ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第6期

Vol.36 No.6

2015

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版

中国期刊方阵 双奖期刊 中华人民共和国新闻出版总署

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第36卷 第6期
2015年6月15日

目 次

南京北郊春季气溶胶吸湿性分析 …… 徐彬,张泽锋,李艳伟,秦鑫,缪青,沈艳(1911)
南京北郊秋冬季相对湿度及气溶胶理化特性对大气能见度的影响 …… 于兴娜,马佳,朱彬,王红磊,严殊祺,夏航(1919)
南京北郊冬季霾天 $PM_{2.5}$ 水溶性离子的污染特征与消光作用研究 …… 周瑶瑶,马嫣,郑军,崔芬萍,王荔(1926)
京津冀冬季大气混合层高度与大气污染的关系 …… 李梦,唐贵谦,黄俊,刘子锐,安俊琳,王跃思(1935)
长江三角洲地区基于喷涂工艺的溶剂源 VOCs 排放特征 …… 莫梓伟,牛贺,陆思华,邵敏,勾斌(1944)
贵阳酸雨中溶解态重金属质量浓度及形态分析 …… 朱兆洲,李军,王志如(1952)
北京市火葬场大气污染物排放现状及污染特征 …… 薛亦峰,闫静,田贺忠,熊程程,李敬东,吴晓清,王玮,朱家昕(1959)
北京市燃煤锅炉烟气中水溶性离子排放特征 …… 胡月琪,马召辉,冯亚君,王琛,陈圆圆,何明(1966)
燃煤电厂湿烟囱降雨成因分析 …… 欧阳丽华,庄烨,刘科伟,陈振宇,顾鹏(1975)
Mn-Ce/分子筛的脱汞特性研究 …… 谭增强,牛国平,陈晓文,安振(1983)
办公室内颗粒物载带溴系阻燃剂的人体呼吸暴露 …… 李岫雯,曾辉,倪宏刚(1989)
森林生物质燃烧烟尘中的有机碳和元素碳 …… 黄柯,刘刚,周丽敏,李久海,徐慧,吴丹,洪蕾,陈惠雨,杨伟宗(1998)
北京市常见落叶树种叶片滞纳空气颗粒物功能 …… 王兵,王晓燕,牛香,张维康,汪金松(2005)
气相中乙酸乙酯光解的光子效率:波长和催化剂的影响 …… 方雪慧,赵洁,舒莉,高永,叶招莲(2010)
长江口邻近海域赤潮水体浮游植物光吸收特性分析 …… 刘洋洋,沈芳,李秀珍(2019)
深圳近岸海域全氟化合物的污染特征 …… 刘宝林,张鸿,谢刘伟,刘国卿,王艳萍,王鑫璇,李静,董炜华(2028)
杭州西湖"香灰土"沉积物轻、重有机质组成特征及其环境意义 …… 李静,朱广伟,朱梦圆,龚志军,许海,杨桂军(2038)
小清河表层沉积物重污染区重金属赋存形态及风险评价 …… 黄莹,李永霞,高甫威,徐民民,孙博,王宁,杨健(2046)
调水型水库藻类对调水氮、磷浓度与水量的响应 …… 万由鹏,尹魁浩,彭盛华(2054)
三峡库区回水区营养盐和叶绿素 a 的时空变化及其相互关系 …… 张磊,蔚建军,付莉,周川,Douglas G. Haffner(2061)
藻华聚集的环境效应:对漂浮植物水葫芦光合作用的影响 …… 包先明,顾东祥,吴婷婷,石祖良,刘国锋,韩士群,周庆(2070)
巢湖沉积物有效磷的原位高分辨分析研究 …… 李超,王丹,杨金燕,王燕,丁士明(2077)
