

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第5期

Vol.37 No.5

2016

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

2015年12月北京市空气重污染过程分析及污染源排放变化 薛亦峰,周震,聂滕,潘涛,齐璐,聂磊,王占山,李云婷,李雪峰,田贺忠(1593)

北京 APEC 期间大气颗粒物中类腐殖酸的污染特征及来源 周雪明,仝雪娇,项萍,谭吉华,段菁春,何晓明,贺克斌,马永亮(1602)

利用 SPAMS 分析北京市硫酸盐、硝酸盐和铵盐季节变化特征及潜在源区分布 刘浪,张文杰,杜世勇,侯鲁健,韩斌,杨文,陈敏东,白志鹏(1609)

兰州城区大气 PM_{2.5} 污染特征及来源解析 王新,聂燕,陈红,王博,黄韬,夏敦胜(1619)

成都市西南郊区春季大气 PM_{2.5} 的污染水平及来源解析 林瑜,叶芝祥,杨怀金,张菊,殷蔚雯,李晓芬(1629)

中亚热带背景区重庆四面山大气气态总汞含量变化特征 刘伟明,马明,王定勇,孙涛,魏世强(1639)

固定源排放污染物健康风险评价方法的建立 陈强,吴焕波(1646)

北京市典型燃烧源颗粒物排放水平与特征测试 胡月琪,邬晓东,王琛,梁云平,马召辉(1653)

南京公园降尘中重金属污染水平及风险评价 王呈,钱新,李慧明,孙一轩,王金霞(1662)

CoCuMnO₂ 光催化氧化多组分 VOCs 特性及其动力学 孟海龙,卜龙利,刘嘉栋,高波,冯奇奇,谭娜,谢帅(1670)

大辽河感潮河段及近岸河口氮、磷的分布及潜在性富营养化 张雷,曹伟,马迎群,韩超南,秦延文,赵艳民,刘志超,杨晨晨(1677)

典型温冰川区湖泊的稳定同位素空间分布特征 史晓宜,蒲焘,何元庆,陆浩,牛贺文,夏敦胜(1685)

利用 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 示踪北京城区河流硝酸盐来源 赵庆良,马慧雅,任玉芬,王效科,彭剑锋,贺成武,武俊良,刘梦贞,闫苗苗(1692)

柳江盆地浅层地下水硝酸盐分布特征及影响因素分析 王贺,谷洪彪,迟宝明,李海君,姜海宁(1699)

三峡库区小流域不同土地利用类型对氮素流失影响 陈成龙,高明,倪九派,谢德体,邓华(1707)

亚热带农区生态沟渠对农业径流中氮素迁移拦截效应研究 王迪,李红芳,刘锋,王毅,钟元春,何洋,肖润林,吴金水(1717)

平原河网典型污染物生物降解系数的研究 冯帅,李叙勇,邓建才(1724)

沉水植物对沉积物微生物群落结构影响:以洪泽湖湿地为例 张丁予,章婷曦,董丹萍,李德芳,王国祥(1734)

苏南水库硅藻群落结构特征及其控制因素 任杰,周涛,朱广伟,金颖薇,崔扬,许海,朱梦圆,夏明芳,陈伟民(1742)

河北衡水湖湿地汞污染现状及生态风险评价 王乃姗,张曼胤,崔丽娟,马牧源,颜亮,穆泳林,秦鹏(1754)

顺德水道土壤及沉积物中重金属分布及潜在生态风险评价 蔡怡敏,陈卫平,彭驰,王铁宇,肖荣波(1763)

台州电子垃圾拆解区水和沉积物中多溴联苯醚污染特征与生态风险 陈香平,彭宝琦,吕素平,陈强,张勇,黄长江,董巧香(1771)

乌江中上游段河水主要离子化学特征及控制因素 黄奇波,覃小群,刘朋雨,蓝芙宁,张连凯,苏春田(1779)

岩溶流域地下水 TOC 输出及影响因素分析:以重庆丰都雪玉洞地下河流域为例 王巧莲,蒋勇军,陈宇(1788)

广东英德宝晶宫洞穴滴水元素季节变化与影响因素 黄嘉仪,陈琳,陈琼,刘淑华,杨亮,童晓宁,贺海波,米小建,邓肖敏,彭小桃,李汉杰,杨琰,周厚云(1798)

基于 PCR-DGGE 和拟杆菌(*Bacteroides*) 16S rRNA 的岩溶地下水粪便污染源示踪研究:以重庆南山老龙洞地下河系统为例 张弘,蒋勇军,张远瞩,段逸凡,吕现福,贺秋芳(1805)

典型岩溶区地下河中溶解态脂类生物标志物来源解析及其变化特征 梁作兵,孙玉川,李建鸿,王尊波,谢正兰,张媚,廖昱,江泽利(1814)

钴活化过一硫酸盐氧化过程中卤代副产物的生成 刘阔,金浩,董为,季跃飞,陆隽鹤(1823)

天冬氨酸在氯化过程中生成消毒副产物二氯乙腈的研究 丁春生,李乃军,张涛,章梦青(1831)

臭氧氧化饮用水过程中可同化有机碳生成的影响因素 董秉直,张佳丽,何畅(1837)

污水管网典型混流制区域水量水质波动特征解析 程珣,张明凯,刘艳臣,施汉昌(1845)

HDTMA 改性沸石的制备及吸附废水中对硝基苯酚的性能和动力学 郭俊元,王彬(1852)

放射性废水处理中吸附剂的优势藻种筛选 李鑫,胡洪营,余骏一,赵文玉(1858)

微米 Fe₃O₄ 磁粉调理-压力电场污泥脱水工艺过程研究 钱旭,王毅力,赵丽(1864)

间歇曝气 SBR 处理养猪沼液的短程脱氮性能 宋小燕,刘锐,税勇,川岸朋树,占新民,陈吕军(1873)

不同灌溉方式对华北平原冬小麦土壤 CO₂ 和 N₂O 排放通量的影响 郭树芳,齐玉春,尹飞虎,彭琴,董云社,贺云龙,闫钟清(1880)

卫河新乡市区段春季溶解 CH₄ 与 N₂O 浓度特征 侯翠翠,张芳,李英臣,王奇博,刘赛(1891)

模拟氮沉降对内蒙古克氏针茅草原 N₂O 排放的影响 杨涵越,张婷,黄永梅,段雷(1900)

土壤呼吸与土壤有机碳对不同秸秆还田的响应及其机制 曹湛波,王磊,李凡,付小花,乐毅全,吴纪华,陆兵,徐殿胜(1908)

黑土丘陵区小流域土壤有机质空间变异及分布格局 高凤杰,马泉来,韩文文,单培明,周军,张少良,张志民,王宏燕(1915)

耕作方式对紫色水稻土团聚体中有机质及重金属的分布特征影响 史琼彬,赵秀兰,常同举,卢吉文(1923)

北京东南郊典型地层重金属分布特征与潜在生态风险 赵倩,马琳,刘翼飞,何江涛,李广贺(1931)

准东煤田露天矿区土壤重金属污染现状评价及来源分析 刘巍,杨建军,汪君,王果,曹月娥(1938)

纳米 TiO₂ 对土壤重金属释放及形态变化的影响 张金洋,王定勇,梁丽,李楚娟,张成,周雄,刘娟(1946)

纳米零价铁铜双金属对铬污染土壤中 Cr(VI) 的还原动力学 马少云,祝方,商执峰(1953)

低分子有机酸对硫杆菌活性的抑制作用及对土壤重金属去除的影响 宋永伟,王鹤茹,曹艳晓,李飞,崔春红,周立祥(1960)

粒径和包裹物对纳米银在海洋微藻中的毒性影响 黄俊,衣俊,强丽媛,程金平(1968)

萱草修复石油烃污染土壤的根际机制和根系代谢组学分析 王亚男,程立娟,周启星(1978)

高温堆肥过程对猪粪来源抗生素抗性基因的影响 郑宁国,黄南,王卫卫,喻曼,陈晓旻,姚燕来,王卫平,洪春来(1986)

磺胺抗性消长与堆肥进程的交互特征 林辉,汪建妹,孙万春,符建荣,陈红金,马军伟(1993)

《环境科学》征订启事(1830) 《环境科学》征稿简则(1977) 信息(1698,1851,1992)

乌江中上游段河水主要离子化学特征及控制因素

黄奇波^{1,2,3}, 覃小群^{2,3}, 刘朋雨^{2,3}, 蓝芙宁^{2,3}, 张连凯^{2,3}, 苏春田^{1,2,3}

(1. 中国地质大学环境学院, 武汉 430074; 2. 中国地质科学院岩溶地质研究所, 桂林 541004; 3. 国土资源部广西岩溶动力学重点实验室, 桂林 541004)

摘要: 开展人类活动影响下乌江中上游段河流水化学特征研究, 有助于流域地表水资源有效开发利用和保护. 本文采用主成分分析法对乌江中上游段的六冲河、三岔河、猫跳河、清水河的主要离子化学特征及控制因素进行了定量评价. 结果表明, 乌江上游段 4 条河流优势阳离子均为 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} , 两者占全部阳离子的 70% 以上, 阴离子以 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 为主, 两者占总阴离子的 85% 以上. 与乌江 1999 年水化学数据相比, 本次样品的阴阳离子浓度出现了明显增加, 主要表现在 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 等受人为活动影响显著的离子方面. 受流域碳酸盐岩地层的控制, 4 条河流水化学类型以 HCO_3-Ca 为主, 少部分样点为 $\text{HCO}_3-\text{SO}_4-\text{Ca}$ 型, 反映出部分样点可能受到人类源的 SO_4^{2-} 影响. 河水中 Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 主要来源于大气输入, Ca^{2+} 、 HCO_3^- 、 Mg^{2+} 主要来源于碳酸盐岩的溶解; NO_3^- 和 SO_4^{2-} 主要来源于人为活动. 主成分分析法和相关分析得出: 六冲河、三岔河、清水河上游水化学成分主要受大气降水及碳酸盐岩的溶解因子的控制, 向下游受人为活动因子影响均增强; 猫跳河上游、下游水化学组成主要受大气降水及碳酸盐岩的溶解控制, 而中游湖泊受人为活动影响明显. 清水河支流南明河中下游水化学组成主要受人为活动因子控制.

