新焼 様 (HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第 45 卷 第 1 期 2024 年 1 月 15 日

目 次

基于机器学习的珠三角秋季臭氧浓度预测)))
彭超,李振亮,向英,王晓宸,汪凌韬,张晟,翟崇治,陈阳,杨复沫,翟天宇(48 2022年8月成渝两地臭氧污染差异影响因素分析)))))))
令淑娟,刘颖颖,唐凤,沙青娥,彭勃,王烨嘉,陈诚,张雪驰,李京洁,陈豪琪,郑君瑜,宋献中(115 给水厂典型工艺碳排放特征与影响因素 张子子,张淑宇,胡建坤,马凯,高成慰,魏月华,韩宏大,李克勋(123 中国饮用水中砷的分布特征及基于伤残调整寿命年的健康风险评价 张成诺,钟琴,栾博文,周涛,顾帆,李祎飞,邹华(140 水产养殖环境中农兽药物的污染暴露水平及其风险影响评价)))
张楷文,张海燕,孔聪,顾洵润,田良良,杨光昕,王媛,陈冈,沈晓盛 (151 长江朱沱断面磷浓度与通量变化及来源解析))))))))))))))))))))))))))))))))))))
重庆化肥投入驱动因素、减量潜力及环境效应分析))
田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田))))))))
 特录组分析植物促生细菌缓解高粱微塑料和重金属复合污染胁迫机制 划泳歧,赵锶禹,任学敏,李玉英,张英君,张浩,韩辉,陈兆进(480 微塑料对土壤中养分和镉淋失的影响 微塑料和菲对土壤化学性质、酶活性及微生物群落的影响 皮群芳,褚龙威,丁原红,王发园(489 微塑料和菲对土壤化学性质、酶活性及微生物群落结构及功能预测 无安林,马瑞,马彦军,吕彦勋(508 不同灌溉水盐度下土壤真菌群落对生物炭施用的响应 刘美灵,汪益民,金文豪,王永冉,王嘉和,柴一博,彭丽媛,秦华(530 土壤真菌群落结构对辣椒长期连作的响应特征 山丁丁丁丁、梁胜贤,刘春成,胡超,崔二苹,李中阳,樊向阳,崔丙健(555 昌黎县海域细菌群落和抗生素抗性基因分析 王秋水,程波,刘悦,邓婕,徐岩,孙朝徽,袁立艳,左嘉,司飞,高丽娟(567 基于高通量迎序技术研究城市湿地公园抗生素抗性基因污染种征 	
城区第四系沉积柱中抗生素的垂向分布特征及环境影响因素)))

合浦盆地西部地区地下水水化学特征及形成机制

陈雯,吴亚,张宏鑫,刘怀庆

(中国地质调查局武汉地质调查中心,武汉 430205)

摘要:北海市是地下水支撑社会经济发展的典型滨海城市,研究该区水化学特征及形成机制,对服务水资源科学管理和海岸带 生态环境保护具有重要意义.通过北海市合浦盆地西部地区地下水调查、水样采集与分析,综合运用水化学和同位素理论和方 法揭示了控制地下水水质的主要水文地球化学过程.结果表明,地下水具有低pH值和低矿化度的显著特征.孔隙水水化学类型 以硝酸型水为主,Na⁺和CF浓度沿径流方向明显增加;裂隙水以Ca-HCO₃、Ca-Cl·HCO₃、Ca·Na-HCO₃和Na-Cl·HCO₃型为主.地下 水受大气降水补给,水文地球化学过程主要受到水岩相互作用、阳离子交换作用和人类活动的综合影响.Na⁺、K⁺和CF主要来源 于蒸发盐岩和硅酸盐岩,Ca²⁺、Mg²⁺、HCO₃⁻和SO₄²⁻主要来自碳酸盐岩和蒸发盐岩矿物的溶解,NO₃⁻主要来源于人类活动.建议在 硝酸型水出现的区域及时进行地下水污染防治,避免水质进一步恶化.

关键词:地下水;水化学;水文地球化学过程;硝酸型水;合浦盆地

中图分类号: X523 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2024)01-0194-13 DOI: 10.13227/j. hjkx. 202302206

Hydrochemical Characteristics and Formation Mechanism of Groundwater in the Western Region of Hepu Basin, Beihai City

CHEN Wen, WU Ya, ZHANG Hong-xin, LIU Huai-qing

(Wuhan Center, China Geological Survey, Wuhan 430205, China)

Abstract: Beihai City is a typical coastal city where groundwater provides a strong support for social and economic development. Studies on the hydrochemical characteristics and formation mechanism in Beihai City play an important role in the scientific management of water resources and coastal ecological environment protection. In this study, we revealed the main hydrogeochemical processes controlling groundwater quality by means of groundwater survey and water sample collection in the western region of Hepu Basin, Beihai City, combined with hydrochemistry and isotope theories and methods. The results showed that groundwater had the remarkable features of low pH value and low mineralization degree. For pore water, hydrochemistry type by primarily NO₃ type water and concentrations of Na⁺ and Cl⁻ were modestly increased along the flow path. Ca-HCO₃, Ca-Cl-HCO₃, Ca-Na-HCO₃, and Na-Cl-HCO₃ types were predominant in fissure water. The groundwater was of meteoric origin, hydrogeochemical evolutions were mainly affected by water-rock interactions, cation exchange, and anthropogenic activities. Na⁺, K⁺, and Cl⁻ were mainly derived from evaporite and silicate rocks; Ca²⁺, Mg²⁺, HCO₃⁻, and SO₄²⁻ were from carbonatite and evaporite; and NO₃⁻ principally arose from authropogenic activities. This study suggests that the groundwater pollution prevention and control should be carried out as soon as possible in the area where the NO₃ type water occurs to avoid the further deterioration of water quality. **Key words**: groundwater; hydrochemistry; hydrochemistry; hydrochemistry; hydrochemistry is processes; the NO₃ type water; Hepu Basin

据联合国统计,海岸带是全球经济最发达、人类 活动最活跃的区域,汇集了70%以上的大中城市和 近半数人口[1]. 在中国,海岸带聚集了粤港澳大湾 区、长三角、环北部湾等重要经济区和城市群,是我 国经济发展的命脉.地下水是该地区工农业生产和 居民生活极其重要的供水水源[2],为维护该地区经济 绿色快速发展提供重要的资源支撑.但在气候变 化[3]、海水混合[4]等自然过程和工矿污染、农业施肥 及生活排污等人类活动[5.6]的共同作用下,海岸带地 下水水质呈现出持续恶化的趋势[7],主要体现在两个 方面:①过量开采地下水引发海水入侵[8,9];②人类活 动造成地下水污染[5.6.10]. 地下水污染会引起含水层 中部分水化学组分浓度不断升高,从而造成氯化 物[9]、硫酸盐[11]、硝酸盐[10]和铵盐[12]等污染风险,对 海岸带生态环境和人体健康造成严重威胁,引发广 泛关注[8,10,12]. 因此,亟需明晰控制海岸带地下水水质 的水化学演化机制.水化学特征是地下水在循环过 程中与周围环境长期作用的产物[13,14],对环境具有重

要的指示作用.探明沿海地区地下水水化学特征及 形成机制,不仅能揭示地下水质量形成的水文地球 化学过程,而且对水资源科学管理和海岸带生态环 境保护等都具有重要的现实意义.

北海市地处大西南、海南岛及东南亚的中枢位 置,地理位置优越,是著名的旅游城市,也是支撑"一 带一路"和"海洋强国"等国家战略的沿海开放城市. 北海市城区供水、郊区农村生活用水及部分农业灌 溉用水主要依赖地下水^[15].在地质构造上,因第四 系、第三系松散层基底在大陆区中央部分隆起(十字 至牛尾岭),北海市可划分为南东部南康盆地和北西 部合浦盆地是广西壮族自治区推进乡村振兴的现代特 色农业示范区,水质安全是保障自治区乡村振兴发

收稿日期: 2023-02-24;修订日期: 2023-04-10

基金项目:中国地质调查局项目(DD20189502,DD20160258);国家 自然科学基金项目(41702258)

作者简介: 陈雯(1985~),女,硕士,高级工程师,主要研究方向为区 域水工环地质调查,E-mail:382500864@qq.com

展的重要因素.但目前对于合浦盆地地下水水质安 全尚未引起足够的重视,相关的调查和研究还比较 薄弱,仅在卫生部门开展地方病调查[18]和水利部门 开展农村饮水安全调查^[19]工作中有所涉及.近年来, 受气候变化、人类活动及区域地球化学背景值等诸 多因素影响,北海市地下水水质不断发生变化,局部 地区出现了海水入侵、地下水污染和地下水咸化等 一系列生态环境问题. 李祖行^[20]、周训等^[21]和蒋健 民等^[22]分析了北海市水源地海水入侵现状、发展趋 势及成因,并提出了相应的防治对策;李锐[15]和陈雯 等[23]发现北海市龙潭村水源地、冯家江沿岸地下水 中出现了硝酸盐污染,并通过定性或定量分析揭示 了地下水中硝酸盐主要来源于化学肥料和生活排 污;黎清华^[24]和Zhang等^[25]在北海市大冠沙地区基于 水化学和稳定同位素等理论和方法,揭示了地下水 的咸化过程受到海水入侵等自然过程和人类活动的 共同影响.前人研究为合浦盆地进一步开展地下水 研究提供了有益借鉴,但目前还缺乏关于水质形成 机制的深入研究.鉴于此,本文选取合浦盆地西部地 区为研究区,在调查地表水和地下水主要离子水化 学特征的基础上,综合运用水化学和同位素理论和 方法,揭示了区内地下水质量形成的主要水文地球 化学过程,相关成果有助于深入理解南方滨海地下 水水化学特征及形成机制,以期为地下水资源可持 续开发利用、保障居民饮水安全和服务海岸带生态 安全建设提供科学依据.

