- , 说明除了盐岩矿物溶解外, Na^+ 主要来源于硅酸盐矿物的溶解. 少数水样点的 Na^+ 和

Cl^- 浓度比值小于 1, 可能与人为污染有关.

有研究表明, 水体中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 一般主要来源于碳酸盐岩、蒸发盐岩和硅酸盐岩的风化溶解, ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) 与 ($\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$) 的毫克当量浓度比值关系可分析水体中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的来源^[30,31]. 图 7(b) 中地表水和地下水样点主要分布于 1:1 等值线两侧, 少数地下水样点偏离 1:1 等值线两侧, 表明研究区水体中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 主要受碳酸盐岩和石膏的溶解控制, 部分地下水样点中的 $\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$ 明显大于 $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ 毫克当量浓度, 说明还有 Na^+ 来平衡多出的阴离子的量, 即地下水样中还有一部分 HCO_3^- 来源于硅酸盐岩的溶解.

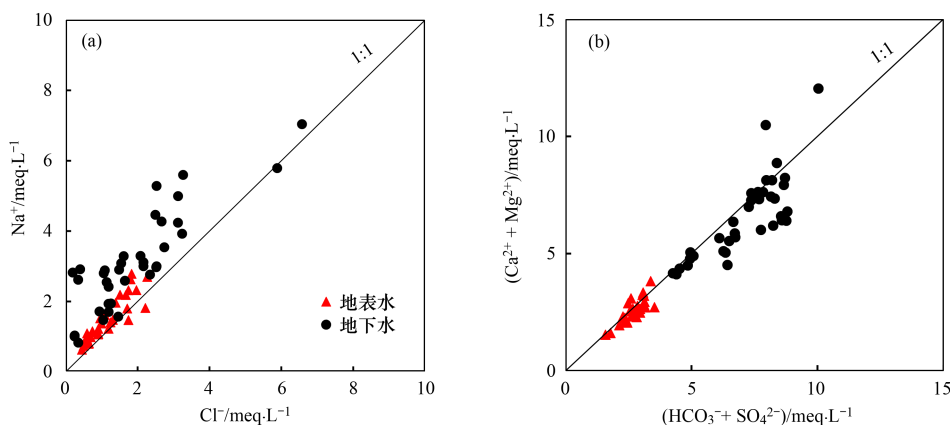


图 7 Na^+ 与 Cl^- 和 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ 与 $(\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$ 的关系

Fig. 7 Plots of the relationship of Na^+ vs. Cl^- and $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ vs. $(\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$

$(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/\text{HCO}_3^-$ 与 $\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$ 的关系可进一步来判定碳酸盐岩和石膏矿物溶解作用对水化学成分的影响^[32,33]. 图 8 中, 水样点均靠近碳酸盐岩风化线, 且以碳酸风化碳酸盐岩为主, 而水样点远离石膏溶解线^[34,35], 表明 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 主要是碳酸风化碳酸盐岩的产物, 其次还来自于硫酸对碳酸盐岩的溶解, 而 SO_4^{2-} 并不是来源于石膏等蒸发盐矿物的溶解, 而是硫酸参与碳酸盐岩风化过程的产物^[33].

研究区内分布有较厚的芜湖组和下蜀组粘性

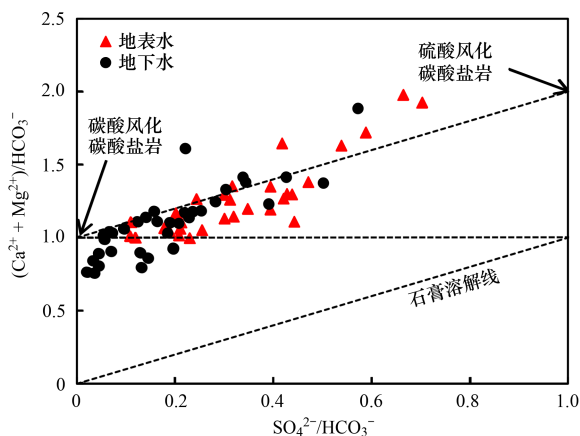


图 8 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/(\text{HCO}_3^-)$ 与 $\text{SO}_4^{2-}/(\text{HCO}_3^-)$ 的关系

Fig. 8 Plots of the relationship of $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/(\text{HCO}_3^-)$ vs. $\text{SO}_4^{2-}/(\text{HCO}_3^-)$

土层, 具有较好的阳离子交替吸附作用的条件. ($\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$) 与 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) - (\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$ 的毫克当量浓度比值关系可以判定水体是否发生了阳离子交替吸附作用^[36,37]. 图 9(a) 中地表水和地下水水样 ($\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$) 与 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) - (\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$ 的毫克当量浓度比值关系的直线斜率均接近 -1, 说明地表水和地下水中均存在阳离子交替吸附作用. 通常, 氯碱指数 (CAI) 可用于表征水化学演化过程中离子交换的强度, 氯碱指数的绝对值越大, 离子交换程度越高^[38]. 图 9(b) 显示氯碱指数 CAI-I 和 CAI-II 绝大部分为负值, 地下水氯碱指数的绝对值大于地表水, 说明地下水中阳离子交替吸附作用强度大于地表水, 且主要为正向阳离子交换作用, 即水体与第四系沉积物接触时, 水体中吸附能力更强的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子与第四系基质结合而替换出吸附能力较弱的 Na^+ , 使水体中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子浓度减少而 Na^+ 浓度增加.