关键词: 主要离子; 离子来源; 因子分析; 河水; 乌江中上游

中图分类号: X142 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)05-1779-09 DOI: 10.13227/j.hjks.2016.05.023

Major Ionic Features and Their Controlling Factors in the Upper-Middle Reaches of Wujiang River

HUANG Qi-bo^{1,2,3}, QIN Xiao-qun^{2,3}, LIU Peng-yu^{2,3}, LAN Fu-ning^{2,3}, ZHANG Lian-kai^{2,3}, SU Chun-tian^{1,2,3}

(1. Environmental School, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China; 2. Institute of Karst Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Guilin 541004, China; 3. Karst Laboratory of Karst Dynamics, Ministry of Land and Resources & Guangxi Zhuang Autonomous Region, Guilin 541004, China)

Abstract: The Wujiang River, the largest river in Guizhou Province, is one of the most important water resources for social and economical development. Recently, with the fast population proliferation and rapid economic growth, the drainage basin is intensively interfered by anthropogenic activities. The hydrochemistry of surface water was analyzed from the upper-middle reaches of Wujiang River for investigating the hydrochemical characteristics and their main influencing factors. The results showed that the major cations of the four rivers were Ca^{2+} and Mg^{2+} , accounting for more than 70%, and the main anions were HCO_3^- and SO_4^{2-} , occupying more than 85%. The hydrochemical characteristics in the four rivers were found to be of HCO_3-Ca type, and mainly determined by the carbonate rock dissolution, while only a small proportion of them were of $\text{HCO}_3-\text{SO}_4-\text{Ca}$ type, reflecting the influence of SO_4^{2-} from anthropogenic activities. Compared to hydrochemical data in 1999, there was an obvious increase in cations and anions concentrations, majorly in NO_3^- , SO_4^{2-} ion concentrations, which were significantly affected by human activities. The Na^+ , K^+ , Cl^- in the river mainly came from atmospheric precipitation, and Ca^{2+} , HCO_3^- , Mg^{2+} mainly came from carbonate rocks dissolution, while NO_3^- and SO_4^{2-} mainly came from human activities. According to principal component analysis and correlation analysis, hydrochemical composition of Liuchong River was affected by human activity, and that in the upstream of Sancha River was controlled by atmospheric precipitation and the dissolution of carbonate rocks, that to the downstream was enhanced by human activities. The main ion of Maotiao River was controlled by atmospheric precipitation and carbonate rocks dissolution, and also affected by human activity. The Nanming River, the Qingshui river's tributary, was mainly affected by human activity, while the middle and lower reaches of Qingshui River were affected by both the atmospheric precipitation and human activity.

Key words: major ion; ionic source; factor analysis; river water; upper-middle reaches of Wujiang River

河流作为全球水循环的重要组成部分, 在元素地球化学循环中起着重要作用, 它是海陆间物质能量交换的重要通道, 其水化学特征反映流域岩性、大气沉降、气候以及人类活动等重要因素对流域的影响^[1,2]. 自 20 世纪 60 年代开始我国学者对我国

多条河流的水化学开展了大量研究^[3~6], 有关河流

收稿日期: 2015-11-12; 修订日期: 2015-12-26

基金项目: 中国地质调查项目(12120113005200); 国家自然科学基金项目(41302211)

作者简介: 黄奇波(1982~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为岩溶水文地质, E-mail: qbhuang0108@163.com

水化学成因及影响因素的研究得到迅速发展. 近 20 年来,伴随着工业和农业的快速发展,岩溶水质不断恶化,引起越来越多的关注. 由于岩溶区特有的地表地下双层结构,岩溶水质极易受到污染,且污染后恢复和治理更加困难^[7]. 为了合理保护岩溶区地表水资源,避免人为活动的污染,有必要掌握地表水主要离子化学来源及控制因素,有效区分自然过程与人为因素对水质影响程度^[8,9]. 目前数理统计中的因子分析被广泛用于评价人为活动、水岩作用过程和土壤等自然因素对岩溶水质的影响^[10,11],并取得了很好的效果.

乌江水系是受人为活动影响较强的地区之一,大气酸沉降比较严重^[12],前期对乌江水化学来源与影响因素方面的研究取得了丰富的数据和大量的成果^[13~15],对河水中主要离子含量特征及未来变化趋势的分析预测也有相关报道^[16]. 但对区域性水化学特征、控制因素及各控制因素影响程度的定量研究较为薄弱. 因此,本研究试图利用对乌江中上游段水化学组成数据,探讨人类活动影响下乌江中上游段河流水化学特征,并运用因子分析方法着重讨论了自然过程和人为活动对河流主要离子的控制作用. 这对乌江流域地表水资源的合理开发利用和有效保护具有重要意义.

1 研究区概况

乌江发源于云贵高原的乌蒙山脉,流经滇、黔、渝、鄂四省市,是长江上游碳酸盐岩分布面积最大的二级支流,也是贵州省境内第一大河:干流全长 1 037 km,贵州省境内 874.2 km;流域面积为 86 552.59 km²,其中贵州境内的面积约占乌江流域总面积(11 万 km²)的 72.2%,碳酸盐岩分布面积 6.9 万 km²,约占流域面积的 80%^[13]. 乌江流量丰沛,年径流量 534 亿 m³,相当于贵州河流年径流量(1 140 亿 m³)的 46.84%,占贵州省境内长江流域各河年径流总量(668 亿 m³)的 79.94%^[17]. 流域内年平均气温为 13~18℃. 年降雨量一般在 900~1 400 mm 范围,多集中在 5~10 月,占全年水量的 80%,11 月至次年 4 月为枯水期,降水多为间歇小雨,其中 12 月和 1 月为最枯^[18].

乌江干流在化屋以上的三岔河段为上游,在化屋纳入六冲河后,至思南为中游;思南至涪陵为下游^[18]. 流域内地势从上游到下游逐级下降,平均海拔:上游的高原山地 1 400~2 000 m,中游的丘原盆地 800~1 400 m,下游的山地丘陵峡谷降至 800 m

以下. 流域多为山地,地层较薄,水土易流失,生态环境脆弱;重要矿产资源有煤矿、铝土矿、金矿、磷矿等^[19]. 由于长期以来人们对乌江流域的开发都是处于盲目开采、利用状态,造成流域大面积污染^[20]. 据统计,乌江流域 2002 年工业废水排放总量为 12 194.58 万 t,乌江上游的六盘水市和毕节地区工业废水排放量 3 373.63 万 t;中游的贵阳市和遵义市、安顺市、黔南州、毕节地区部分县废水排放量 8 417.60 万 t;下游的遵义市和铜仁地区部分县废水排放量 403.35 万 t. 2002 年生活污水排放总量为 22 575.37 万 t,上游地区废水排放量 3 938.91 万 t,中游地区排放量 17 100.26 万 t,下游地区排放量 1 536.20 万 t^[21].

本研究选取乌江流域中上游段的六冲河、三岔河、猫跳河、清水河这 4 个三级流域为研究对象(图 1),总面积 27 858 km²,碳酸盐岩面积为 23 089 km²,占流域面积的 80.1%(表 1),碳酸盐岩为二叠系、三叠系灰岩和白云岩,白云岩主要分布于猫跳河、清水河流域中(图 1),流域碳酸盐岩比例:清水河>猫跳河>六冲河>三岔河. 非碳酸盐岩岩层主要为三叠系下统和二叠系上统,其中二叠系上统的长兴组和龙潭组为含煤岩层,广泛分布于上游的六冲河、三岔河流域内,同时这两个流域也是我国的主要产煤区之一,且出产的多为含硫量超过 1% 的高硫煤^[22]. 另外,这一地区也分布着大量的硫化物矿床^[13].