V9 VIDIV

1 研究区概况

合浦盆地地处广西北部湾经济区南部,濒临北 部湾(图1),属北海市管辖.盆地北部及南部地势较高,为丘陵山地隆起,中部主要为海河混合堆积的滨 海平原,地势总体向中部和西南部倾斜.盆地中部平 原区古近系及第四系松散沉积物广泛分布,互层状 砂、砾砂、卵石与黏土层交替出现,构成多层含水 层.北部及南部丘陵区出露地层主要为志留系、泥 盆系碎屑岩或碎屑岩夹碳酸盐岩,局部有花岗岩侵 入体.地下水类型以松散岩类孔隙水为主,局部地区 分布有基岩裂隙水.地下水是区内城乡生活、工业 和农业灌溉等主要供水水源,乡镇集中式供水工程 及当地居民家庭生产、生活大多打井直接取用地 下水^[26].

研究区位于广西北海市合浦盆地西部,地理坐标东经108°45′~109°00′,北纬21°40′~21°50′,面积约470 km²(图1),属亚热带海洋性季风气候,特点是气候湿热,降水丰富.多年平均气温22℃,多年平均降雨量和蒸发量分别为2081 mm和1100 mm.雨

季集中在5~9月,降雨量占全年的70%以上.区内 水系发育,除有大风江贯穿而过之外,小河、小溪和 水库均很发育.

研究区地处华南板块西南部、六万大山隆起区 合浦-博白-岑溪断裂带上,褶皱和断裂发育.以低丘 地貌为主,局部发育平原地貌,平原地貌主要分布在 东南部.地层属华南地层大区东南地层区,从志留系 到第四系均有不同程度出露,以志留系、古近系为 主,第四系仅小范围分布于大风江左岸及研究区南 东角.岩性以砂岩、粉砂岩和泥岩为主,小范围出露 花岗岩及第四系松散层.

地下水类型主要有基岩裂隙水和孔隙水两大 类,是区内主要的分散式供水水源,大气降水是地下 水的主要补给来源.基岩裂隙水主要分布在低丘区, 含水层岩性以砂岩、粉砂岩和泥岩为主,水量贫乏-中等,仅在岭门村一带水量丰富.孔隙水主要分布在 平原区,含水层岩性为中粗砂、砾砂和含砾粗砂等, 水量中等-丰富.

2 材料与方法

2017年7月,在研究区采集地表水样品4组,裂 隙水样品 33组,孔隙水样品 17组(图1). 地下水样品 采自民井及钻孔,井深2.2~8.5m;地表水样品采自 区内主要河流及水库.采集地下水样时,先用低流速 潜水泵抽水15 min 左右,待水温、pH值、溶解氧 (DO)、氧化还原电位(Eh)和总溶解固体(TDS)等现 场测试指标稳定后再采样;地表水样品使用定深取 样器在水面以下约50 cm 处采样并测试现场指标.取 样瓶选用 500 mL 和 50 mL 高密度聚乙烯瓶,用水样 润洗3次后再采样,每个水点采集2瓶500mL样品和 1瓶50mL样品,并在24h内用50mL一次性注射器 配孔径 0.45 μm 滤头过滤.其中 1瓶 500 mL水样添 加优级纯浓硝酸酸化至pH < 2,用于阳离子分析;1瓶 500 mL原水样用于阴离子分析;1瓶50 mL水样用于 氢氧稳定同位素分析.水样用封口膜密封后存放于 4℃冰箱内密封保存,直至分析测试.

K^{*}、Na^{*}、Ca^{2*}和Mg^{2*}采用电感耦合等离子体发射 光谱法测定,仪器型号为美国ICAP6300. Cl⁻和SO₄⁻²采 用离子色谱法测定,仪器型号为美国ICS-500. NO₃^{-、} NH₄⁺和NO₂⁻采用分光光度法测定,仪器型号为哈希 DR3900紫外可见光分光光度计.HCO₃⁻和CO₃⁻²在24 h内采用酸碱滴定法测定,测试结果的阴阳离子电荷 平衡相对误差在±5%以内^[27].氢氧同位素采用美国 赛默飞MAT253型同位素质谱仪测定,测试结果以维 也纳标准平均海水(VSMOW)为标准的千分差 [δ(‰)]表示,共有11组孔隙水和27组裂隙水样品进



行了氢氧同位素测试.测试工作由中国地质科学院 岩溶地质研究所完成.

3 结果与讨论

- 3.1 水化学特征
- 3.1.1 水化学组分特征

水化学组分描述性统计结果见表1和图2.

地下水 pH 值偏低是研究区水化学的一个显著 特征,这与周训等^[28]、李锐等^[29]和欧业成等^[30]研究的 结果一致.地下水 pH 值具有明显的分区特征,地貌 分异性明显.按照地貌分区,分布于平原区的孔隙 水,pH 值相对更低,为4.53~7.10,平均值5.45,分布 于低丘区的裂隙水,pH 值相对较高,为4.90~7.24, 平均值5.96;地表水 pH 值以弱碱性为主.地下水 TDS 偏低是水化学的另一个显著特征^[29],孔隙水和裂 隙水 ρ (TDS)平均值分别为 133.85 mg·L⁻¹和 137.63 mg·L⁻¹,有 88.0% 的样品 ρ (TDS)小于 200 mg·L⁻¹,仅 有 8.0% 的样品 ρ (TDS)大于 250 mg·L⁻¹,个别样品 ρ (TDS)在 300 ~ 700 mg·L⁻¹之间,主要分布在大风江 沿岸,由内陆向沿海 TDS逐渐增大,这与张宏鑫等^[31] 在防城港地区的研究是一致的.

研究区地下水总硬度、K⁺、Mg²⁺、SQ₄²⁻和Cl⁻质量 浓度较低,NO₃⁻质量浓度较高.总硬度为5.91~ 320.09 mg·L⁻¹,属极软水至软水. ρ (K⁺)普遍低于15 mg·L⁻¹,仅XC2-042 明显高于其它样品; ρ (Mg²⁺)介于 0.57~12.01 mg·L⁻¹之间, ρ (SQ₄²⁻)多小于20 mg·L⁻¹, 绝大多数样品中 ρ (Cl⁻)小于25 mg·L⁻¹,SQ₄²⁻和Cl⁻质量 浓度最大值均表现为异常值.地下水中 ρ (NO₃⁻)为未 检出至81.87 mg·L⁻¹,仅1件样品低于检出限,表明硝 酸盐在地下水中普遍存在, ρ (NO₃⁻)在孔隙水和裂隙 水中均值分别为49.96 mg·L⁻¹和17.07 mg·L⁻¹,未达 到地下水质量标准(GB/T-14848-2017)Ⅲ类水标准限 值88.58 mg·L⁻¹(以NO₃⁻计),但有58.8%的孔隙水和 6.1% 的裂隙水样品超过了生活饮用水标准(GB

b

5749-2022)规定的限值44.29 mg·L⁻¹(以NO₃⁻计),样品中NH₄⁺和NO₂⁻质量浓度普遍较低.超标点基本分布在大风江沿岸,处于补给条件较好的平原区,易受人类活动影响.

裂隙水阳离子质量浓度关系为: $Ca^{2+} > Na^{+} > K^{+} > Mg^{2+}$,以 Ca^{2+} 和 Na^{+} 为优势阳离子,分别占阳离子总量的46.2%和32.7%,阴离子质量浓度关系为:HCO₃⁻ > Cl⁻ > NO₃⁻ > SO₄²⁻,以HCO₃⁻和Cl⁻为优势阴离子,占比分别为45.3%和26.8%;孔隙水与裂隙水相比,主要阴阳离子质量浓度变化存在明显差异.孔隙水阳离子质量浓度关系为: $Ca^{2+} > Na^{+} > K^{+} > Mg^{2+}$,优势阳离

子为 Ca²⁺,占阳离子总量的 57.3%,阴离子质量浓度 关系为:NO₃⁻ > Cl⁻ > HCO₃⁻ > SO₄²⁻,优势阴离子为 NO₃⁻ 和 Cl⁻,占比分别为 46.1% 和 28.5%.

研究区孔隙水中K*、Ca²⁺、HCO₃⁻质量浓度和TDS 最大值均出现在西场糖厂附近,其中地下水中K⁺质量 浓度异常与丰水期农业施肥(钾肥)有关,Ca²⁺和HCO₃⁻ 质量浓度相关性显著,二者可能来源于碳酸盐岩和硅 酸盐岩的矿物溶解;地下水中Na^{*}质量浓度最大值出 现在东场镇大风江左岸的点XC1-115,为裂隙水点, 水位埋深5.1m,同时地下水中CI⁻和TDS质量浓度较 高,可能与沿岸高位养殖造成的咸水下渗有关.