图 2 和图 5 显示水体的水化学组分还受到蒸发-浓缩作用的影响, 通过计算水体中的硬石膏、方解石、白云石、石膏、石岩和 CO_2 的饱和指数 (SI), 可分析水体中蒸发结晶作用对水体水化学成分的影响, 进而判断水体中矿物的溶解或沉淀趋势^[39,40]. 当 SI 的

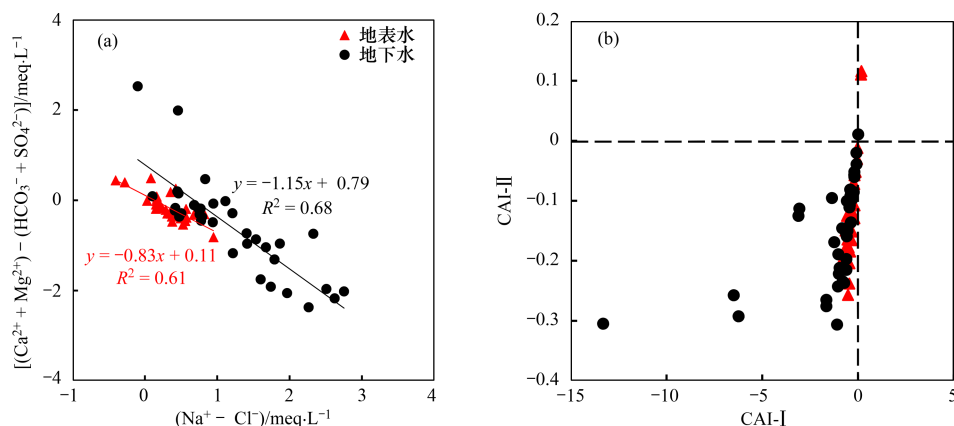


图9 $(\text{Na}^+-\text{Cl}^-)$ 与 $(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})-(\text{HCO}_3^-+\text{SO}_4^{2-})$ 和CAI-I与CAI-II的关系

Fig. 9 Plots of the relationship of $(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})-(\text{HCO}_3^-+\text{SO}_4^{2-})$ vs. $(\text{Na}^+-\text{Cl}^-)$ and CAI-I vs. CAI-II

数值介于-0.5和0.5之间时,说明水体与围岩矿物达到了平衡状态;SI的数值小于-0.5,说明水体中矿物处于不饱和状态;SI的数值大于0.5,说明水体中矿物处于饱和状态或过饱和状态^[41]。从图10可以看出:①地表水中硬石膏、方解石、白云石、石膏和石岩的SI值均小于-0.5,地表水会继续溶解该类矿物而不会发生沉淀作用。②地下水中的 CO_2 的分压高于大气中 CO_2 的分压,说明地下水系统为开放的系统^[41,42],地下水与外界环境(大气、大气降水和土壤)存在较好的物质交换条件。③地下水中硬石膏、石膏和石岩的SI

值均小于-0.5,表明这3种矿物均处于不饱和状态,地下水还具有继续从基质中溶解这3种矿物的能力,即这3种矿物不会从溶液中沉淀出来。地下水中方解石的SI均介于-0.5和0.5之间,白云石的SI变化范围为-0.94~0.19,数值小于-0.5的水样占比为12.7%,地下水中方解石和绝大部分的白云石处于饱和或过饱和状态,这也是地下水中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度季节性变化较小的主要原因,即降雨稀释作用或蒸发-浓缩作用均不会大量溶解处于饱和或过饱和状态的方解石和白云石。

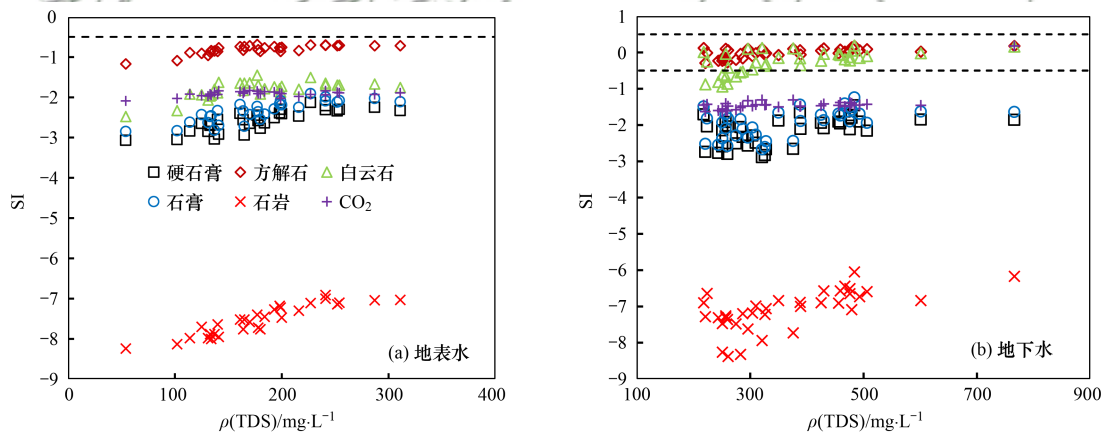


图10 地表水和地下水中主要矿物的饱和指数(SI)

Fig. 10 Saturation indices of major minerals in surface water and groundwater

3.3.2 人为因素

前文分析的水化学组分特征和主要水化学指标的时空变化特征显示了地表水和地下水可能受人为因素影响。在人类活动频繁的地区,水体水化学成分易受到人类活动的影响^[28]。工业废水、农业施肥和未经处理的生活污水及粪便等都会产生大量的污染物,如氯离子和硝酸盐类等,会经雨水冲刷进入地表水或经包气带渗入地下水。已有学者利用 $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ 和 Cl^- 的量浓度关系来判定水体中 NO_3^- 的来源^[43]。一般而言,高 $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ 值和低 Cl^- 浓度的水样表

示 NO_3^- 主要来源于农业施肥;低 $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ 值和高 Cl^- 浓度的水样表示 NO_3^- 主要来源于污水(生活污水、养殖废水和工业废水)或粪肥^[44,45]。图11表明,研究区内地表水和地下水中均具有较高的 Cl^- 浓度(地表水均值 $1.18 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,地下水均值 $1.92 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)和较低的 $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ 值(地表水均值0.06,地下水均值0.12),表明污水及粪肥是研究区水体中 NO_3^- 的主要来源。值得注意的是,研究区内G01和G09点 Cl^- 浓度均异常偏高,且3期的测试结果中,G01和G09点的大部分指标浓度明显高于其它点位,特别是G09点,大部分指标

的最大值在该点出现,人为污染迹象明显.野外调查发现,G01点位于民房边,地下水补给和径流条件差,化粪池距离较近,易受人类生活污水及粪肥影响;G09位于民房庭院内,水井边种植有蔬菜,化粪池离水井较近,井水用于日常生活洗涤,但洗涤污水随意排放,井水易受生活污水和粪肥影响.