表 1 乌江上游段碳酸盐岩面积统计表

Table 1 Statistical table of distribution area of the carbonate rocks in the upper and middle reaches of Wujiang River

编号	名称	流域面积 /km ²	碳酸盐岩面积 /km ²	碳酸盐岩比例 /%
1	六冲河	10 871	9 040	83.2
2	三岔河	7 027	5 147	73.3
3	猫跳河	3 578	3 108	86.9
4	清水河	6 382	5 794	90.8
总计		27 858	23 089	80.1

2 样品采集与测试

本研究于 2013 年 10 月中旬对乌江中上游段六冲河、三岔河、猫跳河、清水河主河道进行了取样,取得水样 28 个,其中六冲河 7 个,三岔河 8 个,猫跳河 4 个(均为干流),清水河 9 个(干流 6 个,支流南明河 3 个),样点分布位置见图 1.

主要采用仪器现场测试、现场滴定和样品室内测试相结合的研究方法. 野外现场利用德国 WTW

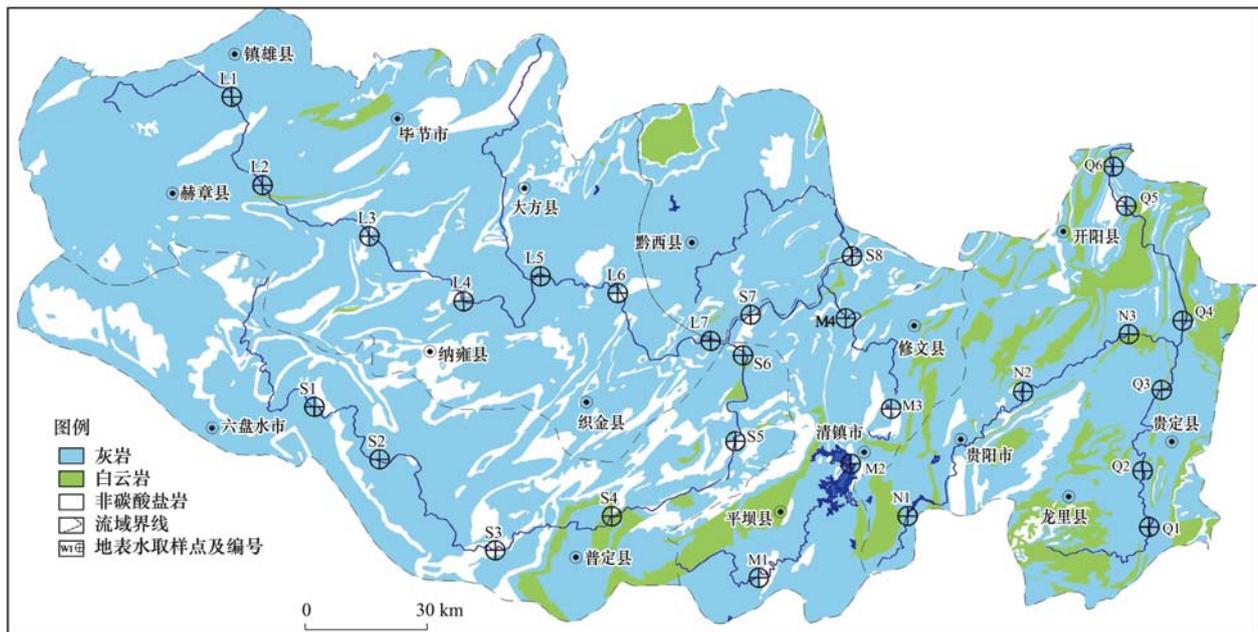


图 1 乌江中上游段水文地质简图及取样点分布位置示意

Fig. 1 Hydrogeology map and sampling sites of upper-middle reaches of Wujiang River

公司生产 pH/Cond340i 测试仪测试各水点的水温、pH 值和电导率,分辨率分别为 0.1℃、0.1pH 单位和 $1 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$; 使用德国 Aquamerck 公司生产的碱度计和硬度计测定河水的 HCO_3^- 和 Ca^{2+} 质量浓度,分辨率分别为 $6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 河水样品在现场进行过滤 ($<0.22 \mu\text{m}$ Millipore 滤膜) 后再装入 100 mL 聚乙烯瓶中. 用于阳离子 (Mg^{2+} 、 K^+ 和 Na^+) 测定的样品立即加入超纯盐酸酸化至 $\text{pH} < 2$, 密封于暗箱中保存; 用于测定阴离子的样品直接密封于暗箱中保存. 样品带回实验室后,用原子吸收光谱法 (atomic absorption spectroscopy, AAS) 测定阳离子 (Mg^{2+} 、 K^+ 和 Na^+) 含量. 阴离子含量 (SO_4^{2-} 、 Cl^- 和 NO_3^-) 用高效液相色谱 (HPLC) 仪测定. 阴阳离子的误差控制在 $\pm 10\%$ 以内. 河水各种离子含量如表 2, 其中 $\text{NICB} = (\text{TZ}^+ - \text{TZ}^-) \times 100 / (\text{TZ}^+ + \text{TZ}^-)$.

3 结果与分析

主要离子浓度数据见表 2. 河水样品均具有较高的 pH 值(变化范围 7.49 ~ 9.33, 平均 8.47), 大多数样品的 pH 值高于 8.0, 这反映了流域石灰岩和白云岩溶解的影响^[23]. 河水样品的总阳离子浓度 ($\text{TZ}^+ = \text{Na}^+ + \text{K}^+ + 2\text{Mg}^{2+} + 2\text{Ca}^{2+}$) 变化范围为 $3.99 \sim 7.30 \text{ meq}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均为 $5.10 \text{ meq}\cdot\text{L}^{-1}$; 阴离子当量浓度 ($\text{TZ}^- = \text{HCO}_3^- + \text{Cl}^- + 2\text{SO}_4^{2-}$) 变化范围为 $382 \sim 8.74 \text{ meq}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均为 $5.06 \text{ meq}\cdot\text{L}^{-1}$. 4 条

河流的阴阳离子浓度与世界 61 条大河 (TZ^+ 为 $0.3 \sim 10 \text{ meq}\cdot\text{L}^{-1}$) 数据^[24] 相吻合, 但平均值远高于世界河水平均值 ($\text{TZ}^+ = 1.25 \text{ meq}\cdot\text{L}^{-1}$)^[24], 这与流域碳酸盐岩地层的比例较高有关. 与乌江 1999 年水化学数据 (TZ^+ 变化范围为 $2.1 \sim 6.3 \text{ meq}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均值 $4.14 \text{ meq}\cdot\text{L}^{-1}$) 相比^[5], 本次样品的阴阳离子浓度出现了明显增加, 主要表现在 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 等受人为活动影响显著的离子方面. 河水总溶解性固体 (TDS) 含量的变化范围为 $205.5 \sim 474.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均为 $290.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 也远远高于世界河流平均值 $69 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[25], 显示了流域剧烈的化学侵蚀作用^[26], 这与流域碳酸盐岩地层的比例较高有关.

通过 Piper 图式^[27] 可以了解 4 条河流水化学的主要离子组成总体特征(图 2). 结果显示: 对于阴离子, 六冲河、三岔河、猫跳河和清水河均位于 Piper 图阴离子三角图的左下角, 说明 4 条河流的离子组成具有较大的一致性, HCO_3^- 为优势离子, 分别占全部阴离子的 $54.56\% \sim 73.65\%$ 、 $62.08\% \sim 70.99\%$ 、 $56.34\% \sim 67.99\%$ 和 $62.13\% \sim 82.12\%$, SO_4^{2-} 含量次之, 分别占全部阴离子的 $16.36\% \sim 28.30\%$ 、 $21.96\% \sim 28.05\%$ 、 $15.90\% \sim 32.51\%$ 和 $13.72\% \sim 19.13\%$, 两者占总阴离子的 85% 以上, 其余为 Cl^- 和 NO_3^- , 其含量大多低于 $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. 对于阳离子, 4 条河流均位于阳离子三角图的左侧, 表明 4 条河流的优势阳离子均为 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} , 分别占全部阳离子的 $82.08\% \sim$