表1 地表水和地下水水化学组成描述性统计

Table1 Descriptive statistics of surface water and groundwater hydrochemistry									
类型	项目	pН	TDS	K^+	Na^+	Ca ²⁺	Mg^{2+}	Cl	S0 ²⁻ 4
孔隙 水	最小值	4.53	70.02	0.66	1.38	10.02	1.25	7.50	2.87
	最大值	7.10	221.10	24.23	26.06	37.50	5.91	27.06	30.23
	平均值	5.45	133.85	6.62	8.19	20.50	2.83	17.77	8.91
	标准偏差	0.60	40.32	5.77	5.91	8.56	1.28	6.02	7.96
	变异系数	11.04	30.12	87.19	72.22	41.74	45.35	33.85	89.39
	最小值	4.90	33.74	0.17	1.66	1.06	0.57	2.71	3.05
石山成為	最大值	7.24	640.55	66.05	87.30	114.80	12.01	151.72	78.86
	平均值	5.96	137.63	5.54	16.21	18.12	3.39	22.60	11.42
14	标准偏差	0.71	125.10	11.67	20.54	20.82	3.22	33.52	13.81
\int	变异系数	11.98	90.90	210.64	126.70	114.92	94.93	148.36	120.89
9	最小值	6.79	43	2.24	0.75	3.80	0.79	4.95	3.73
ul. #	最大值	8.58	66.6	4.47	4.94	9.95	1.64	9.05	6.45
地表	平均值	7.68	53.45	3.32	2.12	6.11	1.35	6.46	5.45
	标准偏差	0.74	8.50	1.03	1.66	2.34	0.33	1.57	1.03
Ng.	变异系数	9.68	15.91	31.01	78.17	38.29	24.47	24.33	18.84
类型	统计参数	HCO3	NO ₃	NH_{4}^{+}	NO ₂ ⁻	总硬度	$\delta \mathrm{D}$	$\delta^{18}O$	DO
	最小值	3.15	26.67	_	—	31.68	-47.06	-7.07	4.90
71 m/a	最大值	75.57	81.87	0.48	0.02	105.29	-26.86	-4.40	8.51
北际水	平均值	19.26	49.96	0.06	0.00	62.85	-38.50	-5.95	6.95
11	标准偏差	19.99	15.85	0.16	0.01	21.34	6.63	0.91	0.93
	变异系数	103.79	31.73	286.84	213.81	33.95	-17.22	-15.31	0.13
	最小值	6.30	—	_	—	5.91	-49.86	-7.99	2.17
石山成為	最大值	393.58	76.57	2.04	3.66	320.09	-22.58	-3.61	8.10
	平均值	54.48	17.07	0.10	0.15	59.22	-41.85	-6.65	5.93
水	标准偏差	68.05	18.18	0.52	1.00	58.22	5.66	0.88	1.62
	变异系数	124.91	106.54	515.02	684.45	99.30	-13.52	-13.24	0.27
	最小值	6.30	0.04	_	—	12.76	_	—	7.63
	最大值	37	8.82	1.96	0.48	31.63	—	—	10.72
地表	平均值	22.63	4.64	0.73	0.12	20.83	—	—	9.12
水	标准偏差	12.78	3.57	0.51	0.00	6.87	—	—	1.23
	变异系数/%	56.48	76.90	70.34	0.00	32.96	_	_	0.14

1)单位说明:pH无量纲,变异系数单位为%,δD和δ¹⁸O单位(以VSMOW计)为‰,其余指标单位均为mg·L⁻¹,"一"表示未检出

3.1.2 水化学类型特征

地下水水化学类型中出现了硝酸型水.所谓硝酸型水是指 NO3⁻在阴离子中毫克当量百分比大于 25%,NO3⁻成为影响水化学命名的主要阴离子组分的

地下水^[32].根据硝酸型水的定义计算水化学类型,可知:研究区17组孔隙水样品中,硝酸型水有16组,占比为94.1%;33组裂隙水样品中,硝酸型水有7组,占比为21.2%.硝酸型水主要分布在平原区,在低丘地



区分布较为分散.

为进一步分析硝酸型水特征,采用"双因子法" 即NO3⁻绝对浓度和毫克当量百分数的关系来分析 NO, 质量浓度和硝酸型水的关系(图3). 其中,绝对 浓度以地下水质量标准(GB/T-14848-2017)Ⅲ类水标 准限值 88.58 mg·L⁻¹(以 NO₃⁻计)进行划分,相对含量 以影响水化学类型的毫克当量百分数25%进行划 分,将所有数据点分成4类,对应图3中4个分区.可 以看出, Ⅰ区是硝酸根超标的非硝酸型水, Ⅱ区是硝 酸根超标的硝酸型水,Ⅲ区是硝酸根未超标的非硝 酸型水,Ⅳ区是硝酸根未超标的硝酸型水.从整个研 究区的情况来看(图3),Ⅲ区水样点最多,有27组,其 次是Ⅳ区水样点,有23组,未出现Ⅰ区和Ⅱ区水样 点.其中,Ⅳ区水样点为硝酸型水,以上水样ρ(TDS) 在 39.88~220.1 mg·L⁻¹之间,平均值 116.97 mg·L⁻¹, 总硬度介于 6.96~105.29 mg·L⁻¹之间,平均值 50.93 mg·L⁻¹,具有TDS和总硬度偏低等特点.

研究区低TDS硝酸型水的ρ(NO₃⁻)大致在25~ 80 mg·L⁻¹之间,徐进等^[33]研究发现秦皇岛柳江盆地 高TDS硝酸型水的ρ(NO₃⁻)大致在90~350 mg·L⁻¹范 围内,这表明高TDS硝酸型水往往具有较高的硝酸 盐污染荷载,而低TDS硝酸型水的形成则不需要太 高的硝酸盐荷载.天然条件下,地下水中的NO₃⁻浓度 通常较低,是地下水中的次要组分,地下水中NO₃⁻浓度 方高导致硝酸型水的出现是人类活动污染的典型 标志之一^[32].在本研究中出现的低TDS硝酸型水,虽 然NO₃⁻含量未超标,但地下水水质在人类活动的影

响下已经开始恶化.硝酸型水的出现有利于尽早发 现已有污染趋势的区域,便于及时进行地下水污染 防治,避免水质进一步恶化.





根据舒卡列夫分类,孔隙水水化学类型以Ca-Cl·NO₃和 Ca·Na-Cl·NO₃型为主,两者占比均为23.5%,其次为 Ca-NO₃和 Ca·Mg-Cl·NO₃型,均占11.8%,其余水化学类型复杂且离散,受到了多种水化学作用和人类活动的共同影响.孔隙水基本位于近海区,水循环路径短,水化学分带性不明显.沿地下水径流方向,Na⁺和 Cl⁻浓度均有所增加,水化学类型由 Ca-NO₃和 Ca·Mg-Cl·NO₃型转变为 Ca-Cl·NO₃和 Ca·Na-Cl·NO₃型,显示出由内陆向沿海过渡的特点^[13].裂隙水以 Ca-HCO₃和 Ca-Cl·HCO₃型为主,分别占24.2%和15.2%,还有 Ca·Na-HCO₃和 Na-Cl·HCO₃

型,均占12.1%,沿径流方向,Na⁺和CF浓度亦有所增加.地表水水化学类型以Ca-HCO₃型为主.

合浦盆地是北海市推进乡村振兴、打造向海经 济重要的战略支点,区内总体规划是推进城镇化建 设全面升级、建设健康宜居新合浦^[34].农业生产是区 内主要生产活动之一,出于灌溉需要,农田附近往往 分布有民井,平原区地表覆盖层主要为砂、砾砂和黏 土互层,农药和化肥极易渗入地下水流入民井中;海 水养殖也是区内发展向海经济的特色产业,养殖废 水的排放会通过地面下渗、管道渗漏等方式进入地 下水;此外,区内生活排污、工业"三废"的排放也会 污染地下水.人类生产活动改变了地下水水化学组 分和水质状况,同时也是地下水中NO₃-的重要来源.

3.2 地下水水化学特征形成机制分析

3.2.1 偏酸性地下水成因分析

偏酸性地下水是我国华南沿海地区突出的地下 水环境问题之一^[35],在广东珠三角^[36]、广西防城港^[31] 和北海^[29]等地均有不同程度的出现,对区域地下水 资源的开发利用、生态环境演化和工程建设活动等 都具有重要影响.偏酸性地下水的主要成因包括:酸 雨入渗^[37-39]、地层中黄铁矿(FeS₂)的氧化及水质演 化^[28:31]、采矿活动^[38]、包气带介质对酸的缓冲能力较 弱^[31:36]以及碳酸、硅酸等弱酸的解离^[40]等.研究区偏 酸性地下水广泛存在,主要是在天然条件下经过长 期的水环境演化面形成.

(1)酸雨入渗 有研究表明,酸雨对地下水酸化 起到了重要作用^{31,38]}. 广西地处华南酸雨区,是我国 酸雨出现频率高、强度较强的区域之一^[41,42]. 根据广 西壮族自治区环境状况公报数据^[43],2010~2017年 研究区大气降水 pH平均值介于5.05~5.66之间,总 体呈逐年上升态势,酸雨频率范围 16.1%~33.2%, 大多在 20% 左右(表 2).北海地区降雨频繁,大气降 水是研究区地下水的主要补给来源.酸雨不断补给 含水层,引起地下水的酸化,这与世界上许多存在偏 酸性地下水的地区情况相似^[31].