为了分析店埠河流域人为因素输入的硝酸盐的

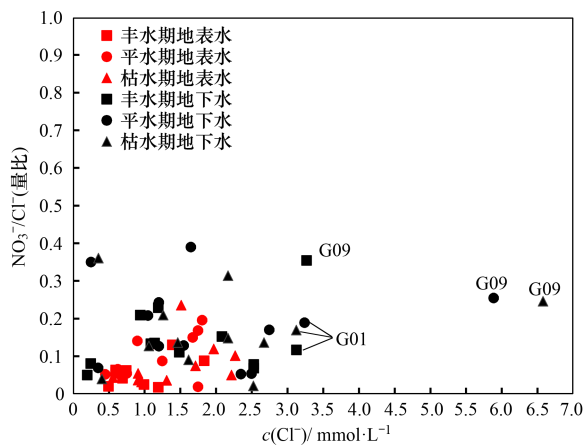


图 11 地表水和地下水中 $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ 与 Cl^- 浓度关系

Fig. 11 Plots of the relationship of $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ vs. Cl^- in surface water and groundwater

表 3 干流和支流 NO_3^- 浓度历史变化¹⁾/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 3 Historical changes in concentration of NO_3^- in main stream and tributaries/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

项目	文献[13]		采样点编号	本研究	
	枯水期 (2016年1月)	丰水期 (2016年7月)		丰水期 (2021年8月)	枯水期 (2022年2月)
店埠河上游	4.47	9.96	S02	0.60	1.49
龚河湾河	5.62	13.91	S03	2.10	1.85
永安河	9.39	15.68	S04	1.76	2.04
定光河	26.57	20.59	S07	1.51	7.86
马桥河	22.90	17.27	S08	1.27	6.84
店埠河下游	19.49	15.32	S10	9.97	14.53

1) 文献[13]使用硝酸盐氮的浓度,表中已转换为 NO_3^- 的浓度

4 结论

(1)氢氧稳定同位素特征分析表明,店埠河流域地表水和地下水主要补给来源为大气降水,且补给过程中受到一定程度的蒸发分馏作用,地表水的蒸发分馏效应更为显著.总体来看,地表水中氢氧稳定同位素比地下水更富集.氢氧稳定同位素季节性变化明显,从丰水期到枯水期,地表水和地下水中的氢氧稳定同位素均呈现贫化的趋势.

(2)店埠河流域地表水和地下水均为弱碱性水,地表水的pH值大于地下水.地表水和地下水中离子浓度整体均表现为: $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$, $\text{HCO}_3^- \gg \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$,地下水中各离子浓度明显大于地表水. HCO_3^- 为水体中的优势阴离子,地表水阳离子中 Ca^{2+}

历史变化,将本次店埠河干流及其支流中 NO_3^- 浓度与王静等^[13]在2016年测试的硝酸盐浓度进行对比(表3).结果显示,无论是在丰水期还是枯水期,本次测试的干流及各支流中的 NO_3^- 浓度远低于2016年的浓度,表明近年来当地政府进行的氮污染控制工作取得一定成效,使店埠河流域地表水硝酸盐污染问题已大有改善.但与2016年类似,定光河和马桥河在枯水期的 NO_3^- 浓度远高于其它支流,定光河和马桥河依旧是流域内受人类活动影响较大的两条支流.店埠河下游目前也成为流域内 NO_3^- 浓度最高的区域,且与2016年相比,下游的 NO_3^- 浓度减小幅度明显小于上游,表明下游区域硝酸盐污染问题仍较为严峻.王静等^[13]认为2016年店埠河流域 NO_3^- 的主要来源是粪肥污水、土壤有机氮以及化肥.本研究显示化肥已不是现阶段流域水体中 NO_3^- 的主要来源,说明近年来当地政府对农业面源污染的控制已见成效,但仍需在店埠河下游、部分支流(定光河和马桥河)和部分居民点加强对污水及粪肥(如S06附近的污水处理厂排放的污水、G01和G09的生活污水及粪便)的污染防控.

和 Na^+ 占主要优势, Ca^{2+} 和 Na^+ 浓度相差不大,而地下水阳离子中 Ca^{2+} 占主要优势.地表水水化学类型主要为 $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}\cdot\text{Ca}$ 型,地下水水化学类型主要为 $\text{HCO}_3\text{-Na}\cdot\text{Ca}$ 型.

(3)地表水和地下水主要水化学指标浓度具有一定的时空差异性.从丰水期到枯水期,地表水中 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 浓度随季节性波动相对较大,TDS、 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 和 SO_4^{2-} 浓度整体上呈现上升趋势;地下水中 K^+ 、TDS、 NO_3^- 、 Cl^- 和 SO_4^{2-} 浓度随季节性波动相对较大, Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度整体变化不大,略有增加趋势, Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 浓度整体呈上升趋势.从上游到下游,地表水中主要水化学指标浓度呈现先减小后增大的趋势,特别是 NO_3^- 浓度增幅最大,污水排放已对河流天然的水化学成分造成了较

大影响;店埠河流域马桥河和定光河两条支流受人类活动影响较大.地下水在径流方向上主要水化学指标浓度整体变化不大,但区域上排泄区地下水中的水化学指标浓度要高于补给区.