表 2 河水中主要离子的化学组成¹⁾

Table 2 Major ion concentrations in the upper-middle reaches of Wujiang River

流域	编号	pH	T/°C	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	TDS /mg·L ⁻¹	TZ ⁺	TZ ⁻	NICB /%
六冲河	L1	8.14	16	0.023	0.135	1.619	0.299	0.090	0.537	2.42	0.238	220.34	3.99	3.82	2.22
	L2	8.37	16.9	0.033	0.320	1.774	0.426	0.128	0.845	2.59	0.128	264.15	4.75	4.54	2.32
	L3	8.47	17.6	0.030	0.251	1.729	0.409	0.114	0.749	2.89	0.216	265.01	4.56	4.72	-1.78
	L4	8.24	17.4	0.030	0.240	1.742	0.399	0.112	0.723	2.59	0.213	253.03	4.55	4.36	2.12
	L5	8.2	21.1	0.053	0.341	1.674	0.466	0.179	0.986	1.90	0.418	274.89	4.67	4.47	2.24
	L6	8.32	20.9	0.042	0.274	1.550	0.425	0.142	0.817	2.16	0.312	250.46	4.27	4.25	0.21
	L7	8.32	20.3	0.048	0.417	1.723	0.407	0.137	0.964	2.25	0.253	273.66	4.72	4.56	1.73
三岔河	S1	8.5	17.3	0.081	0.755	1.702	0.374	0.276	0.886	2.81	0.063	283.68	4.99	4.92	0.71
	S2	8.95	18.6	0.075	0.866	1.769	0.385	0.266	0.970	3.02	0.010	300.14	5.25	5.24	0.08
	S3	8.33	17.3	0.057	0.694	1.686	0.356	0.186	0.938	2.51	0.195	281.24	4.84	4.76	0.77
	S4	8.17	19.9	0.053	0.556	1.634	0.372	0.154	0.957	2.25	0.206	269.62	4.62	4.52	1.09
	S5	7.49	21.5	0.054	0.519	1.734	0.385	0.148	1.034	2.29	0.216	282.46	4.81	4.72	0.94
	S6	8.25	20	0.052	0.434	1.702	0.385	0.143	0.956	2.25	0.239	271.41	4.66	4.54	1.29
	S7	8.06	19.7	0.066	0.355	1.785	0.411	0.136	0.914	2.38	0.265	275.25	4.81	4.60	2.23
	S8	8.3	20.1	0.047	0.348	1.783	0.425	0.134	0.921	2.33	0.282	274.94	4.81	4.59	2.34
猫跳河	M1	8.7	15.4	0.069	0.528	1.879	0.915	0.581	0.808	3.46	0.238	331.92	6.19	5.89	2.45
	M2	8.85	19.5	0.072	0.381	1.376	0.680	0.193	0.969	2.20	0.085	257.27	4.56	4.42	1.61
	M3	8.75	18.6	0.114	0.523	1.566	0.744	0.312	1.246	2.16	0.115	303.17	5.26	5.08	1.71
	M4	8.14	19.5	0.131	0.615	1.723	0.765	0.263	1.038	3.02	0.150	319.13	5.72	5.51	1.87
清水河	Q1	8.77	16.1	0.035	0.072	1.301	0.975	0.080	0.584	3.20	0.061	239.78	4.66	4.50	1.67
	Q2	9.33	18.5	0.034	0.077	1.200	0.763	0.081	0.462	2.76	0.059	205.53	4.04	3.83	2.66
	Q3	8.69	19.9	0.062	0.229	1.343	0.640	0.145	0.549	2.81	0.103	227.70	4.26	4.15	1.22
	Q4	8.55	19.7	0.117	0.470	1.617	0.700	0.351	0.730	2.94	0.235	285.02	5.22	4.98	2.35
	Q5	9.18	19.9	0.109	0.413	1.605	0.805	0.310	0.724	3.11	0.207	286.95	5.34	5.08	2.57
	Q6	9.11	20.5	0.105	0.399	1.564	0.793	0.292	0.708	3.39	0.207	290.84	5.22	5.31	-0.83
南明河	N1	8.77	17.9	0.040	0.193	1.922	0.713	0.095	0.811	3.28	0.195	295.05	5.50	5.20	2.87
	N2	7.9	17	0.250	1.059	2.186	0.809	0.875	1.192	4.02	0.146	420.39	7.30	7.42	-0.83
	N3	8.33	19.7	0.179	0.741	1.939	0.794	0.598	1.005	3.37	0.364	365.71	6.39	6.34	0.34

1) 表中离子单位为mmol·L⁻¹

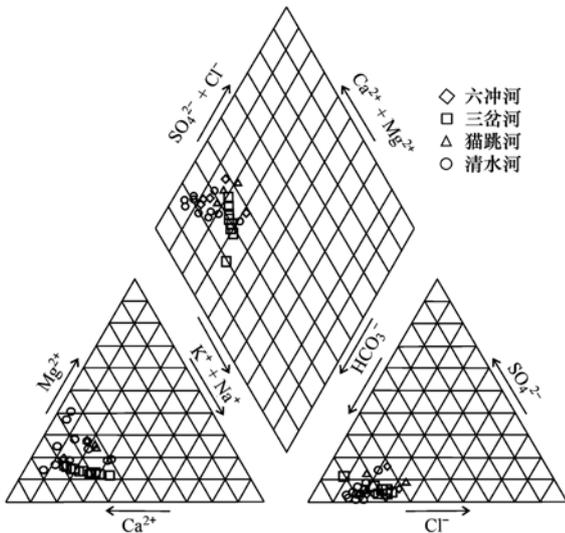


图 2 乌江中上游段河流主要离子 Piper 图

Fig. 2 Piper diagram of major ionic concentrations in the samples collected in the upper-middle reaches of Wujiang River

92.39%、69.58%~84.84%、76.93%~82.40%和69.59%~95.50%，其次为Na⁺、K⁺含量最低。总

体上,由于受流域碳酸盐岩地层的控制,4条河流大部分地表水样水化学类型为HCO₃-Ca型,但有少部分样点为HCO₃·SO₄-Ca型,反映出部分样点可能受到人类源的SO₄²⁻影响^[28,29]。

4 讨论

4.1 主要离子的来源

天然水体中的可溶性离子主要来源于:岩石(包括硅酸盐、碳酸盐和蒸发盐)化学风化^[30]、大气输入(雨水)^[31]。Gibbs模型图可以简单明了地显示自然水体中各种离子的起源机制(大气降水、水岩作用及蒸发浓缩效应)及其变化趋势过程^[32~35]。Gibbs图的纵坐标为对数坐标,代表河水中溶解性固体总量(矿化度TDS);横坐标为普通坐标,代表河水中阳离子Na⁺/(Na⁺+Ca²⁺)的比值或阴离子Cl⁻/(Cl⁻+HCO₃⁻)的比值。在Gibbs图中,中间部位表示河流水化学特征主要受到水岩作用控制;右上角表示主要受到蒸发结晶作用控制;右下角表示

主要受到降雨作用控制. 从图 3 可见, 乌江上游段 4 条河流均位于 Gibbs 图的中间位置, 表明 4 条河水化学组成主要受水岩相互作用的控制, 这主要是流域内碳酸盐岩出露面积比例高, 碳酸盐岩溶蚀风化速率快所造成^[5].

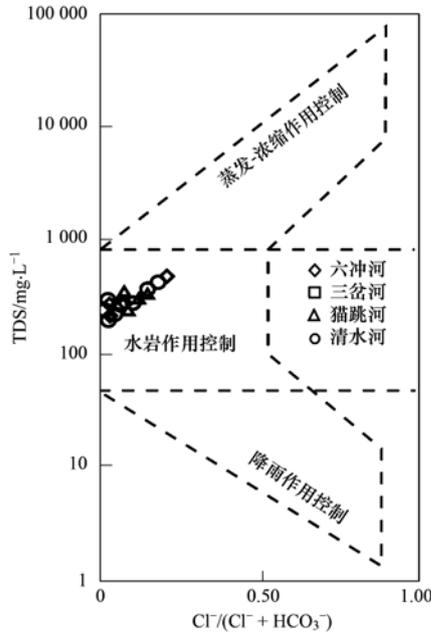
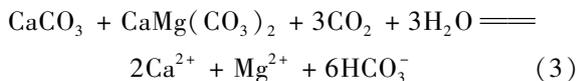
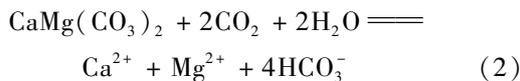
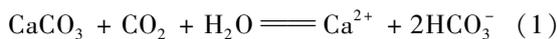


图 3 河水的 Gibbs 图

Fig. 3 Gibbs diagram of the upper-middle reaches of Wujiang River

岩溶区河水中 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 、 Mg^{2+} 一般主要来源于碳酸盐岩的溶蚀作用^[18]. 河水中 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 值的变化主要是受到地层中方解石和白云石比例的控制^[36]. 根据岩溶作用方程^[37]:



岩溶作用中方解石和白云石平衡溶解时, 溶液

中的 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+} = 0.5$ [方程(3)], 纯白云石达到溶解平衡时 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+} = 1$ [方程(2)], 纯方解石达到溶解平衡时 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+} = 0$ [方程(1)]. 图 4 表明, 三岔河和六冲河中溶解组分的主要来源以方解石的溶蚀产物为主, 清水河与猫跳河以白云石的溶蚀产物及白云石和方解石的混合溶蚀产物为主, 这主要是受三岔河、六冲河流域主要出露灰岩, 而白云岩主要分布于猫跳河、清水河流域的地质背景条件所控制(图 1).