表 2	研究区降雨pH值统计	
-----	------------	--

Ta	able 2 The pH of precip	oitation in the stud	y area
年份	pH范围	pH平均值	酸雨频率/%
2010	4.39 ~ 6.82	5.05	33.2
2011	4.80 ~ 6.36	5.37	20.9
2012	4.67 ~ 6.86	5.32	23.9
2013	4.92 ~ 6.09	5.50	17.9
2014	4.34 ~ 6.36	5.30	21.6
2015	5.23 ~ 6.52	5.59	16.9
2016	4.89 ~ 6.49	5.49	19.8
2017	$5.06 \sim 6.44$	5.66	16.1

(2)酸性包气带介质 通过水岩相互作用,包气 带能否对酸起到缓冲作用也会影响地下水的 pH 值^[36].包气带土壤中普遍存在的游离态碳酸盐矿物 (主要为Ca和Mg)可以对酸起到中和作用,当土壤中 游离态碳酸盐矿物耗尽之后,包气带的 pH 值开始明 显降低^[38].研究区低丘区包气带介质以志留系、泥盆 系、白垩系、古近系碎屑岩及其风化残坡积物为主, 平原区以第四系全新统河海相沉积物为主.根据广 西多目标区域地球化学调查(北海地区)成果报 告^[44],各类成土母质表层和深层土壤都是以酸性和 弱酸性土壤为主,无碱性土壤.如表3所示,包气带 介质 pH 值集中在4.5~5.5,以偏酸性为主,这表明 包气带对酸的缓冲能力极其有限,在酸雨的长期淋 滤入渗作用下,包气带对酸的缓冲能力会非常微弱 甚至几乎耗尽.

Table 3 Statistics of pH value of unsaturated zone										
成土母质	强酸性(pH≤4.5)		酸性(pH 4.5~5.5)		弱酸性(pH 5.5~6.5)		中性(pH 6.5 ~ 7.5)		++ ++ *+	
	样本数	比例/%	样本数	比例/%	样本数	比例/%	样本数	比例/%	性平奴	
第四系全新统海积层	20	59	13	38	1	3	0	0	34	
第四系全新统桂平组	4	11	21	58	9	25	2	6	36	
古近系冲、洪积砂砾岩	6	12	38	78	5	10	0	0	49	
白垩系碎屑岩	1	3	27	68	11	28	1	3	40	
泥盆系碎屑岩	0	0	20	65	9	29	2	6	31	
志留系碎屑岩	24	10	204	84	14	6	2	1	244	

	表3	包气带介质酸碱性统计
ole 3	Statis	stics of pH value of unsaturated zon

(3)含水层类型 含水层对酸也具有一定的缓冲能力^[39].若地下水长期接受酸雨补给,会造成含水 层对酸的缓冲能力下降.酸沉降存在时间上的滞后 性,在酸化过程持续很长时间之后,地下水的pH值 才会降低.不同类型的含水层,对酸的缓冲能力大小 也有所区别^[38].研究区含水层类型以碎屑岩类裂隙 水和松散岩类孔隙水为主.低丘区碎屑岩类裂隙含 水层以块状岩类为主,矿物成分主要为长石和黏土 矿物,含少量碳酸盐矿物,碳酸盐矿物对酸有较强的 缓冲作用,但在裂隙含水层中水流交替循环时间短, 很难有充分的反应,因此,对酸的缓冲能力较弱.平 原区松散岩类孔隙水含水层多以中粗砂、砾砂和含 砾粗砂为主,局部含有黏土矿物和淤泥,对酸有一定的缓冲能力.在一般情况下,平原区地下水pH值会比低丘区稍高,但研究区出现平原区地下水pH值低于低丘区的情况,相关原因还需要进一步研究.

(4)其他影响因素 张宏鑫等^[31]发现广西防城 港地区地表出露的志留系、二叠系及三叠系地层及 其残坡积物常见褐铁矿化现象,认为硫化物矿物氧 化水解也是引起地下水酸化的一个重要原因.由于 硫化物氧化生成酸导致地下水的pH值降低是个漫 长的地质过程^[45],当地表地层出现褐铁矿化现象的 时候,意味着地下水已经经历了漫长的酸化过程.而 研究区低山地区基岩地层及其残坡积物中也可见到 褐铁矿化现象,说明硫化物的氧化水解也可能是研 究区偏酸性地下水形成的原因之一.周训等^[28]还认 为CO₂气体溶解于地下水形成碳酸,碳酸的离解会使 地下水中HCO₃、H[·]增加,pH值降低.CO₂气体的来源 有大气降雨入渗、有机物的分解以及碳酸盐沉积物 的反应等.

3.2.2 天然水文地球化学过程

3.2.2.1 补给

氢氧稳定同位素是水循环过程的重要指示剂, 广泛应用于示踪水体来源及其循环过程^[46].由于缺 少当地大气降水数据,本研究采用GNIP临近地区海 口站大气降水线(LMWL: $\delta D = 7.50 \delta^{18}O+6.18$)[图4 (a)].研究区地下水样点的氢氧稳定同位素分析结 果见表1,水样点的氢氧同位素拟合线为 $\delta D = 6.28$ $\delta^{18}O-0.4$,其斜率低于当地大气降水线,这表明地下 水经历了一定程度的蒸发作用.所有水样点都沿 LMWL两侧附近分布[图4(a)],表明地下水主要接受 大气降水补给.

从EC和δ¹⁸O之间的关系可以看出两组不同的特征[图4(b)]:第一组δ¹⁸O值显著增大而EC值相对较低,反映了不同来源水体的混合作用,这是具有不同同位素特征的端元混合作用的结果;第二组δ¹⁸O值变化较小,而EC值变化较大,反映了地下水补给过程中蒸发岩的溶解^[47].



图 4 地下水 $\delta D - \delta^{18}O \rightarrow \delta^{18}O - EC 关系$ Fig. 4 Plots of δD and $\delta^{18}O, \delta^{18}O$ and EC of groundwater

3.2.2.2 岩石风化作用

Gibbs图是一种半对数坐标图,常用于定性分析 地下水中各种离子的起源机制,主要受到蒸发浓缩、 岩石风化或大气降水作用的控制^[48].在图5中,阳离 子 Na⁺/(Na⁺+Ca²⁺)(毫克当量比)范围为0.03~0.89, 阴离子 Cl⁻/(Cl⁻+HCO₃⁻)(毫克当量比)范围为0.05~ 0.98,大部分样点都分布在岩石风化作用控制区域, 表明水岩相互作用主导了地下水水质形成的水文地 球化学过程,从而决定了地下水的水化学特征.部分 水样点位于图框之外,说明该区地下水受到一定程 度的人类活动的影响,并可能存在阳离子交换 作用^[49].

水体中 Ca²⁺/Na⁺和 Mg²⁺/Na⁺(量浓度比值)关系被 广泛应用于判断地下水体中可溶性离子的物源^[13]. 由图6可知,研究区地下水样点主要分布在硅酸盐岩 端元附近,有部分样点靠近碳酸盐岩和蒸发盐岩端 元,表明研究区地下水水化学成分来源复杂,主要来 源于硅酸盐矿物(如长石等)的风化水解,部分来自 于碳酸盐岩和蒸发盐岩矿物的风化水解.这与该地 区砂岩、粉砂岩和泥岩为主要地层单元是互为验 证的.

3.2.2.3 溶滤作用

地下水在自然条件下通过水岩相互作用产生各种主要离子,这些离子组分间的比例系数可以反映地下水的溶滤作用,常用于反推离子的主要来源^[50]. (Na*+K*)/Cl⁻(毫克当量比)可以指示水体中Na*、K*和Cl⁻的来源^[51].由图7(a)可知,研究区水样点主要分布在1:1当量线附近及上方,表明蒸发盐岩和硅酸盐岩是地下水中Na*、K*和Cl⁻的主要来源.部分孔隙水样点位于1:1当量线下方,说明水化学组分还可能受到

100 000 10 000 蒸发浓缩 蒸发浓缩 p(TDS)/mg·L⁻¹ 1 000 岩石风化 100 大气降水

10

(b)

0.2

0.4

图 5 地下水和地表水水化学 Gibbs 图 Fig. 5 Gibbs plots of groundwater and surface water hydrochemistry

1.0

气降水

0.8



人类活动或者阳离子交换作用的影响.

有研究表明,天然水体中Ca2+和Mg2+主要来源于 碳酸盐岩(如方解石等)和硅酸盐岩(如长石等)的风 化溶解以及蒸发盐岩(如石膏等)的溶解^[52]. 当 Ca²⁺/ Mg²⁺(毫克当量比)大于2时,说明该地区地下水化学 组分受硅酸盐岩或蒸发盐岩的溶解影响较大;当二 者比值在1~2之间时,说明碳酸盐岩的风化溶解贡 献较大;当二者比值在0~1之间时,表明此时地下水 中Ca2+生成了CaCO3沉淀或者发生了阳离子交换反 应^[53]. 研究区地下水 Ca²⁺/Mg²⁺值在 0.26~17.8之间, 平均值4.88,其中有74%(37组)样品比值大于2,说 明硅酸盐岩和蒸发盐岩的风化溶解占主导地位,由 于 SO_4^{2-} 当量浓度普遍较低,均值为0.22 meg·L⁻¹,说 明二者中硅酸盐岩的风化溶解对地下水组成的贡献 更大. 有16%(8组)地下水样品比值在1~2之间,说 明局部地区受碳酸盐岩的溶解影响较大.