(4)水体水化学特征的形成受水-岩作用和人为因素共同影响,以水-岩作用为主,受降水和蒸发影响较小.水-岩作用主要为硅酸盐岩、盐岩和碳酸盐岩等矿物的风化溶解.人为因素包括污水处理厂污水、生活污水和粪肥等已明显改变了局部水体的水化学特征.

(5)与2016年相比,现阶段店埠河流域内地表水中的 NO_3^- 浓度已有不同程度的减小,上游减小幅度明显大于下游,地方政府对农业面源污染的控制已取得一定成效,但仍需在店埠河下游、部分支流(定光河和马桥河)和部分居民点加强对污水及粪肥的污染防控.

致谢:感谢项目组成员彭苗枝、史春鸿、李运怀、洪浒、蔡志川和马涛在野外调查和采样方面的工作.

参考文献:

- [1] 沈照理,王焰新,郭华明.水-岩相互作用研究的机遇与挑战[J].地球科学(中国地质大学学报),2012,37(2):207-219.
Shen Z L, Wang Y X, Guo H M. Opportunities and challenges of water-rock interaction studies[J]. Earth Science-Journal of China University of Geosciences, 2012, 37(2): 207-219.
- [2] 李政葵,夏蔓宏,董少刚,等.洛阳盆地浅层地下水水化学特征及其演化特征分析[J].地球与环境,2019,47(1):57-63.
Li Z K, Xia M H, Dong S G, et al. Hydrochemical characteristics and evolution characteristics of shallow groundwater in the Luoyang Basin[J]. Earth and Environment, 2019, 47(1): 57-63.
- [3] Wang S Q, Zheng W B, Currell M, et al. Relationship between land-use and sources and fate of nitrate in groundwater in a typical recharge area of the North China Plain[J]. Science of the Total Environment, 2017, 609: 607-620.
- [4] Appelo C, Postma D. Geochemistry, groundwater and pollution (2nd ed.)[M]. London: CRC Press, 2005.
- [5] 杨琴,韩添丁,李向应,等.疏勒河源区水化学特征及其控制因素分析[J].冰川冻土,2021,43(2):568-579.
Yang Q, Han T D, Li X Y, et al. Hydrochemical characteristics and controlling factors in the source region of Shule River[J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 2021, 43(2): 568-579.
- [6] 孔晓乐,常玉儒,刘夏,等.淳陀河流域山区地表水-地下水水化学空间变化特征、影响因素及其来源[J].环境科学,2023,44(8):4292-4303.
Kong X L, Chang Y R, Liu X, et al. Spatial variation characteristics, influencing factors, and sources of hydrogeochemical of surface water and groundwater in mountainous area of Hutuo River[J]. Environmental Science, 2023, 44(8): 4292-4303.
- [7] Yang L B, Lei K, Meng W, et al. Temporal and spatial changes in nutrients and chlorophyll- α in a shallow lake, Lake Chaohu, China: An 11-year investigation[J]. Journal of Environmental Sciences, 2013, 25(6): 1117-1123.
- [8] 秦伯强.长江中下游浅水湖泊富营养化发生机制与控制途径初探[J].湖泊科学,2002,14(3):193-202.
Qin B Q. Approaches to mechanisms and control of eutrophication of shallow lakes in the middle and lower reaches of the Yangze River[J]. Journal of Lake Sciences, 2002, 14(3): 193-202.
- [9] 张民,史小丽,阳振,等.2012-2018年巢湖水质变化趋势分析和蓝藻防控建议[J].湖泊科学,2020,32(1):11-20.
Zhang M, Shi X L, Yang Z, et al. The variation of water quality from 2012 to 2018 in Lake Chaohu and the mitigating strategy on cyanobacterial blooms[J]. Journal of Lake Sciences, 2020, 32(1): 11-20.
- [10] 奚姗姗,周春财,刘桂建,等.巢湖水体氮磷营养盐时空分布特征[J].环境科学,2016,37(2):542-547.
Xi S S, Zhou C C, Liu G J, et al. Spatial and temporal distributions of nitrogen and phosphate in the Chaohu Lake[J]. Environmental Science, 2016, 37(2): 542-547.
- [11] Zhang Y C, Ma R H, Zhang M, et al. Fourteen-year record (2000-2013) of the spatial and temporal dynamics of floating algae blooms in Lake Chaohu, observed from time series of MODIS images[J]. Remote Sensing, 2015, 7(8): 10523-10542.
- [12] 李超,王丹,杨金燕,等.巢湖沉积物有效磷的原位高分辨分析研究[J].环境科学,2015,36(6):2077-2084.
Li C, Wang D, Yang J Y, et al. In situ high-resolution analysis of labile phosphorus in sediments of Lake Chaohu[J]. Environmental Science, 2015, 36(6): 2077-2084.
- [13] 王静,叶寅,王允青,等.利用氮氧同位素示踪技术解析巢湖支流店埠河硝酸盐污染源[J].水利学报,2017,48(10):1195-1205.
Wang J, Ye Y, Wang Y Q, et al. Using $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values to identify sources of nitrate in the Dianbu River in the Chaohu Lake Basin[J]. Journal of Hydraulic Engineering, 2017, 48(10): 1195-1205.
- [14] 焦团理,李雷,庞冯秋,等.皖江示范区高标准基本农田示范县农业水文地质调查[R].合肥:安徽省地质调查院,2019.59-66,100.
- [15] Clark I D, Fritz P. Environmental isotopes in hydrogeology[M]. Boca Raton: CRC Press, 1997.
- [16] 郭亚文,田富强,胡宏昌,等.南小河流域地表水和地下水的稳定同位素和水化学特征及其指示意义[J].环境科学,2020,41(2):682-690.
Guo Y W, Tian F Q, Hu H C, et al. Characteristics and significance of stable isotopes and hydrochemistry in surface water and groundwater in Nanxiaohegou Basin[J]. Environmental Science, 2020, 41(2): 682-690.
- [17] 马建业,孙宝洋,马波,等.纸坊沟流域水体氢氧同位素特征及其水量交换研究[J].水文地质工程地质,2018,45(5):24-33.
Ma J Y, Sun B Y, Ma B, et al. Characteristics of hydrogen and oxygen isotopes and water exchange in the Zhifanggou watershed[J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2018, 45(5): 24-33.
- [18] 王涛,张洁茹,刘笑,等.南京大气降水氧同位素变化及水汽来源分析[J].水文,2013,33(4):25-31.
Wang T, Zhang J R, Liu X, et al. Variations of stable isotopes in precipitation and water vapor sources in Nanjing area[J]. Journal of China Hydrology, 2013, 33(4): 25-31.
- [19] 蒲焱,何元庆,朱国锋,等.丽江盆地地表-地下水的水化学特征及其控制因素[J].环境科学,2012,33(1):48-54.
Pu T, He Y Q, Zhu G F, et al. Geochemistry of surface and ground water in the Lijang Basin, northwest Yunnan[J]. Environmental Science, 2012, 33(1): 48-54.