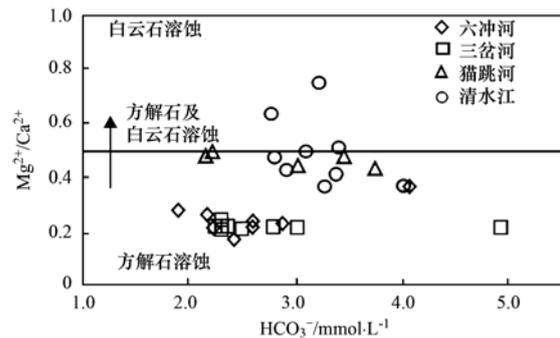


图 4 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 与 HCO_3^- 的变化关系

Fig. 4 Variations of $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ vs. HCO_3^-

河水中的 K^+ 、 Na^+ 一般来源于硅酸盐的化学风化、大气输入及人为活动^[38]; Cl^- 可来源于蒸发盐溶解、大气输入及人为活动^[39], 但流域内蒸发盐岩出露较少, 可以不考虑蒸发盐岩溶解对 Cl^- 的贡献^[5], 同时, 前人研究认为雨水是 Cl^- 的主要来源, 在地表水循环中 Cl^- 的行为相对稳定, 受人类活动的贡献相对较少^[40]. 研究区河水样品 Cl^- 、 K^+ 和 Na^+ 除 N2、N3 外, 均分别介于 0.080 ~ 0.351、0.023 ~ 0.131 和 0.072 ~ 0.866 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 基本位于贵阳大气降水的 Cl^- 、 K^+ 、 Na^+ 含量范围内^[41], 同时, Cl^- 与 K^+ 和 Na^+ 相关系数 (R^2) 分别是 0.80 和 0.54 [图 5(a)、5(b)], 相关性较高, 表明 K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 均来自大气降水. 而 N2、N3 具有较高的 Cl^- 、 K^+ 和 Na^+ , 主要是来源于人为活动, 因为

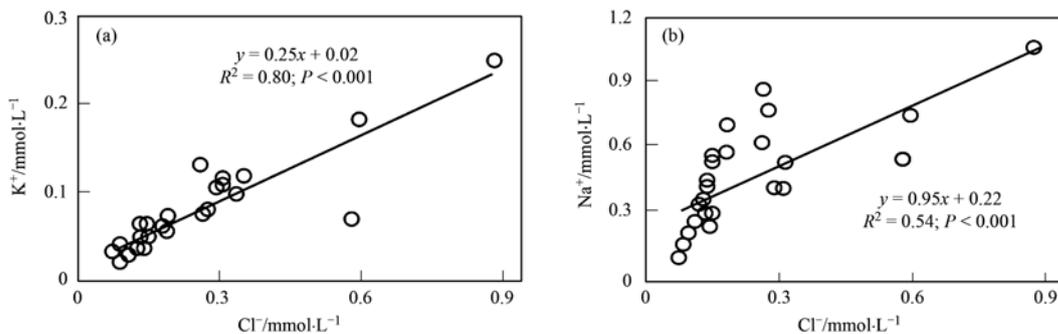


图 5 河水中 Cl^- 与 K^+ 的关系和与 Na^+ 的关系

Fig. 5 Variations of Cl^- vs. K^+ and Na^+ in the upper-middle reaches of Wujiang River

N₂、N₃ 位于南明河的中下游,中上游为贵阳市所在地,人类活动强烈.

研究区 NO₃⁻ 含量介于 0.010 ~ 0.418 mmol·L⁻¹,平均值为 0.193 mmol·L⁻¹,SO₄²⁻ 含量介于 0.462 ~ 1.246 mmol·L⁻¹,平均值为 0.858 mmol·L⁻¹,据肖化云等^[12]在贵阳地区的观测结果表明,贵阳市大气降雨的 SO₄²⁻ 含量一般为 0.010 ~ 0.267 mmol·L⁻¹,NO₃⁻ 含量一般为 0 ~ 0.013 mmol·L⁻¹,研究区大部分水样中这两种离子明显高于大气降水值,同时,从图 6(a)和 6(b)看出,Cl⁻ 与 NO₃⁻、SO₄²⁻ 不具相关关系,但 NO₃⁻/Cl⁻ 与 SO₄²⁻/Cl⁻ 的相关性较好(相关系数 R² = 0.51)[图 6(c)],表明大气降水不是这两种离子的主要来源,同时 NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 应该具有相同的来源. NO₃⁻ 主要来源于农业活动,如农肥、大气输入、“三废”、人畜的

排泄物和大面积的生物燃烧,还可能经有机氮和 NH₄⁺ 离子的硝化作用转化而来^[37],而 SO₄²⁻ 多来自于硫化矿物的溶解、工矿业活动和大气酸沉降^[37,39].由此可见,该 NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 均主要来源于人为活动.陈静生等^[16]研究结果证实从 1980 ~ 1990 年乌江河水的总硬度和总 N 增加了 1 倍,总 N 的升高与农业氮肥的施用量不断增加有关,而 SO₄²⁻ 升高主要与流域高硫煤的大量开采燃烧有直接关系.

4.2 河水离子特征控制因素

为了深入研究河水的主要离子组成与周围环境参数(如岩性)之间的关系,进一步了解河水化学过程,本研究通过数理统计的手段,应用因子分析法来分析乌江上游段河流的主要离子组成与环境之间的关系^[42].

(1) 因子载荷分析

因子分析所得因子载荷如表 3 所示.按公共因子累积方差大于 85% 的筛选要求,因子分析得到了 3 个主要的公共因子,累计方差为整个方差的 85.76%(表 3).其中第 1 因子占 45.77%.第 2 因子占 21.51%,第 3 因子占 18.48%.第 1 因子与 Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Cl⁻、HCO₃⁻ 相关性较大,代表大气输入和碳酸盐岩的溶解;第 2 因子与 NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 相关性较大,代表人为活动的贡献;第 3 因子与 Mg²⁺、HCO₃⁻ 的相关性较大,代表流域内白云岩的溶解^[37].

表 3 乌江中上游段河水离子主成分方差累积量

Table 3 Cumulative variance of the principal components for major ions in the upper-middle reaches of Wujiang River

因子	特征值	方差百分比/%	累积百分比/%
1	3.66	45.77	45.77
2	1.72	21.51	67.28
3	1.48	18.48	85.76

根据表 3、4 计算结果,碳酸盐岩的溶解和大气降水对 Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Cl⁻、HCO₃⁻ 方差的贡献率为 45.77%,说明,碳酸盐岩的溶解和大气降水是控制乌江上游段河水水化学成分的主要机制.第 1 因子中 SO₄²⁻ 的载荷值为 0.332,NO₃⁻ 的载荷值为 0.022,说明第 1 因子对 NO₃⁻ 的贡献较小,其基本来源于人为活动,而 SO₄²⁻ 除部分来源于人为活动外,大气降水的贡献也不能忽视;这与刘丛强等^[13]曾指出乌江上游河水中的 SO₄²⁻ 有 20% 来源于雨水,80% 来源于燃煤和硫化物氧化这一结论基本相符.

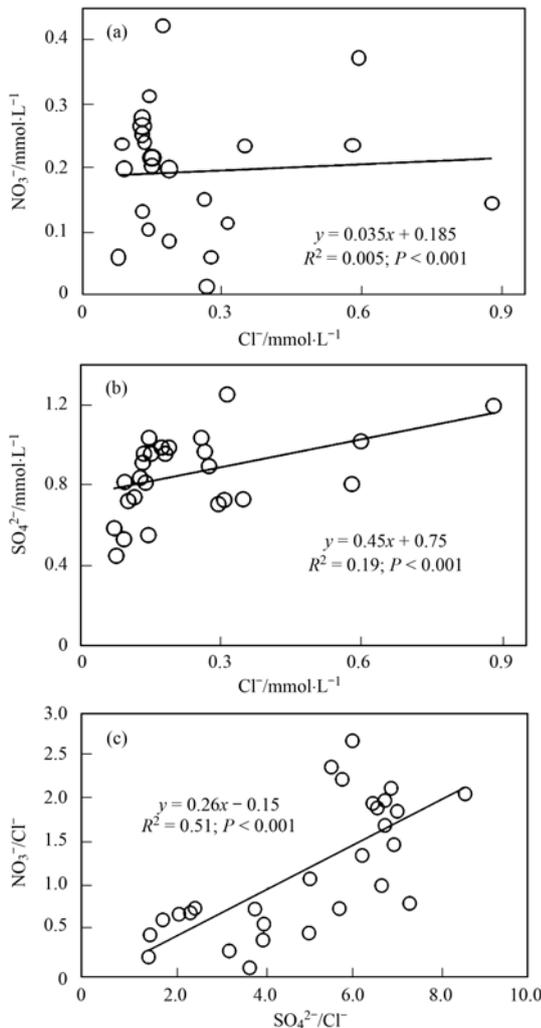


图 6 河水中 Cl⁻ 与 SO₄²⁻ 的关系和与 NO₃⁻ 的关系及 NO₃⁻/Cl⁻ 与 SO₄²⁻/Cl⁻ 的关系

Fig. 6 Variations of vs. SO₄²⁻ and NO₃⁻, and NO₃⁻/Cl⁻ vs. SO₄²⁻/Cl⁻ in the upper-middle reaches of Wujiang River

表 4 乌江中上游段河水主要离子成分主成分分析¹⁾

Table 4 Principal component analysis of major ions in the upper-middle reaches of Wujiang River

变量	第 1 因子	第 2 因子	第 3 因子
Na ⁺	0.927	0.183	-0.078
K ⁺	0.841	0.161	0.372
Cl ⁻	0.837	0.325	0.370
Ca ²⁺	0.804	0.284	-0.250
HCO ₃ ⁻	0.792	-0.237	0.432
NO ₃ ⁻	0.022	0.874	0.063
SO ₄ ²⁻	0.332	0.810	-0.082
Mg ²⁺	0.097	0.004	0.968

1) 采用最大正交旋转法

(2) 因子得分分析

乌江上游段河流的因子得分如图 7 所示. 第 1 因子和第 2 因子的因子得分图分为 4 个区. 右上角部分与第 1 因子、第 2 因子成正相关, 代表河水主要离子含量主要由第 1、第 2 因子控制; 右下角部分表明主要离子含量主要由第 1 因子控制; 左上角部分表明主要离子含量由第 2 因子所控制; 左下角部分表明主要离子含量受第 1 因子和第 2 因子影响较小.