根据(Ca²⁺+Mg²⁺)/(HCO₃⁻+SO₄²⁻)(毫克当量比)可 以进一步了解地下水中Ca2+、Mg2+、HCO3-和SO42-的来 源^[54]. 由图 7(c)可知,裂隙水样品主要分布在1:1当 量线附近,说明裂隙水中样品中的Ca2+、Mg2+、HCO, 和SO42主要来源于碳酸盐岩(如方解石等)和蒸发盐 岩(石膏)矿物的溶解;孔隙水样品主要分布于1:1当 量线上方,显示出地下水中含有过量的Ca2+和Mg2 表明 Ca2+和 Mg2+还可能存在其他钙镁矿物来源[49

0.6

 $Cl^{-}/(Cl^{-} + HCO_{3}^{-})$

0.8

1.0

3.2.2.4 阳离子交换作用

阳离子交换作用是指岩石和土壤在与地下水长 期作用的过程中,其颗粒可以吸附地下水中的某些 阳离子,从而将原先携带的阳离子释放到地下水 中[50]. 一般情况下,碳酸盐和硅酸盐矿物溶解所产生 的(Ca²⁺+Mg²⁺)/HCO₃⁻(当量浓度比)值为2^[13],当发生 阳离子交换作用时,由于Ca²⁺和Mg²⁺浓度发生变化, 二者的比值会发生改变.此时,通过[(Ca²⁺+Mg²⁺)-(SO₄²⁻+HCO₃⁻)]/(Na⁺-Cl⁻)(当量浓度比)值是否接近 -1,可以验证地下水中阳离子交换作用是否显 著^[49,55,56]. 由图 7(d)可知,孔隙水样品主要分布在 2:1 等值线上方,而裂隙水样品大多位于2:1和1:1等值 线之间,这表明裂隙水中可能存在阳离子交换作用, 而孔隙水中过量的Ca²⁺和Mg²⁺可能存在外源输入.在 图7(e)中,裂隙水分布在-1等值线附近,这验证了前 文的推测.

采用Schoeller提出的氯碱指数可以进一步判断 阳离子交换作用的方向和强度[56~58],计算公式如下:

CAI - I =
$$\frac{\text{Cl}^{-} - (\text{Na}^{+} + \text{K}^{+})}{\text{Cl}^{-}}$$
 (1)

CAI-II =
$$\frac{\text{Cl}^{-} - (\text{Na}^{+} + \text{K}^{+})}{2\text{SO}_{4}^{2^{-}} + \text{HCO}_{3}^{-} + \text{CO}_{3}^{2^{-}} + \text{NO}_{3}^{-}}$$
 (2)

当CAI-I和CAI-Ⅱ同为负值时,说明地下水中 的 Ca2+和 Mg2+与含水介质表面吸附的 Na+和 K+发生了 阳离子交换作用;当CAI-Ⅰ和CAI-Ⅱ同为正值时,

201

100 000

10 000

1 000

100

10

1 0 (a)

0.2

0.4

0.6

 $Na^{+}/(Na^{+} + Ca^{2+})$

 $\rho(TDS)/mg\cdot L^{-1}$

孔隙水 裂隙水 地表水

ŀ





则发生了反向的阳离子交换作用.由图8可知,有 75.8%的裂隙水样点CAI-I和CAI-II均为负值,说 明裂隙水中主要发生了正向交换,导致水中的Na⁺和 K⁺浓度上升;近一半孔隙水样点CAI-I和CAI-II均 为负值,一半样点为正值,说明孔隙水中阳离子交换 作用不明显.由上述分析可知,硅酸盐风化、岩盐溶 解和阳离子交换作用都可能是研究区地下水中Na⁺ 和K⁺的主要来源.

3.2.3 硝酸盐来源分析

由 3.1.2节可知,本研究所取水样中有 94.1% 的 孔隙水样品和 21.2% 的裂隙水样品为硝酸型水.地 下水是当地居民的主要饮用水源,地下水污染将直 接危害居民的身体健康,过量摄取硝酸盐可引发胃 癌等消化系统癌症^[59],因此,进一步探讨地下水中硝 酸盐来源十分必要.





由表1可知,研究区地下水体中NH₄⁺和NO₂⁻质量 浓度普遍很低,且 ρ (DO)远大于2mg·L⁻¹,可以初步判

断 NO₃⁻质量浓度基本不会受到硝化作用和反硝化作 用的影响^[60]. Cl⁻在水体中性质稳定,是指示水体污染 来源的良好示踪剂.利用 Cl⁻结合 NO₃⁻/Cl⁻值的方法可 以有效识别水体中 NO₃⁻的来源.有研究表明,低当量 浓度的 Cl⁻和较高的 NO₃⁻/Cl⁻值表明水体中 NO₃⁻主要 来源于化学肥料,而高当量浓度的 Cl⁻和较低的 NO₃⁻/ Cl⁻值表明水体中 NO₃⁻主要来源于人畜粪便和生活污 水^[13,61].由图 9(a)可知,Cl⁻和 NO₃⁻之间线性相关性较 弱(*R*² = 0.18),说明二者存在不同来源,NO₃⁻可能存 在外源输入.本文采用北海市北部高阳村水源地 NO₃⁻/Cl⁻值数据作为受人类活动影响较小的参考值 0.03~0.32^[15].在图9(b)中,孔隙水样点主要分布在低当量浓度的Cl⁻和较高的NO₃⁻/Cl⁻值区域,说明NO₃⁻主要来自于化学肥料,样点分布较为零散,受化肥影响程度具有一定的差异.裂隙水中NO₃⁻来源较为复杂,约有18%的样品位于高当量浓度的Cl⁻和较低的NO₃⁻/Cl⁻值区域,说明NO₃⁻主要来自于人畜粪便和生活污水;约有32%的样品分布于低当量浓度的Cl⁻和较高的NO₃⁻/Cl⁻值区域,说明NO₃⁻主要来自于化学肥料;近一半的裂隙水样品和地表水主要分布在低当量浓度的Cl⁻和低NO₃⁻/Cl⁻值区域,推测NO₃⁻主要受自然作用的影响,比如来源于大气降水.



化度为显著特征. 孔隙水水化学类型以 Ca-Cl·NO₃和 Ca·Na-Cl·NO₃型等硝酸型水为主, Na⁺和 Cl⁻浓度沿径 流方向明显增加,显示出由内陆向沿海过渡的特点; 裂隙水以 Ca-HCO₃、Ca-Cl·HCO₃、Ca·Na-HCO₃和 Na-Cl·HCO₃型为主.

(2)偏酸性地下水是天然条件下经过长期水环 境演化的产物.酸雨入渗、酸性包气带介质、含水层 类型和硫化物矿物的氧化水解是偏酸性地下水形成 的主要影响因素.

(3)地下水主要受大气降水入渗补给,水化学特征主要受到水岩相互作用、阳离子交换作用和人类活动的共同影响.Na⁺、K⁺和 Cl⁻主要来源于蒸发盐岩和硅酸盐岩,Ca²⁺、Mg²⁺、HCO₃⁻和 SO₄²⁻主要来自碳酸盐岩(如方解石等)和蒸发盐岩(石膏)矿物的溶解,过量的 Ca²⁺和 Mg²⁺还可能存在其他钙镁矿物来源.

(3) 孔隙水和裂隙水中硝酸型水占比分别为 94.1%和21.2%, 硝酸型水具有TDS和总硬度偏低的 特点, NO3⁻主要来自农业施肥和生活排污. 硝酸型水 的发现有利于圈定那些未被污染但已有污染趋势的 致谢:感谢中国地质调查局武汉地质调查中心 陈双喜教授级高级工程师和广西壮族自治区地质环 境监测总站黄栋声高级工程师对本研究的指导和 帮助.

参考文献:

- [1] 王贞岩, 王姝, 付腾飞, 等. 秦皇岛海岸带地下水重金属特征 及健康风险评价[J]. 环境化学, 2021, 40(4): 1157-1166.
 Wang Z Y, Wang S, Fu T F, *et al.* Characteristics and health risk assessment of heavy metals in groundwater of Qinhuangdao coastal zone[J]. Environmental Chemistry, 2021, 40(4): 1157-1166.
- Bertrand G, Hirata R, Pauwels H, et al. Groundwater contamination in coastal urban areas: anthropogenic pressure and natural attenuation processes. Example of recife (PE State, NE Brazil) [J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2016, 192: 165-180.
- [3] Wang X C, Yue F J, Li S L, et al. Spatial variations in water chemical components in a coastal zone of Northern China: insights from environmental isotopes [J]. Journal of Hydrology, 2022, 612, doi: 10.1016/j.jhydrol.2022.128054.
- [4] 曾邯斌,苏春利,谢先军,等.河套灌区西部浅层地下水咸化 机制[J].地球科学,2021,46(6):2267-2277.
 Zeng H B, Su C L, Xie X J, et al. Mechanism of salinization of shallow groundwater in western Hetao Irrigation area [J]. Earth Science, 2021,46(6):2267-2277.
- [5] Boumaiza L, Chesnaux R, Drias T, et al. Identifying groundwater

degradation sources in a Mediterranean coastal area experiencing significant multi-origin stresses [J]. Science of the Total Environment, 2020, **746**, doi: 10.1016/j. scitotenv. 2020. 141203.