- [20] 程东会, 陈鸿汉, 何江涛, 等. 北京城近郊区地下水人为影响和水-岩作用指示性指标研究[J]. 水文地质工程地质, 2007, **34**(5): 37-42.
Chen D H, Chen H H, He J T, *et al.* A study of indicators of anthropogenic influence and water-rock interaction in groundwater system in the urban region of Beijing [J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2007, **34**(5): 37-42.
- [21] 龚亚兵, 龚绪龙, 许书刚, 等. 苏南地区地下水水化学特征及演化分析[J]. 地质论评, 2022, **68**(6): 2207-2218.
Gong Y B, Gong X L, Xu S G, *et al.* Hydrogeochemical characteristics and evolution of groundwater in southern Jiangsu [J]. *Geological Review*, 2022, **68**(6): 2207-2218.
- [22] 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.
- [23] 曹晏风, 张明军, 瞿德业, 等. 祁连山东端地表及地下水水化学时空变化特征[J]. 中国环境科学, 2020, **40**(4): 1667-1676.
Cao Y F, Zhang M J, Qu D Y, *et al.* Temporal-spatial variation of surface and underground chemistry in the eastern part of Qilian Mountains [J]. *China Environmental Science*, 2020, **40**(4): 1667-1676.
- [24] 黄奇波, 覃小群, 刘朋雨, 等. 柳林泉域岩溶地下水区域演化规律及控制因素[J]. 环境科学, 2019, **40**(5): 2132-2142.
Hang Q B, Qin X Q, Liu P Y, *et al.* Regional evolution and control factors of karst groundwater in Liulin spring catchment [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(5): 2132-2142.
- [25] Kortatsi B K. Hydrochemical framework of groundwater in the Ankobra Basin, Ghana [J]. *Aquatic Geochemistry*, 2007, **13**(1): 41-74.
- [26] Gibbs R J. Mechanisms controlling world water chemistry [J]. *Science*, 1970, **170**(3962): 1088-1090.
- [27] 刘敏, 赵良元, 李青云, 等. 长江源区主要河流水化学特征、主要离子来源[J]. 中国环境科学, 2021, **41**(3): 1243-1254.
Liu M, Zhao L Y, Li Q Y, *et al.* Hydrochemical characteristics, main ion sources of main rivers in the source region of Yangtze River [J]. *China Environmental Science*, 2021, **41**(3): 1243-1254.
- [28] 郑涛, 焦团理, 胡波, 等. 涡河流域中部地区地下水水化学特征及其成因分析[J]. 环境科学, 2021, **42**(2): 766-775.
Zheng T, Jiao T L, Hu B, *et al.* Hydrochemical characteristics and origin of groundwater in the central Guohe river basin [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(2): 766-775.
- [29] 刘江涛, 蔡五田, 曹月婷, 等. 沁河冲洪积扇地下水水化学特征及成因分析[J]. 环境科学, 2018, **39**(12): 5428-5439.
Liu J T, Cai W T, Cao Y T, *et al.* Hydrochemical characteristics of groundwater and the origin in alluvial-proluvial fan of Qinhe River [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(12): 5428-5439.
- [30] Maurya P, Kumari R, Mukherjee S. Hydrochemistry in integration with stable isotopes ($\delta^{18}\text{O}$ and δD) to assess seawater intrusion in coastal aquifers of Kachchh district, Gujarat, India [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2019, **196**: 42-56.
- [31] Li C C, Gao X B, Wang Y X. Hydrogeochemistry of high-fluoride groundwater at Yuncheng Basin, northern China [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, **508**: 155-165.
- [32] 王攀, 靳孟贵, 路东臣. 河南省永城市浅层地下水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.
- [33] 文泽伟, 汝旋, 谢彬彬, 等. 龙江-柳江-西江流域的水化学特征及其成因分析[J]. 环境化学, 2016, **35**(9): 1853-1864.
Wen Z W, Ru X, Xie B B, *et al.* Characteristics and sources analysis of hydrochemistry in the Longjiang-Liujiang-Xijiang watershed [J]. *Environmental Chemistry*, 2016, **35**(9): 1853-1864.
- [34] 崔玉环, 王杰, 刘友存, 等. 升金湖湖交汇区地表-地下水水化学特征及成因分析[J]. 环境科学, 2021, **42**(7): 3223-3231.
Cui Y H, Wang J, Liu Y C, *et al.* Hydro-chemical characteristics and ion origin analysis of surface groundwater at the Shengjin Lake and Yangtze River interface [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(7): 3223-3231.
- [35] 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.
- [36] Xiao J, Jin Z D, Zhang F. Geochemical controls on fluoride concentrations in natural waters from the middle Loess Plateau, China [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2015, **159**: 252-261.
- [37] 孔晓亮, 杨永辉, 曹博, 等. 永定河上游地表水-地下水水化学特征及其成因分析[J]. 环境科学, 2021, **42**(9): 4202-4210.
Kong X L, Yang Y H, Cao B, *et al.* Hydrochemical characteristics and factors of surface water and groundwater in the upper Yongding River Basin [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(9): 4202-4210.
- [38] 张景涛, 史浙明, 王广才, 等. 柴达木盆地大柴旦地区地下水水化学特征及演化规律[J]. 地学前缘, 2021, **28**(4): 194-205.
Zhang J T, Shi Z M, Wang G C, *et al.* Hydrochemical characteristics and evolution of groundwater in the Dachaidan area, Qaidam Basin [J]. *Earth Science Frontiers*, 2021, **28**(4): 194-205.
- [39] 赵江涛, 周金龙, 梁川, 等. 新疆焉耆盆地平原区地下水演化的主要水文地球化学过程分析[J]. 环境化学, 2017, **36**(6): 1397-1406.
Zhao J T, Zhou J L, Liang C, *et al.* Hydrogeochemical process of evolution of groundwater in plain area of Yanqi, Xinjiang [J]. *Environmental Chemistry*, 2017, **36**(6): 1397-1406.
- [40] 孙英, 周金龙, 魏兴, 等. 巴楚县平原区地下水水化学特征及成因分析[J]. 环境化学, 2019, **38**(11): 2601-2609.
Sun Y, Zhou J L, Wei X, *et al.* Hydrochemical characteristics and cause analysis of groundwater in the plain area of Bachu County [J]. *Environmental Chemistry*, 2019, **38**(11): 2601-2609.
- [41] 袁建飞, 邓国仕, 徐芬, 等. 西昌市尔乌泉域泉水水文地球化学特征及成因[J]. 水文地质工程地质, 2017, **44**(4): 15-22.
Yuan J F, Deng G S, Xu F, *et al.* Hydrogeochemical characteristics and genesis of springs in the catchment area of the Erwu spring of Xichang [J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2017, **44**(4): 15-22.
- [42] Gastmans D, Hutcheon I, Menegario A A, *et al.* Geochemical evolution of groundwater in a basaltic aquifer based on chemical and stable isotopic data: Case study from the Northeastern portion of Serra Geral Aquifer, Sao Paulo state (Brazil) [J]. *Journal of*