图 7(a) 的主要离子得分图表明, 六冲河上游 L1、L2、L3 主要位于第 1、第 2 因子的左偏下的位置, 说明这 3 个点受第 1、第 2 因子的影响相对较小; 这可能与上游流域面积相对较小, 水岩相互作用时间短, 来源于大气降水和碳酸盐岩溶解的组分较少有关; 同时, 上游为岩溶高山峡谷形地貌, 城镇仅分布有赫章县, 人为活动以农业活动为主^[43], 对河水的影响受到抑制; 下游 L5、L6、L7 位于第 1、第 2 因子左上角, 第 2 因子得分高, 说明河水化学成分主要受人为活动控制. 下游这 3 个点位于毕节市、纳雍县、大方县、织金县的下游(图 1), 四城镇人口密度大, 非碳酸盐岩地层(含煤岩层)出露的面

积增多(图 1), 工农业活动强度大, 生态环境脆弱, 地表崎岖破碎, 石漠化、水土流失严重^[44], 人为活动对地表生态环境和地表水资源影响明显.

猫跳河上游 M1 和下游 M4 位于第 1、第 2 因子的右下侧[图 7(a)], 水化学成分更多的受第 1 因子的控制, 这与流域内碳酸盐面积所占比例较大(86.9%)有关. 中上游 M2 位于第 1、第 2 因子的左偏中的位置, 说明水化学离子既受大气降水和碳酸盐岩溶解的控制, 又受人为活动的影响; M2 取于安顺市红枫湖, 红枫湖蓄水面积 57.2 km², 库容 6.01 亿 m³, 流域面积 1 551 km², 为目前贵州高原最大的喀斯特人工湖泊. 随着区域经济和社会的发展, 大量农业非点源污染物进入地表水体, 1998 年以来, 红枫湖已进入富营养化阶段^[45]. 中下游 M3 位于第 1、第 2 因子左上侧, 水化学离子更多地受人为活动的控制; M3 取于贵阳市百花湖中, 百花湖富营养化现象较严重^[46]; 沈威等^[47]研究证实水体中总氮的平均含量达 1.18 mg·L⁻¹, 氨氮的平均含量达 0.14 mg·L⁻¹, 硝酸盐氮的平均含量为 0.20 mg·L⁻¹, 人为活动对水体影响显著.

三岔河上游 S1、S2 位于第 1、第 2 因子的右下侧[图 7(b)], 说明两者化学离子主要受第 1 因子(大气降水和碳酸盐岩溶解)的控制, 向下游(S3、S4、S5、S6、S7、S8)第 1 因子的得分减少, 第 2 因子的得分增加, 表明向下游受人类活动影响增强. 流域上游分水岭地带为高山岩溶峡谷地貌, 地表崎岖不平坦, 锥状岩溶非常显著, 河流峡谷深切, 工农业活动受到抑制, 人为活动对河水化学成分影响不显著, 向下游地貌类型由高原分水岭区的峰林盆地过渡到峰林谷地、峰丛谷地^[48], 人口密度增加, 工业活动强度增大, 对河流水资源造成重要影响.

清水河上游 Q1、Q2、Q3 位于图的左下角[图 7

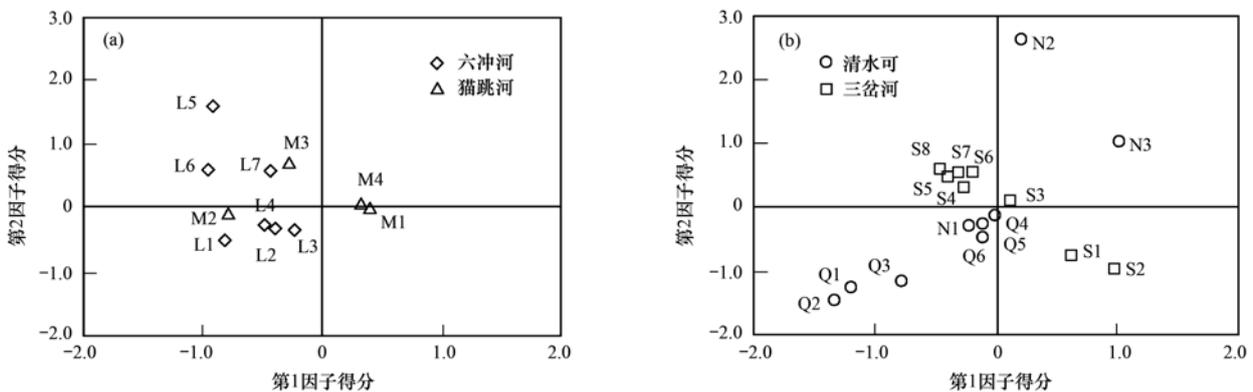


图 7 乌江上游段河流主要离子第 1 因子与第 2 因子得分

Fig. 7 Plots of component scores of the first two components for major ions in the upper-middle reaches of Wujiang River

(b)],说明这3个点受到第1、第2因子的影响不明显,这可能跟上游流域面积小,水岩作用时间短及人口密度较小有关;向下游Q4、Q5、Q6的第1、第2因子得分增加,河流水化学成分受大气降水和碳酸岩盐溶解及人类活动的影响增强.支流南明河上游N1位于第1、第2因子的左偏中的位置[图7(b)],主要离子受第1、第2因子的共同影响,而下游N2、N3位于图的右上角,第2因子得分高,说明这两个点受人为活动影响大;N2、N3位于贵阳市下游(图1),贵阳地区大量使用肥料及工业和生活废水排放量已明显改变了岩溶地表水和地下水水化学组分特征^[49].

5 结论

(1)乌江上游段的六冲河、三岔河、猫跳河、清水河优势阳离子均为 Ca^{2+} ,占全部阳离子的50%以上,阴离子以 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 为主,两者占总阴离子的85%以上.与乌江1999年水化学数据相比,本次样品的阴阳离子浓度出现了明显增加,主要表现在 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 等受人为活动影响显著的离子方面.河水总溶解性固体(TDS)含量远远高于世界河流平均值,显示了流域剧烈的化学侵蚀作用.总体上,由于受流域碳酸盐岩地层的控制,4条河流大部分地表水样水化学类型为 HCO_3^- -Ca型,但有少部分为 $\text{HCO}_3^- \cdot \text{SO}_4^{2-}$ -Ca型,也反映出部分地下水可能受到人类源的 SO_4^{2-} 影响.

(2)在Gibbs图中该4条河流均位于中间位置,表明4条河流水化学组成主要受水岩相互作用的控制.由于三岔河、六冲河流域主要出露灰岩,而白云岩主要分布于猫跳河、清水河流域,造成三岔河和六冲河中溶解组分的主要来源以方解石的溶蚀产物为主,清水河与猫跳河以白云石的溶蚀产物及白云石和方解石的混合溶蚀产物为主.河水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 主要来源于碳酸盐岩的风化, Cl^- 、 Na^+ 与 K^+ 主要来源于大气输入; NO_3^- 和 SO_4^{2-} 主要来源于人为活动.

(3)4条河流受人为活动影响不一样,水化学组成空间分布特征不同.主成分分析法和相关分析结果表明六冲河、三岔河、清水河上游水化学成分主要受大气降水及碳酸盐岩的溶解因子的控制,向下游受人为活动因子影响均增强;猫跳河上游、下游水化学组成主要受大气降水及碳酸盐岩的溶解控制,而中游湖泊受人为活动影响明显.清水河支流南明河中下游水化学组成主要受人为活动因子控制.