- [6] Erostate M, Huneau F, Garel E, et al. Delayed nitrate dispersion within a coastal aquifer provides constraints on land-use evolution and nitrate contamination in the past [J]. Science of the Total Environment, 2018, 644: 928-940.
- [7] 刘景涛.珠江三角洲地区地下水化学演化机制及水质监测网络优化研究[D].西安:西北大学,2020.
 Liu J T. Hydrochemical evolution mechanism and optimization of monitoring network for groundwater in Pearl River Delta[D]Xi'an: Northwest University, 2020.
- [8] Han D M, Currell M J. Review of drivers and threats to coastal groundwater quality in China[J]. Science of the Total Environment, 2022, 806, doi: 10.1016/j.scitotenv. 2021. 150913.
- [9] Li Q H, Zhang Y P, Chen W, et al. The integrated impacts of natural processes and human activities on groundwater salinization in the coastal aquifers of Beihai, Southern China[J]. Hydrogeology Journal, 2018, 26(5): 1513-1526.
- [10] Zhang M, Huang G X, Liu C Y, et al. Distributions and origins of nitrate, nitrite, and ammonium in various aquifers in an urbanized coastal area, South China [J]. Journal of Hydrology, 2020, 582, doi: 10.1016/j.jhydrol. 2019. 124528.
- Han D M, Currell M J, Guo H M. Controls on distributions of sulphate, fluoride, and salinity in aquitard porewater from the North China Plain: long-term implications for groundwater quality
 [J]. Journal of Hydrology, 2021, 603, doi: 10.1016/j, jhydrol. 2021. 126828.
- $[\,12\,]$ Wu Y. Occurrence of ammonium in the acidio-circumneutral coastal groundwater of Beihai, Southern China; $\delta^{15}N,\;\delta^{15}C,\;$ and hydrochemical constraints [J]. Journal of Hydrology, 2022, 615, doi: 10, 1016/j. jhydrol. 2022. 128712.

13] 张宏鑫, 吴亚, 罗炜宇, 等. 雷州半岛岭北地区地下水水文地 球化学特征[J]. 环境科学, 2020, 41(11); 4924-4935.
Zhang H X, Wu Y, Luo W Y, et al. Hydrogeochemical investigations of groundwater in the Lingbei Area, Leizhou Peninsula [J]. Environmental Science, 2020, 41(11): 4924-4935.

- [14] 张艳,吴勇,杨军,等. 阆中市思依镇水化学特征及其成因分析[J]. 环境科学, 2015, 36(9): 3230-3237.
 Zhang Y, Wu Y, Yang J, et al. Hydrochemical characteristic and reasoning analysis in Siyi Town, Langzhong City [J]. Environmental Science, 2015, 36(9): 3230-3237.
- [15] 李锐.广西北海市地下水水动力场和水化学场演化的研究
 [D].北京:中国地质大学(北京),2006.
 Li R. A study of the evolution of the hydrodynamic and hydrochemical fields in Beihai, Guangxi [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2006.
- [16] 王文君.南康盆地地下水资源防海水入侵开采方案研究[D]. 桂林:桂林理工大学, 2012.
 Wang W J. Study on the scheme of groundwater exploited under the prevention of seawater intrusion in the Nankang Basin[D]. Guilin: Guilin University of Technology, 2012.
- [17] 吴光红,薛纪渝,张德森.北海市地下水资源与可持续发展
 [J].西北水资源与水工程,1999,10(3):7-13.
 Wu G H, Xue J Y, Zhang D S. Relationship between ground water and sustainable development of Beihai City[J]. Water Resources & Water Engineering, 1999, 10(3):7-13.
- [18] 宁锐军,晏吉英,梁敬先.合浦县三根树村饮水型氟中毒的

调查及其成因探讨[J]. 广西医学, 1993, 15(5): 477-479.

- [19] 吴志全.合浦县农村饮水安全问题分析及对策[J].广西水利水电,2005,(3):58-61.
 Wu Z Q. Analysis of and countermeasure for rural drinking water safety in Hepu County [J]. Guangxi Water Resources & Hydropower Engineering, 2005, (3):58-61.
- [20] 李祖行.北海市海水入侵地质灾害发展趋势与成因分析[J]. 南方国土资源,2010,(7):35-36,39.
- [21] 周训,陈明佑,鞠秀敏,等.广西北海市海水入侵原因及防治 对策初探[J].中国地质灾害与防治学报,1997,8(2):77-83. Zhou X, Chen M Y, Ju X M, et al. The causes and preliminary ideas of control countermeasures of sea water intrusion in Beihai City, Guangxi[J]. The Chinese Journal of Geological Hazard and Control, 1997, 8(2):77-83.
- [22] 蒋健民,伍乃东,潘永强,等.北海市海水入侵的危害、趋势和治理[A].见:论沿海地区减灾与发展——全国沿海地区减灾与发展研讨会论文集[C].烟台:中国灾害防御协会,1991. 392-395.
- [23] 陈雯,余绍文,张宏鑫,等. 冯家江流域水体中氮的空间分布 特征[J]. 中国地质调查, 2021, 8(1): 51-59.
 Chen W, Yu S W, Zhang H X, et al. Spatial distribution characteristics of nitrogen in the water body of Fengjiajiang River [J]. Geological Survey of China, 2021, 8(1): 51-59.
- [24] 黎清华.高位海水养殖影响下的地下水咸化过程识别及其模拟——以北海大冠沙地区为例[D].武汉:中国地质大学,2018.
 Li Q H. Characterization and numerical simulation of groundwater salinization under the impact of surface mariculture reserviors in a multi-layer coastal aquifer system in Daguansha area of Beihai City [D]. Wuhan; China University of Geosciences, 2018.
- [25] Zhang Y P, Li Q H, Luo Y X, et al. Groundwater salinization in a subtropical region, Beihai, Southern China: insights from hydrochemistry and multiple isotopes (H, O, S, Sr)[J]. Applied Geochemistry, 2022, 141, doi: 10.1016/j. apgeochem. 2022. 105323.
- [26] 黄子学.北海市地下水取水井管理存在的问题及对策[J].广 西水利水电,2013,(5):70-74.
 Huang Z X. Problem and countermeasures of underground water well administration in Beihai City[J]. Guangxi Water Resources & Hydropower Engineering, 2013,(5):70-74.
- [27] Li P Y, Qian H, Wu J H, et al. Occurrence and hydrogeochemistry of fluoride in alluvial aquifer of Weihe River, China [J]. Environmental Earth Sciences, 2014, 71 (7): 3133-3145.
- [28] 周训,张华,赵亮,等. 浅析广西北海市偏酸性地下水的形成 原因[J]. 地质学报, 2007, 81(6): 850-856.
 Zhou X, Zhang H, Zhao L, *et al.* A preliminary analysis of the formation of the weak acidic groundwater in Beihai, Guangxi[J].
 Acta Geologica Sinica, 2007, 81(6): 850-856.
- [29] 李锐,周训,张理,等.北海市偏酸性地下水pH值的特点及 其影响因素简析[J]. 勘察科学技术,2006,(5):46-50.
 Li R, Zhou X, Zhang L, *et al.* Characteristics of the pH in weak acidic groundwater near Beihai and preliminary analyses of its affecting factors [J]. Site Investigation Science and Technology, 2006,(5):46-50.
- [30] 欧业成,陈润玲,黄喜新,等.北海市滨海地下水天然偏酸性特征及其影响因素[J].桂林工学院学报,2009,29(4): 449-454.

Ou Y C, Chen R L, Huang X X, *et al.* Characteristics and genesis of natural weak acidic groundwater on Beihai coast[J]. Journal of

Guilin University of Technology, 2009, 29(4): 449-454.

 [31] 张宏鑫,余绍文,张彦鹏,等.广西防城港地区浅层地下水 pH值时空分布、成因及对生态环境的影响[J].中国地质, 2022,49(3):822-833.
 Zhang H X, Yu S W, Zhang Y P, et al. Spatial-temporal

distribution, genesis and environmental impact of the shallow groundwater pH values in the Fangchenggang, Guangxi [J]. Geology in China, 2022, 49(3): 822-833.

[32] 吕晓立,刘景涛,韩占涛,等.快速城镇化进程中珠江三角洲
 硝酸型地下水赋存特征及驱动因素[J].环境科学,2021,42
 (10):4761-4771.

Lü X L, Liu J T, Han Z T, *et al.* Geochemical characteristics and driving factors of NO_3 -type groundwater in the rapidly urbanizing pearl river delta [J]. Environmental Science, 2021, 42 (10) : 4761-4771.

- [33] 徐进,何江涛,彭聪,等.柳江盆地浅层地下水硝酸型水特征 和成因分析[J].环境科学,2018,39(9):4142-4149.
 Xu J, He J T, Peng C, et al. Characteristics and genesis of NO₃type water in shallow groundwater in Liujiang Basin [J]. Environmental Science, 2018, 39(9):4142-4149.
- [34] 合浦县人民政府. 合浦县国民经济和社会发展第十四个五年 规划和二○三五年远景目标纲要[EB/OL]. http://www.hepu. gov. cn, 2021-12-15.
- [35] 陈双喜,黎清华,刘怀庆,等. 广西防城港地区地下水现场测试数据集[J]. 中国地质, 2019, 46(S2): 69-73.
 Chen S X, Li Q H, Liu H Q, et al. Dataset of field testing of the groundwater in the Fangchenggang area of the Guangxi Zhuang Autonomous Region [J]. Geology in China, 2019, 46 (S2): 69-73.
- [36] 张玉玺,孙继朝,陈玺,等.珠江三角洲浅层地下水pH值的 分布及成因浅析[J].水文地质工程地质,2011,38(1): 16-21.
 Zhang Y X, Sun J C, Chen X, et al. Characteristics and

preliminary analyses of the formation of pH in shallow groundwater in the Pearl River Delta[J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2011, **38**(1): 16-21.