- Hydrology, 2016, **535**: 598-611.
- [43] 金赞芳, 胡晶, 吴爱静, 等. 基于多同位素的不同土地利用区域水体硝酸盐源解析[J]. 环境科学, 2021, **42**(4): 1696-1705.
- Jin Z F, Hu J, Wu A J, *et al.* Identify the nitrate sources in different land use areas based on multiple isotopes [J]. Environmental Science, 2021, **42**(4): 1696-1705.
- [44] Yang L P, Han J P, Xue J L, *et al.* Nitrate source apportionment in a subtropical watershed using Bayesian model[J]. Science of the Total Environment, 2013, **463-464**: 340-347.
- [45] Jin Z F, Zheng Q, Zhu C Y, *et al.* Contribution of nitrate sources in surface water in multiple land use areas by combining isotopes and a Bayesian isotope mixing model[J]. Applied Geochemistry, 2018, **93**: 10-19.

欢迎订阅 2024 年《环境科学》

《环境科学》创刊于 1976 年,由中国科学院主管,中国科学院生态环境研究中心主办,是我国环境科学学科中最早创刊的学术性期刊。

《环境科学》自创刊以来,始终坚持“防治污染,改善生态,促进发展,造福人民”的宗旨,报道我国环境科学领域内具有创新性高水平,有重要意义的基础研究和应用研究成果,以及反映控制污染,清洁生产和生态环境建设等可持续发展的战略思想、理论和实用技术等。

《环境科学》在国内外公开发行,并在国内外科技界有较大影响,被国内外一些重要检索系统收录,如工程索引 Ei Compendex;医学索引 MEDLINE; Scopus; 化学文摘 CA;俄罗斯文摘杂志 AJ;美国生物学文摘预评 BP;美国医学索引 IM;日本科学技术情报中心数据库 JICST;英国动物学记录 ZR;剑桥科学文摘(CSA);Environmental Sciences;剑桥科学文摘(CSA);Pollution Abstracts;剑桥科学文摘(CAS);Life Sciences Abstracts 等;国内的检索系统有中国科技论文统计与引文数据库(CSTPCD);中文科技期刊数据库(维普);中国期刊全文数据库(CNKI);数字化期刊全文数据库(万方);中国科学引文数据库(CSCD);中国生物学文摘等。