参考文献:

- [1] Markich S J, Brown P L. Relative importance of natural and anthropogenic influences on the fresh surface water chemistry of the Hawkesbury-Nepean River, south-eastern Australia [J]. *Science of the Total Environment*, 1998, **217**(3): 201-230.
- [2] 于爽,孙平安,杜文越,等.人类活动影响下水化学特征的影响:以西江中上游流域为例[J]. *环境科学*, 2015, **36**(1): 72-79.
- [3] 陈静生,王飞越,夏星辉.长江水质地球化学[J]. *地学前缘*, 2006, **13**(1): 74-85.
- [4] 李思悦,程晓莉,顾胜,等.南水北调中线水源地丹江口水库水化学特征研究[J]. *环境科学*, 2008, **29**(8): 2111-2116.
- [5] 韩贵琳,刘丛强.贵州喀斯特地区河流的研究——碳酸盐岩溶解控制的水文地球化学特征[J]. *地球科学进展*, 2005, **20**(4): 394-406.
- [6] Li X D, Liu C Q, Harue M, *et al.* The use of environmental isotopic (C, Sr, S) and hydrochemical tracers to characterize anthropogenic effects on karst groundwater quality: a case study of the Shuicheng Basin, SW China [J]. *Applied Geochemistry*, 2010, **25**(12): 1924-1936.
- [7] 袁道先.我国西南岩溶石山的环境地质问题[J]. *大自然探索*, 1996, (4): 21-23.
- [8] 夏星辉,张利田,陈静生.岩性和气候条件对长江水系河水主要离子化学的影响[J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 2000, **36**(2): 246-252.
- [9] 高坛光,康世昌,张强弓,等.青藏高原纳木错流域河水主要离子化学特征及来源[J]. *环境科学*, 2008, **29**(11): 3009-3016.
- [10] 蒋勇军,吴月霞, Groves C, 等.利用因子分析确定岩溶地下河系统水质的影响因素[J]. *水文地质工程地质*, 2009, **36**(4): 1-7.
- [11] 卢丽,王喆,裴建国,等.红水河中上游流域岩溶地下水水质影响因素的R型因子分析[J]. *中国岩溶*, 2015, **34**(4): 415-419.
- [12] 肖化云,刘丛强,李思亮.贵阳地区夏季雨水硫和氮同位素地球化学特征[J]. *地球化学*, 2003, **32**(3): 248-254.
- [13] 刘丛强,蒋颖魁,陶发祥,等.西南喀斯特流域碳酸盐岩的硫酸侵蚀与碳循环[J]. *地球化学*, 2008, **37**(4): 404-414.
- [14] 丘培侃,吴正祺.乌江水系主要水化学成分的物质来源[J]. *贵州环保科技*, 1998, **4**(2): 32-35.
- [15] 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.
- [16] 陈静生,夏星辉,蔡绪贻.川贵地区长江干支流河水主要离子含量变化趋势及分析[J]. *中国环境科学*, 1998, **18**(2): 131-135.
- [17] 张立城,余中盛,章申.水环境化学元素研究[M].北京:中国环境科学出版社,1996. 26.
- [18] 龙笛.贵州乌江流域的水资源开发与可持续利用[J]. *水资源与水工程学报*, 2005, **16**(3): 19-24.

- [19] 刘孝蓉, 胡明扬, 苏志华, 等. 贵州矿业经济与环境保护协调发展研究[J]. 中国矿业, 2013, **22**(12): 43-47, 67.
- [20] 周智, 喻元秀, 熊际翎. 乌江流域水环境污染现状及容量与对策[J]. 贵州师范大学学报(自然科学版), 2004, **22**(4): 42-45.
- [21] 贵州省环境工程评估中心. 贵州省乌江-赤水河流域水污染控制规划[R]. 2003. 8.
- [22] 蒋颖魁, 刘丛强, 陶发祥. 贵州乌江水系河水硫同位素组成特征研究[J]. 水科学进展, 2007, **18**(4): 558-565.
- [23] 陈静生, 何大伟. 珠江水系河水主要离子化学特征及成因[J]. 北京大学学报(自然科学版), 1999, **35**(6): 786-793.
- [24] 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.
- [25] Meybeck M. Pathways of major elements from land to ocean through rivers [A]. In: Martin J M, Burton J D, Eisma D (Eds.). *River Inputs to Ocean Systems*[C]. New York: United Nations Press, 1981. 18-30.
- [26] 李军, 刘丛强, 李龙波, 等. 硫酸侵蚀碳酸盐岩对长江河水 DIC 循环的影响[J]. 地球化学, 2010, **39**(4): 305-313.
- [27] Piper A M. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses [J]. *Eos Transactions American Geophysical Union*, 1944, **25**(6): 914-928.
- [28] Li X D, Liu C Q, Liu X L, *et al.* Identification of dissolved sulfate sources and the role of sulfuric acid in carbonate weathering using dual-isotopic data from the Jialing River, Southwest China[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2011, **42**(3): 370-380.
- [29] Jiang Y J. Sources of sulfur in the Nandong underground river system, southwest China: a chemical and isotopic reconnaissance [J]. *Applied Geochemistry*, 2012, **27**(8): 1463-1470.
- [30] Lasaga A C, Soler J M, Ganor J, *et al.* Chemical weathering rate laws and global geochemical cycles [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, **58**(10): 2361-2386.
- [31] Gibbs R J. Mechanisms controlling world water chemistry[J]. *Science*, 1970, **170**(3962): 1088-1090.
- [32] Feth J H, Gibbs R J. Mechanisms controlling world water chemistry: evaporation-crystallization process [J]. *Science*, 1971, **172**(3985): 870-872.
- [33] Kilham P. Mechanisms controlling the chemical composition of lakes and rivers: data from Africa [J]. *Limnology and Oceanography*, 1990, **35**(1): 80-83.
- [34] Négrel P. Geochemical study of a granitic area-the Margeride Mountains, France: chemical element behavior and 87Sr/86Sr constraints[J]. *Aquatic Geochemistry*, 1999, **5**(2): 125-165.
- [35] 陈静生, 王飞越, 何大伟. 黄河水质地球化学[J]. 地学前缘, 2006, **13**(1): 58-73.
- [36] White W B. *Geomorphology and hydrology of karst terrains*[M]. New York: Oxford University Press, 1988. 103-1481.
- [37] 蒲俊兵, 袁道先, 蒋勇军, 等. 重庆岩溶地下水水文地球化学特征及环境意义[J]. 水科学进展, 2010, **21**(5): 628-636.
- [38] 韦刚健, 谢露华, 卢伟健, 等. 珠江水系桂平、高要和清远站河水化学组成的季节变化及对化学风化研究的意义[J]. 第四纪研究, 2011, **31**(3): 417-425.
- [39] 张东, 黄兴宇, 李成杰. 硫和氧同位素示踪黄河及支流水体硫酸盐来源[J]. 水科学进展, 2013, **24**(3): 418-426.
- [40] 张红波, 何师意, 于爽, 等. 桂江流域河水化学特征及影响因素[J]. 中国岩溶, 2012, **31**(4): 395-401.
- [41] Han G L, Liu C Q. Strontium isotope and major ion chemistry of the rainwaters from Guiyang, Guizhou province, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2006, **364**(1-3): 165-174.
- [42] Güler C, Thyne G D, McCray J E, *et al.* Evaluation of graphical and multivariate statistical methods for classification of water chemistry data[J]. *Hydrogeology Journal*, 2002, **10**(4): 455-474.
- [43] 黄威廉. 乌江中上游六冲河流域土地资源利用分析[J]. 贵州林业科技, 1988, (3): 1-8.
- [44] 类延忠, 冯颖, 周宝同, 等. 基于主成分分析及聚类分析法的岩溶区生态脆弱性评价——以毕节岩溶区为例[J]. 广东农业科学, 2013, (2): 169-172.
- [45] 邹光城, 杨实钦, 李阳兵, 等. 贵州省红枫湖流域溪流级别、景观背景与水质的关系[J]. 景观研究, 2009, **1**(10): 42-46.
- [46] 吴沿友, 李萍萍, 王宝利, 等. 红枫湖百花湖水水质及浮游植物的变化[J]. 农业环境科学学报, 2004, **23**(4): 745-747.
- [47] 沈威, 胡继伟, 谢伟芳, 等. 百花湖水体氮的空间分布研究[J]. 中国岩溶, 2012, **31**(1): 74-81.
- [48] 杨明德, 张英骏, Smart P, 等. 贵州西部的岩溶地貌[J]. 中国岩溶, 1987, **6**(4): 345-353.
- [49] 郎赞超, 刘丛强, 赵志琦, 等. 贵阳市地表水地下水化学组成; 喀斯特水文系统水-岩反应及污染特征[J]. 水科学进展, 2005, **16**(6): 826-832.