- [37] Swedberg S. Regional groundwater monitoring and examples of acidification trends in the province of Göteborg and Bohus, southwestern Sweden [J]. Water, Air, and Soil Pollution, 1995, 85(3): 1843-1848.
- [38] 刘凡.珠江三角洲区域地下水酸化机理研究[D].北京:中国 地质大学(北京),2015.

Liu F. Mechanism of groundwater acidification in Pearl River Delta [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2015.

- [39] 宋绵,龚磊,王新峰,等. 江西兴国县偏酸性地下水研究现状
 [J]. 地球学报, 2018, 39(5): 581-586.
 Song M, Gong L, Wang X F, et al. Research status of partial acid groundwater in Xingguo County, Jiangxi Province [J]. Acta Geoscientica Sinica, 2018, 39(5): 581-586.
- [40] 钱会,马致远,李培月.水文地球化学[M].(第二版).北京: 地质出版社,2012.
 Qian H, Ma Z Y, Li P Y. Hydrogeochemistry (2nd ed.)[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2012.
- [41] 杜裕,梁骏,梁驹. 基于 GIS广西酸雨区域分布及变化特征分析[J]. 环境工程, 2012, 30(S2): 371-374.
 Du Y, Liang J, Liang J. Analysis of acid rain regional distribution and variation in Guangxi based on GIS [J]. Environmental Engineering, 2012, 30(S2): 371-374.
- [42] 程爱珍,韦华红.广西酸雨时空分布和季节变化特征分析 [J].安徽农业科学,2010,38(9):4683-4685.

Cheng A Z, Wei H H. Spatial and temporal distribution and seasonal variation analysis in Guangxi [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2010, **38**(9): 4683-4685.

- [43] 广西壮族自治区生态环境厅.广西壮族自治区环境状况公报 2010-2017 [EB/OL]. http://sthjt.gxzf.gov. cn/zfxxgk/zfxxgkgl/ fdzdgknr/hjzljc/hjzkgb/, 2022-06-02.
- [44] 郑国东,刘枝刚,李杰,等.广西壮族自治区多目标区域地球 化学调查(北海地区)成果报告[R].南宁:广西壮族自治区地 质调查研究院,2012.
- [45] 程东会,何江涛,刘起峰,等.人类活动对城市地下水影响的 探讨[J]. 新疆环境保护,2006,28(4):22-25.
 Cheng D H, He J J, Liu Q F, et al. A discussion about anthropogenic influence on groundwater in urban areas [J]. Environmental Protection of Xinjiang, 2006,28(4):22-25.
- [46] 魏兴,周金龙,乃尉华,等.新疆喀什三角洲地下水化学特征 及演化规律[J].环境科学,2019,40(9):4042-4051.
 Wei X, Zhou J L, Nai W H, et al. Hydrochemical characteristics and evolution of groundwater in the Kashgar delta area in Xinjiang [J]. Environmental Science, 2019, 40(9): 4042-4051.
- [47] Wu Y, Wang Y X. Geochemical evolution of groundwater salinity at basin scale: a case study from Datong Basin, Northern China
 [J]. Environmental Science: Processes & Impacts, 2014, 16(6): 1469-1479.
- [48] 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.
- [49] 林聪业,孙占学,高柏,等. 拉萨地区地下水水化学特征及形成机制研究[J]. 地学前缘, 2021, 28(5): 49-58.
 Lin C Y, Sun Z X, Gao B, et al. Hydrochemical characteristics and formation mechanism of groundwater in Lhasa area, China[J].
 Earth Science Frontiers, 2021, 28(5): 49-58.
- [50] 崔佳琪,李仙岳,更海滨,等.河套灌区地下水化学演变特征及形成机制[1].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.
- [51] 栾风娇,周金龙,贾瑞亮,等.新疆巴里坤-伊吾盆地地下水水化学特征及成因[J].环境化学,2017,36(2):380-389.
 Luan F J, Zhou J L, Jia R L, *et al.* Hydrochemical characteristics and formation mechanism of groundwater in plain areas of Barkol-Yiwu Basin, Xinjiang [J]. Environmental Chemistry, 2017, 36 (2): 380-389.
- [52] 张涛,何锦,李敬杰,等. 蛤蟆通河流域地下水化学特征及控制因素[J]. 环境科学, 2018, 39(11): 4981-4990.
 Zhang T, He J, Li J J, et al. Major ionic features and possible controls in the groundwater in the Hamatong River Basin [J]. Environmental Science, 2018, 39(11): 4981-4990.
- [53] Xing L N, Guo H M, Zhan Y H. Groundwater hydrochemical characteristics and processes along flow paths in the North China Plain [J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2013, 70-71: 250-264.
- [54] Gao Z J, Wang Z Y, Wang S, et al. Factors that influence the chemical composition and evolution of shallow groundwater in an arid region: a case study from the middle reaches of the Heihe River, China[J]. Environmental Earth Sciences, 2019, 78(14), doi: 10.1007/s12665-019-8391-0.
- [55] Liu J T, Hao Y J, Gao Z J, et al. Determining the factors controlling the chemical composition of groundwater using multivariate statistics and geochemical methods in the Xiqu coal mine, North China[J]. Environmental Earth Sciences, 2019, 78

(12), doi: 10.1007/s12665-019-8366-1.

- [56] 彭红霞,侯清芹,曾敏,等. 雷州半岛地下水化学特征及控制因素分析[J]. 环境科学, 2021, 42(11): 5375-5383.
 Peng H X, Hou Q Q, Zeng M, et al. Hydrochemical characteristics and controlling factors of groundwater in the Leizhou Peninsula [J]. Environmental Science, 2021, 42 (11): 5375-5383.
- [57] Schoeller H. Hydrodynamique dans le karst [J]. Chroniqued Hydrogeologie, 1967, 10(2): 7-21.
- [58] 杨森,李义连,姜凤成,等.高店子幅水化学特征及水质评价
 [J].地质科技情报,2019,38(2):226-234.
 Yang S, Li Y L, Jiang F C, et al. Hydrochemical characteristics and water quality assessment of surface water and groundwater in Gaodianzi map-area [J]. Geological Science and Technology Information, 2019, 38(2): 226-234.
- [59] 王贺,谷洪彪,迟宝明,等.柳江盆地浅层地下水硝酸盐分布 特征及影响因素分析[J].环境科学,2016,37(5):1699-

1706.

Wang H, Gu H B, Chi B M, *et al.* Distribution characteristics and influencing factors of nitrate pollution in shallow groundwater of Liujiang Basin[J]. Environmental Science, 2016, **37**(5): 1699-1706.

 [60] 李耕,韩志伟,申春华,等.典型岩溶小流域水体中硝酸盐分布特征及成因:以普定后寨河流域为例[J].地球科学,2019, 44(9):2899-2908.

Li G, Han Z W, Shen C H, *et al.* Distribution characteristics and causes of nitrate in waters of typical small karst catchment: a case of the Houzhai River catchment[J]. Earth Science, 2019, **44**(9): 2899-2908.

[61] Torres-Martínez J A, Mora A, Knappett P S K, et al. Tracking nitrate and sulfate sources in groundwater of an urbanized valley using a multi-tracer approach combined with a Bayesian isotope mixing model[J]. Water Research, 2020, 182, doi: 10.1016/j. watres. 2020. 115962.









HUANJING KEXUE

Environmental Science (monthly)