全国各地邮局均可订阅,如有漏订的读者可直接与编辑部联系,办理补订手续。

国内统一连续出版物号:CN 11-1895/X

国际标准连续出版物号:ISSN 0250-3301

国外发行代号:M 205

国内邮发代号:2-821

编辑部地址:北京市海淀区双清路 18 号(2871 信箱) 邮编:100085

电话:010-62941102;E-mail:hjcx@rcees.ac.cn;网址:www.hjcx.ac.cn

CONTENTS

Impacts of Anthropogenic Emission Reduction on Urban Atmospheric Oxidizing Capacity During the COVID-19 Lockdown	ZHU Jian-lan, QIN Mo-mei, ZHU Yan-hong, <i>et al.</i> (617)
Transport and Potential Sources Regions of Double High Pollution in Nanjing by Different Synoptic Situations	QIN Yang, HU Jian-lin, KONG Hai-jiang (626)
Differences of Three Methods in Determining Ozone Sensitivity in Nanjing	CHEN Gan-yu, LI Xun, LI Lin, <i>et al.</i> (635)
Characteristics of Ozone Concentration in Shanghai and Its Associated Atmospheric Circulation Background During Summer Half-years from 2006 to 2021	ZHENG Qing-feng, LIANG Ping, DUAN Yu-sen, <i>et al.</i> (645)
Distribution Characteristics of Near Surface Ozone Volume Fraction in Shanxi Province Based on Atmospheric Composition Observation Network	LI Ying, WANG Shu-min, PEI Kun-ning, <i>et al.</i> (655)
Photochemical Mechanism and Control Strategy Optimization for Summertime Ozone Pollution in Yining City	WANG Wen-ting, GU Chao, LI Li-ming, <i>et al.</i> (668)
Characteristics, Sources, and Ozone-sensitive Species of VOCs in Four Seasons in Yuncheng	YIN Shi-jie, LIU Xin-gang, LIU Ya-fei, <i>et al.</i> (678)
Pollution Characteristics, Source Analysis, and Activity Analysis of Atmospheric VOCs During Winter and Summer Pollution in Zhengzhou	LAI Meng-jie, ZHANG Dong, YU Shi-jie, <i>et al.</i> (689)
Pollution Characteristics, Sources, and Secondary Generation of Organic Acids in PM _{2.5} in Zhengzhou	LI Zi-han, DONG Zhe, SHANG Lu-qi, <i>et al.</i> (700)
Nonlinear Variations in PM _{2.5} Concentration in the Three Major Urban Agglomerations in China	WU Shu-qi, GU Yang-yang, ZHANG Tian-yue, <i>et al.</i> (709)
Medium and Long-term Carbon Emission Projections and Emission Reduction Potential Analysis of the Lingang Special Area Based on the LEAP Model	WU Qiong, MA Hao, REN Hong-bo, <i>et al.</i> (721)
Dynamic Analysis on Carbon Metabolism of the Northern Region of China Under the Background of Carbon Emission Trading Policy	ZHENG Hong-mei, SHEN Fang, XU Guang-yao, <i>et al.</i> (732)
Carbon Reduction Analysis of Life Cycle Prediction Assessment of Hydrogen Fuel Cell Vehicles; Considering Regional Features and Vehicle Type Differences	MA Jing, CAI Xu, ZHANG Chun-mei, <i>et al.</i> (744)
Nitrate Pollution Characteristics and Its Quantitative Source Identification of Major River Systems in China	WEI Ying-huai, HU Min-peng, CHEN Ding-jiang (755)
Effects of Land Use Structure and Spatial Pattern at Different Temporal and Spatial Scales on Water Quality in Suzhou Creek	TAN Juan, XIONG Li-jun, WANG Qing, <i>et al.</i> (768)
Spatial-temporal Variation in Water Quality of Rain-source Rivers in Shenzhen from 2015 to 2021 and Its Response to Rainfall	WEI Bi-ying, CHENG Jian-mei, SU Xiao-yu, <i>et al.</i> (780)
Chemical Characteristics of Shallow Groundwater in the Yellow River Diversion Area of Henan Province and Identification of Main Control Pollution Sources	WANG Shuai, REN Yu, GUO Hong, <i>et al.</i> (792)
Chemical Characteristics and Genetic Analysis of Karst Groundwater in the Beijing Xishan Area	GUO Gao-xuan, DAI Yin-dong, XU Liang, <i>et al.</i> (802)
Hydrochemical Characteristics and Its Origin of Surface Water and Groundwater in Dianbu River Basin	ZHENG Tao, QIN Xian-yan, WU Jian-xiong (813)
Hydrochemical Characteristics and Genesis Mechanism of Groundwater in the Dry Period in the Zhangjiakou Area	JIN Ai-fang, YIN Xiu-lan, LI Chang-qing, <i>et al.</i> (826)
Distribution of Typical Resistant Bacteria and Resistance Genes in Source Water of the Middle and Lower Reaches of the Yellow River	MIN Wei, GAO Ming-chang, SUN Shao-fang, <i>et al.</i> (837)
Contamination Characteristics, Detection Methods, and Control Methods of Antibiotic Resistance in Pharmaceutical Wastewater	PENG An-ping, GAO Hu, ZHANG Xin-bo (844)
Effect of Water Components on Aggregation and Sedimentation of Polystyrene Nano-plastics	TANG Duan-yang, ZHENG Wen-li, CHEN Guan-tong-yi, <i>et al.</i> (854)
Lead Removal from Water by Calcium-containing Biochar with Saturated Phosphate	LIU Tian, LÜ Si-lu, DU Xing-guo, <i>et al.</i> (862)
Preparation of Chitosan-modified Biochar and Its Adsorption Mechanism for Cd ²⁺ in Aqueous Solution	JIANG Ling, AN Jing-yue, YUE Xiao-qiong, <i>et al.</i> (873)
Efficacy and Mechanism of Tetracycline Adsorption by Boron-doped Mesoporous Carbon	ZOU Zhen, XU Lu, QIAO Wei, <i>et al.</i> (885)
Adsorption Properties of Magnetic Phosphorous Camellia Oleifera Shells Biochar to Sulfamethoxazole in Water	HAN Shuai-peng, TANG Li-wen, LIU Qin, <i>et al.</i> (898)
High Resolution Emission Inventory of Greenhouse Gas and Its Characteristics in Guangdong, China	LU Qing, TANG Ming-shuang, LIAO Tong, <i>et al.</i> (909)