CONTENTS

Exploring the Severe Haze in Beijing During December, 2015; Pollution Process and Emissions Variation	XUE Yi-feng, ZHOU Zhen, NIE Teng, <i>et al.</i> (1593)
Pollution Characteristics and Source of HULIS in the Fine Particle During the Beijing APEC	ZHOU Xue-ming, QI Xue-jiao, XIANG Ping, <i>et al.</i> (1602)
Seasonal Variation Characteristics and Potential Source Contribution of Sulfate, Nitrate and Ammonium in Beijing by Using Single Particle Aerosol Mass Spectrometry	LIU Lang, ZHANG Wen-jie, DU Shi-yong, <i>et al.</i> (1609)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of PM _{2.5} in Lanzhou City	WANG Xin, NIE Yan, CHEN Hong, <i>et al.</i> (1619)
Pollution Level and Source Apportionment of Atmospheric Particles PM _{2.5} in Southwest Suburb of Chengdu in Spring	LIN Yu, YE Zhi-xiang, YANG Huai-jin, <i>et al.</i> (1629)
Variation Characteristics of Total Gaseous Mercury at Simian Mountain Background Station in Mid-subtropical Region	LIU Wei-ming, MA Ming, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (1639)
Establishment of Method for Health Risk Assessment of Pollutants from Fixed Sources	CHEN Qiang, WU Huan-bo (1646)
Testing of Concentration and Characteristics of Particulate Matters Emitted from Stationary Combustion Sources in Beijing	HU Yue-qi, WU Xiao-dong, WANG Chen, <i>et al.</i> (1653)
Pollution Evaluation and Risk Assessment of Heavy Metals from Atmospheric Deposition in the Parks of Nanjing	WANG Cheng, QIAN Xin, LI Hui-ming, <i>et al.</i> (1662)
CoCuMnO ₂ Photocatalyzed Oxidation of Multi-component VOCs and Kinetic Analysis	MENG Hai-long, BO Long-li, LIU Jia-dong, <i>et al.</i> (1670)
Distribution of Nitrogen and Phosphorus in the Tidal Reach and Estuary of the Daliao River and Analysis of Potential Eutrophication	ZHANG Lei, CAO Wei, MA Ying-qun, <i>et al.</i> (1677)
Spatial Distribution of Stable Isotope from the Lakes in Typical Temperate Glacier Region	SHI Xiao-yi, PU Tao, HE Yuan-qing, <i>et al.</i> (1685)
$\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3^-$ Tracing of Nitrate Sources in Beijing Urban Rivers	ZHAO Qing-liang, MA Hui-ya, REN Yu-fen, <i>et al.</i> (1692)
Distribution Characteristics and Influencing Factors of Nitrate Pollution in Shallow Groundwater of Liujiang Basin	WANG He, GU Hong-biao, CHI Bao-ming, <i>et al.</i> (1699)
Nitrogen Losses Under the Action of Different Land Use Types of Small Catchment in Three Gorges Region	CHEN Cheng-long, GAO Ming, NI Jiu-pai, <i>et al.</i> (1707)
Interception Effect of Ecological Ditch on Nitrogen Transport in Agricultural Runoff in Subtropical China	WANG Di, LI Hong-fang, LIU Feng, <i>et al.</i> (1717)
Biodegradation Coefficients of Typical Pollutants in the Plain Rivers Network	FENG Shuai, LI Xu-yong, DENG Jian-cai (1724)
Influence of Submerged Plants on Microbial Community Structure in Sediment of Hongze Lake	ZHANG Ding-yu, ZHANG Ting-xi, DONG Dan-ping, <i>et al.</i> (1734)
Community Structure Characteristics of Diatom in Reservoirs Located in the South of Jiangsu Province, China and Its Control Factors	REN Jie, ZHOU Tao, ZHU Guang-wei, <i>et al.</i> (1742)
Contamination and Ecological Risk Assessment of Mercury in Hengshuihu Wetland, Hebei Province	WANG Nai-shan, ZHANG Man-yin, CUI Li-juan, <i>et al.</i> (1754)
Spatial Distribution and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Soils and Sediments in Shunde Waterway, Southern China	CAI Yi-min, CHEN Wei-ping, PENG Chi, <i>et al.</i> (1763)
Pollution Characteristics and Ecological Risk of PBDEs in Water and Sediment from an Electronic Waste Dismantling Area in Taizhou	CHEN Xiang-ping, PENG Bao-qi, LÜ Su-ping, <i>et al.</i> (1771)
Major Ionic Features and Their Controlling Factors in the Upper-Middle Reaches of Wujiang River	HUANG Qi-bo, QIN Xiao-qun, LIU Peng-yu, <i>et al.</i> (1779)
Export of Total Organic Carbon (TOC) from Karst Watershed and Its Influencing Factors; An Example from Xueyudong Underground River System, Chongqing	WANG Qiao-lian, JIANG Yong-jun, CHEN Yu (1788)
Seasonal Variations and Controlling Factors of the Element Contents in Drip Waters Collected from the Baojingong Cave in Guangdong Province	HUANG Jia-yi, CHEN Lin, CHEN Qiong, <i>et al.</i> (1798)
Tracing the Fecal Contamination Sources Based on <i>Bacteroides</i> 16S rRNA PCR-DGGE in Karst Groundwater; Taking Laolongdong Underground River System, Nanshan, Chongqing as an Example	ZHANG Hong, JIANG Yong-jun, ZHANG Yuan-zhu, <i>et al.</i> (1805)
Sources and Variation Characteristics of Dissolved Lipid Biomarkers in a Typical Karst Underground River	LIANG Zuo-bing, SUN Yu-chuan, LI Jian-hong, <i>et al.</i> (1814)
Formation of Halogenated By-products in Co ²⁺ Activated Peroxymonosulfate Oxidation Process	LIU Kuo, JIN Hao, DONG Wei, <i>et al.</i> (1823)
Aspartic Acid Generated in the Process of Chlorination Disinfection By-product Dichloroacetonitrile	DING Chun-sheng, LI Nai-jun, ZHANG Tao, <i>et al.</i> (1831)
Influencing Factors of Assimilable Organic Carbon (AOC) Formation in Drinking Water During Ozonation Process	DONG Bing-zhi, ZHANG Jia-li, HE Chang (1837)
Wastewater Quantity and Quality Fluctuation Characteristics of Typical Area of Hybrid Sewage System	CHENG Xun, ZHANG Ming-kai, LIU Yan-chen, <i>et al.</i> (1845)
Preparation of HDTMA-modified Zeolite and Its Performance in Nitro-phenol Adsorption from Wastewaters	GUO Jun-yuan, WANG Bin (1852)
Selection of Suitable Microalgal Species for Sorption of Uranium in Radioactive Wastewater Treatment	LI Xin, HU Hong-ying, YU Jun-yi, <i>et al.</i> (1858)
Magnetic Fe ₃ O ₄ Microparticles Conditioning-Pressure Electro-osmotic Dewatering (MPEOD) of Sewage Sludge	QIAN Xu, WANG Yi-li, ZHAO Li (1864)
Stability of Short-cut Nitrification Nitrogen Removal in Digested Piggery Wastewater with an Intermittently Aerated Sequencing Batch Reactor	SONG Xiao-yan, LIU Rui, SHUI Yong, <i>et al.</i> (1873)
Effect of Irrigation Patterns on Soil CO ₂ and N ₂ O Emissions from Winter Wheat Field in North China Plain	GUO Shu-fang, QI Yu-chun, YIN Fei-hu, <i>et al.</i> (1880)
Characteristics of Dissolved CH ₄ and N ₂ O Concentrations of Weihe River in Xinxiang Section in Spring	HOU Cui-cui, ZHANG Fang, LI Ying-chen, <i>et al.</i> (1891)
Effect of Stimulated N Deposition on N ₂ O Emission from a <i>Stipa krylovii</i> Steppe in Inner Mongolia, China	YANG Han-yue, ZHANG Ting, HUANG Yong-mei, <i>et al.</i> (1900)
Response of Soil Respiration and Organic Carbon to Returning of Different Agricultural Straws and Its Mechanism	CAO Zhan-bo, WANG Lei, LI Fan, <i>et al.</i> (1908)
Spatial Variability and Distribution Pattern of Soil Organic Matter in a Mollisol Watershed of China	GAO Feng-jie, MA Quan-lai, HAN Wen-wen, <i>et al.</i> (1915)
Effects of Tillage on Distribution of Heavy Metals and Organic Matter Within Purple Paddy Soil Aggregates	SHI Qiong-bin, ZHAO Xiu-lan, CHANG Tong-ju, <i>et al.</i> (1923)
Distribution Characteristics and Potential Ecological Hazards Assessment of Soil Heavy Metals in Typical Soil Profiles in Southeast Suburb of Beijing	ZHAO Qian, MA Lin, LIU Yi-fei, <i>et al.</i> (1931)
Contamination Assessment and Sources Analysis of Soil Heavy Metals in Opencast Mine of East Junggar Basin in Xinjiang	LIU Wei, YANG Jian-jun, WANG Jun, <i>et al.</i> (1938)
Effect of Nano-TiO ₂ on Release and Speciation Changes of Heavy Metals in Soil	ZHANG Jin-yang, WANG Ding-yong, LIANG Li, <i>et al.</i> (1946)
Reduction Kinetics of Cr(VI) in Chromium Contaminated Soil by Nanoscale Zerovalent Iron-copper Bimetallic	MA Shao-yun, ZHU Fang, SHANG Zhi-feng (1953)
Inhibition of Low Molecular Organic Acids on the Activity of <i>Acidithiobacillus</i> Species and Its Effect on the Removal of Heavy Metals from Contaminated Soil	SONG Yong-wei, WANG He-ru, CAO Yan-xiao, <i>et al.</i> (1960)
Contribution of Particle Size and Surface Coating of Silver Nanoparticles to Its Toxicity in Marine Diatom <i>Skeletonema costatum</i>	HUANG Jun, YI Jun, QIANG Li-yuan, <i>et al.</i> (1968)
Rhizospheric Mechanisms of <i>Hemerocallis middendorfii</i> Trautv. et Mey. Remediating Petroleum-contaminated Soil and Metabonomic Analyses of the Root Systems	WANG Ya-nan, CHENG Li-juan, ZHOU Qi-xing (1978)
Effects of Thermophilic Composting on Antibiotic Resistance Genes (ARGs) of Swine Manure Source	ZHENG Ning-guo, HUANG Nan, WANG Wei-wei, <i>et al.</i> (1986)
Interaction Between Sulfonamide Antibiotics Fates and Chicken Manure Composting	LIN Hui, WANG Jian-mei, SUN Wan-chun, <i>et al.</i> (1993)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 刘 毅 汤鸿霄 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2016年5月15日 第37卷 第5期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 5 May 15, 2016

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@reces. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@reces. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行