CONTENTS

Prediction of Autumn Ozone Concentration in the Pearl River Delta Based on Machine Learning	······CHEN Zhen, LIU Run, LUO Zheng, et al. (1)
Remote Sensing Model for Estimating Atmospheric PM2.5 Concentration in the Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area	····DAI Yuan-yuan, GONG Shao-qi, ZHANG Cun-jie, et al. (8)
Variation Characteristics of PM2.5 Pollution and Transport in Typical Transport Channel Cities in Winter	······DAI Wu-jun, ZHOU Ying, WANG Xiao-qi, et al. (23)
Characteristics of Secondary Inorganic Ions in PM2.5 and Its Influencing Factors in Summer in Zhengzhou	······HE Bing, YANG Jie-ru, XU Yi-fei, et al. (36)
Characteristics and Source Apportionment of Carbonaceous Aerosols in the Typical Urban Areas in Chongqing During Winter	······PENG Chao, LI Zhen-liang, XIANG Ying, et al. (48)
Analysis of Influencing Factors of Ozone Pollution Difference Between Chengdu and Chongqing in August 2022	······CHEN Mu-lan, LI Zhen-liang, PENG Chao, et al. (61)
Analysis of 03 Pollution Affected by a Succession of Three Landfall Typhoons in 2020 in Eastern China	······HUA Cong, YOU Yuan, WANG Qian, et al. (71)
Characteristics and Source Apportionment of VOCs Initial Mixing Ratio in Beijing During Summer	······ZHANG Bo-tao, JING Kuan, WANG Qin, et al. (81)
Review of Comprehensive Evaluation System of Vehicle Pollution and Carbon Synergistic Reduction	······FAN Zhao-yang, TONG Hui, LIANG Xiao-yu, et al. (93)
Study of Peak Carbon Emission of a City in Yangtze River Delta Based on LEAP Model	······YANG Feng, ZHANG Gui-chi, SUN Ji, et al. (104	+)
Driving Forces and Mitigation Potential of CO ₂ Emissions for Ship Transportation in Guangdong Province, China	······WENG Shu-juan, LIU Ying-ying, TANG Feng, et al. (115	i)
Carbon Emission Characteristics and Influencing Factors of Typical Processes in Drinking Water Treatment Plant	······ZHANG Xiang-yu, HU Jian-kun, MA Kai, et al. (123	·)
Distribution Characteristics of Arsenic in Drinking Water in China and Its Health Risk Based on Disability-adjusted Life Years	DOU Dian-cheng, QI Rong, XIAO Shu-min, et al. (131)
Spatiotemporal Occurrence of Organophosphate Esters in the Surface Water and Sediment of Taihu Lake and Relevant Risk Assessment	nt		
	ZHANG Cheng-nuo, ZHONG Qin, LUAN Bo-wen, et al. (140	1)
Exposure Level and Risk Impact Assessment of Pesticides and Veterinary Drugs in Aquaculture Environment	·····ZHANG Kai-wen, ZHANG Hai-yan, KONG Cong, et al. (151	.)
Variation in Phosphorus Concentration and Flux at Zhutuo Section in the Yangtze River and Source Apportionment	LOU Bao-feng, XIE Wei-min, HUANG Bo, et al. (159	/)
"Load-Unload" Effect of Manganese Oxides on Phosphorus in Surface Water of the Pearl River Estuary	LI Rui, LIANG Zuo-bing, WU Qi-rui, et al. ((173	,)
Factors Influencing the Variation in Phytoplankton Functional Groups in Fuchunjiang Reservoir	·······ZHANG Ping, WANG Wei, ZHU Meng-yuan, et al. (181	.)
Hydrochemical Characteristics and Formation Mechanism of Groundwater in the Western Region of Hepu Basin, Beihai City	CHEN Wen, WU Ya, ZHANG Hong-xin, et al. ((194	·)
Controlling Factors of Groundwater Salinization and Pollution in the Oasis Zone of the Cherchen River Basin of Xinjiang	LI Jun, OUYANG Hong-tao, ZHOU Jin-long (207)
Spatial-temporal Evolution of Ecosystem Health and Its Influencing Factors in Beijing-Tianjin-Hebei Region	LI Kui-ming, WANG Xiao-yan, YAO Luo-lan (218	;)
Spatial and Temporal Evolution and Impact Factors Analysis of Ecosystem Service Value in the Liaohe River Delta over the Past 30 Ye	ears WANG Geng, ZHANG Fu-rong (228	;) .)
Effects of Photovoltaic Power Station Construction on Terrestrial Environment; Retrospect and Prospect	TIAN Zheng-qing, ZHANG Yong, LIU Xiang, et al.	(239	!)
Spatiotemporal Evolution and Quantitative Attribution Analysis of Vegetation NDVI in Greater Khingan Mountains Forest-Steppe Ecol	tone	248	;)
Spatio-temporal Variation in Net Primary Productivity of Different Vegetation Types and Its Influencing Factors Exploration in Southw	est China	0.00	
	AU Yong, ZHENG Zhi-wei, MENG Yu-chi, et al.	202	;) - \
Impacts of Extreme Climate Events at Different Altitudinal Gradients on Vegetation NPP in Songhua River Basin	CUI Song, JIA Zhao-yang, GUU Liang, et al. ((213	:) ;)
Spatial and Temporal Evolution and Prediction of Carbon Storage in Kunning City Based on InvEST and CA-Markov Model	Paruke wusimanjiang, Al Dong, FANG 11-snu, et al.	200	$\frac{1}{2}$
Spanar-remporar Evolution and reduction of Carbon Storage in Juddan City Ecosystem based on FLOS-invEST model	THANG HE SUP THANGE HE	(300	
Soil Carbon Pool Allocation Dynamics During Soil Development in the Lower Langtze River Alluvial Plain	HU Dan-yang, ZHANG Huan, SU Bao-wei, et al.	(314	:) :)
Spatial Distribution Patterns of Soft Organic Carbon in Karst Porests of the Lijiang River Basin and its Driving Factors	SHEN Kai-nui, wei Sni-guang, Li Lin, et al. ((323 (325	:)
Effect of Land Use on the Stability of Soil Organic Carbon in a Karst Region	CHEN Jian-qi, JIA Ta-nan, HE Qiu-iang, et al. ((333 (242	
Spatial Distribution Characteristics of Soil Carbon and Nitrogen in Citrus Orchards on the Slope of Purple Soil Hilly Area	LI ZI-yang, CHEN Lu, ZHAO Peng, et al.	343	.)
Effects of Experimental Nitrogen Deposition and Litter Manipulation on Soil Organic Components and Enzyme Activity of Latosoi in 11	ropical Rubber Flantations	054	
		(354 (264	2) 1)
Analysis on Driving Factors, Reduction Potential, and Environmental Effect of Inorganic Fertilizer input in Chongqing	LIANG Iao, ZHAO Jing-kun, LI Hong-mei, et al.	(304 (276	:) :)
Research Progress on Distribution, Transportation, and Control of Pers and Polyhuoroankyi Substances in Chinese Sons	-d-l	(206	·) :)
Frediction of Spatial Distribution of Heavy Metals in Cultivated Son Dased on Multi-Source Auxiliary variables and Random Forest no Health Rick Assessment and Drivity Control Fosters Analysis of Heavy Metals in Agricultural Soils Record on Source-control uture	oder	206	·) ()
Contamination Characteristics and Source Annationment of Soil Heavy Metals in an Ahandoned Purite Mining Area of Tongling City.	China MA JIE, GE MIAO, WANG Sheng-lan, et al.	390	')
containmation characteristics and source Apportionment of son neavy metals in an Abandoned Tyrite mining Area of Fongring City,	unita	407	7)
Source Annointment and Assessment of Heavy Metal Pollution in Surface Dust in the Main District Rue Stone of Tianchui City		417	ń
Response of Cadmium in Soil-rice to Different Conditioners Based on Field Trials		429	,)
Regulation Effects of Humus Active Commonents on Soil Cadmium Availability and Critical Threshold for Rice Safety		(430	,)
Ilsing Rigchar and Iron-caleium Material to Remediate Paddy Soil Contaminated by Cadmium and Arsenie		450	ń
Research Progress on Characteristics of Human Microplastic Pollution and Health Risks	MA Min-dong ZHAO Yang-chen ZHU Long et al. (450	,) ,)
Fffeets of Polystyrene Microplastics Combined with Cadmium Contamination on Soil Physicochemical Properties and Physiological Fe	ology of Lactuca sating	(10)	
		470))
Transcriptome Analysis of Plant Growth-promoting Bacteria Alleviating Microplastic and Heavy Metal Combined Pollution Stress in St	orghum …LIU Yong-ai, ZHAO Si-yu, BEN Xue-min, et al. (480	,))
Effects of Microplastics on the Leaching of Nutrients and Cadmium from Soil	ZHAO Oun-fang, CHU Long-wei, DING Yuan-hong, et al. (489	<i>,</i>)
Effect of Microplastics and Phenanthrene on Soil Chemical Properties, Enzymatic Activities, and Microbial Communities	······································	496	j)
Prediction of Soil Bacterial Community Structure and Function in Mingin Desert-oasis Ecotone Artificial Haloxylon ammodendron For	restWANG An-lin, MA Rui, MA Yan-jun, et al. (508	()
Response of Soil Fungal Community to Biochar Application Under Different Irrigation Water Salinity	······································	520)
Effects of Organic Fertilizer of Kitchen Waste on Soil Microbial Activity and Function	LIU Mei-ling, WANG Yi-min, IIN Wen-hao, et al.	530))
Response Characteristics of Soil Fungal Community Structure to Long-term Continuous Cropping of Pepper	CHEN Fen. YU Gao, WANG Xie-feng, et al. (543	()
Effects of Foliar Application of Silicon Fertilizers on Phyllosphere Bacterial Community and Functional Genes of Paddy Irrigated with	Reclaimed Water	0.0	
	······LIANG Sheng-xian, LIU Chun-cheng, HU Chao, et al. (555	;)
Analysis of Bacterial Communities and Antibiotic Resistance Genes in the Acuaculture Area of Chaneli County	WANG Qiu-shui, CHENG Bo, LIU Yue, et al. (567	,)
High-throughput qPCR and Amplicon Sequencing as Complementary Methods for Profiling Antibiotic Resistance Genes in Urban Wet	land Parks		
		576	;)
Characteristics of Vertical Distribution and Environmental Factors of Antibiotics in Ouaternary Sedimentary Column in Urban Areas	LIU Ke. TONG Lei. GAN Cui. et al. (584)
Adsorption Performance and Mechanism of Oxytetracycline in Water by KOH Modified Biochar Derived from Corn Straw	LIU Zong-tang, SUN Yu-feng, FEI Zheng-hao, et al. (594)
Comparison of Pb ²⁺ Adsorption Properties of Biochars Modified Through CO, Atmosphere Pyrolysis and Nitric Acid	JIANG Hao, CHEN Rui-zhi, ZHU Zi-yang, et al. (606	;)