Ecosystem CO ₂ Exchange and Its Environmental Regulation of a Restored Wetland in the Liaohe River Estuary	LIU Si-qi, CHEN Hong, XING Qing-hui, <i>et al.</i> (920)
Effects of Biochar Application Two Years Later on N ₂ O and CH ₄ Emissions from Rice-Vegetable Rotation in a Tropical Region of China	HU Yu-jie, TANG Rui-jie, HU Tian-yi, <i>et al.</i> (929)
Research and Application Progress of Biochar in Amelioration of Saline-Alkali Soil	WEI Ying, JIAO Le, ZHANG Peng, <i>et al.</i> (940)
Effect of No-tillage on Soil Aggregates in Farmland: A Meta Analysis	XU Yi-ping, RAO Yue-yue, MENG Yan, <i>et al.</i> (952)
Spatio-temporal Evolution and Multi-scenario Simulation of Carbon Storage in Karst Regions of Central Guizhou Province; Taking Puding County as An Example	LI Yue, LUO Hong-fen (961)
Effects of Different Modifiers on Aggregates and Organic Carbon in Acidic Purple Soil	LI Yue, XU Man, XIE Yong-hong, <i>et al.</i> (974)
Effect of Ca Modified Biochar on the Chemical Speciation of Soil Phosphorus and Its Stabilization Mechanism	ZHANG Chao, ZHAI Fu-jie, SHAN Bao-qing (983)
Plant Diversity Changes and Its Driving Factors of Abandoned Land at Different Restoration Stages in the Middle of the Qinling Mountains	YAN Cheng-long, XUE Yue, WANG Yi-fei, <i>et al.</i> (992)
Contamination Characteristics and Ecological Risk of Antibiotics in Contaminated Sites of Typical Pharmaceutical Factories in China	YANG Jiong-bin, HUANG Zheng, ZHAO Jian-liang, <i>et al.</i> (1004)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils of Guangzhou	ZOU Zi-hang, CHEN Lian, ZHANG Pei-zhen, <i>et al.</i> (1015)
Quantifying the Contribution of Soil Heavy Metals to Ecological and Health Risk Sources	PAN Yong-xing, CHEN Meng, WANG Xiao-tong (1026)
Potential Ecological Risk Characteristics and Source Apportionment of Heavy Metals in Farmland Soils around Typical Factories in Hunan Province Based on Monte-Carlo Simulation	LUO Hao-jie, PAN Jun, CHEN Xiao-xia, <i>et al.</i> (1038)
Health Risk Assessment for an Arsenic-contaminated Site Based on Monte Carlo Simulation and Parameters Optimization	YUAN Bei, LIU Hu-peng, DU Ping, <i>et al.</i> (1049)
Pollution Source Apportionment of Heavy Metals in Cultivated Soil Around a Red Mud Yard Based on APCS-MLR and PMF Models	SHEN Zhi-jie, LI Jie-qin, LI Cai-xia, <i>et al.</i> (1058)
Characteristics and Mechanism of Cd Release and Transport in Soil Contaminated with PE-Cd	WANG Di, XU Shao-hui, SHAO Ming-yan, <i>et al.</i> (1069)
Characterization of Reductive Dechlorination of Chlorinated Ethylenes by Anaerobic Consortium	LI Wei, LIU Gui-ping, LIU Jun, <i>et al.</i> (1080)
Analysis of Heavy Metal Pollution Evaluation and Correlation of Farmland Soil and Vegetables in Zhaotong City	ZHANG Hao, DONG Chun-yu, YANG Hai-chan, <i>et al.</i> (1090)
Safe Utilization Effect of Passivator on Mild to Moderate Cadmium Contaminated Farmland	WANG Xiao-jing, ZHANG Dong-ming, CAO Yang, <i>et al.</i> (1098)
Simultaneous Immobilization of Cadmium and Arsenic in Paddy Soils with Novel Fe-Mn Combined Graphene Oxide	YUAN Jing, WU Ji-zi, LIAN Bin, <i>et al.</i> (1107)
Effects of the Application of Irrigation Water Containing Zn at the Key Growth Period on the Uptake and Transport of Cd in Rice	ZHOU Xia, HU Yu-dan, ZHOU Hang, <i>et al.</i> (1118)
Effects of Exogenous Zinc on Growth and Root Architecture Classification of Maize Seedlings Under Cadmium Stress	ZHANG Hui-hong, WEI Chang, LIU Hai-tao, <i>et al.</i> (1128)
Mitigative Effect of Rare Earth Element Cerium on the Growth of Zinc-stressed Wheat (<i>Triticum aestivum</i> L.) Seedlings	ZHANG Jing-jing, XU Zheng-yang, JIAO Qiu-juan, <i>et al.</i> (1141)
Two-stage Inhibition Effects of <i>Burkholderia</i> sp. Y4 Application on Cadmium Uptake and Transport in Wheat	GUO Jia-jia, WANG Chang-rong, LIU Zhong-qi, <i>et al.</i> (1150)
Effects of Combined Stress of High Density Polyethylene Microplastics and Chlorimuron-ethyl on Soybean Growth and Rhizosphere Bacterial Community	HU Xiao-yue, HUA Zi-wei, YAO Lun-guang, <i>et al.</i> (1161)
Human Accumulation and Toxic Effects of Microplastics: A Critical Review	BAO Ya-bo, WANG Cheng-chen, PENG Wu-guang, <i>et al.</i> (1173)
Overview of the Application of Machine Learning for Identification and Environmental Risk Assessment of Microplastics	BAI Run-hao, FAN Rui-qi, LIU Qi, <i>et al.</i> (1185)
Research Process on the Combined Pollution of Microplastics and Typical Pollutants in Agricultural Soils	HOU Yu-qing, LI Bing, WANG Jin-hua, <i>et al.</i> (1196)
Research Progress in Electrochemical Detection and Removal of Micro/Nano Plastics in Water	ZHENG Wei-kang, LIU Zhen-zhong, XIANG Xiao-fang (1210)
Factors Influencing Willingness of Farmers to Pay for Agricultural Non-point Source Pollution Control Based on Distributed Cognitive Theory	GUO Chen-hao, LI Lin-fei, XIA Xian-li (1222)