贵州施秉白云岩喀斯特区水化学和溶解无机碳稳定同位素特征 …… 肖时珍,蓝家程,袁道先,王云,杨龙,敖向红(2085)
长沙地区不同水体稳定同位素特征及其水循环指示意义 …… 李广,章新平,张立峰,王跃峰,邓晓军,杨柳,雷超桂(2094)
元阳梯田水源区土壤水氢氧同位素特征 …… 张小娟,宋维峰,吴锦奎,王卓娟(2102)
植草沟控制道路径流污染效果的现场实验研究 …… 黄俊杰,沈庆然,李田(2109)
Fe/Cu 催化还原降解饮用水中溴氯乙腈的性能研究 …… 丁春生,马海龙,傅洋平,赵世督,李东兵(2116)
三维花状结构 α-FeOOH 协同 H_2O_2 可见光催化降解双氯芬酸钠 …… 许俊鸽,李云琴,黄华山,苑宝玲,崔浩杰,付明来(2122)
UV/H_2O_2 降解羟苯甲酮反应动力学及影响因素 …… 冯欣欣,杜尔登,郭迎庆,李华杰,刘翔,周方(2129)
钯掺 TiO_2 光催化降解全氟辛酸 …… 刘晴,喻泽斌,张睿涵,李明洁,陈颖,王莉,匡瑜,张搏,朱有慧(2138)
低频无极灯降解偶氮染料酸性橙 7 …… 吴朋,吴军,高士祥,孙成,蒋正方(2147)
纳米 Fe_3O_4/ CeO_2-H_2O_2 非均相类 Fenton 体系对3,4-二氯三氟甲苯的降解 …… 孙正男,杨琦,纪冬丽,郑琳(2154)
流变相法制备包覆型 CMC-Fe^0 及降解水中 TCE 的研究 …… 樊文井,成岳,余淑贞,范小丰(2161)
Pd-Fe/石墨烯多功能催化阴极降解 4-氯酚机制研究 …… 祁文智,王凡,王辉,施钦,逄磊,卞兆勇(2168)
锰氧化物改性硅藻土对苯胺的去除动力学与机制 …… 肖少丹,刘露,姜理英,陈建孟(2175)
锆-十六烷基三甲基氯化铵改性活性炭对水中硝酸盐和磷酸盐的吸附特性 …… 郑雯婧,林建伟,詹艳慧,王虹(2185)
聚(丙烯酰胺-二乙烯基苯)对水溶液中刚果红的吸附 …… 张娈娈,廖运文,高和军,王忠志,帅超(2195)
大型再生水厂不同污水处理工艺的能耗比较与节能途径 …… 杨敏,李亚明,魏源送,吕鑑,郁达伟,刘吉宝,樊耀波(2203)
污泥水热液化水相产物中氮元素变化规律的研究 …… 孙衍卿,孙震,张景来(2210)
不同接种污泥 ABR 厌氧氨氧化的启动特征 …… 张海芹,王翻翻,李月寒,陈重军,沈耀良(2216)
基于微波-过氧化氢-碱预处理的污泥水解影响因素 …… 贾瑞来,魏源送,刘吉宝(2222)
蠡河底泥中反硝化复合菌群富集及菌群结构研究 …… 雍佳君,成小英(2232)
不同类型及不同浓度抗生素条件下活性污泥丝状菌种群多样性分析 …… 王润芳,王琴,张红,齐崚(2239)
石油降解菌的分离鉴定及 4 株芽胞杆菌种间效应 …… 王佳楠,石妍云,郑力燕,王喆,蔡章,刘杰(2245)
Shewanella oneidensis MR-1 对针铁矿的还原与汞的生物甲基化 …… 司友斌,孙林,王卉(2252)
根表铁氧化物胶膜对水稻吸收诺氟沙星的影响 …… 马微,鲍艳宇(2259)
不同耕作措施对旱作夏玉米田土壤呼吸及根呼吸的影响 …… 禄兴丽,廖允成(2266)
城市区域近地表灰尘及重金属沉降垂向季节变化 …… 李晓燕,张舒婷(2274)
中山市农业区域土壤-农产品中邻苯二甲酸酯(PAEs)污染特征 …… 李彬,吴山,梁金明,梁文立,陈桂贤,李拥军,杨国义(2283)
经口摄入土壤多溴联苯醚生物可给性变化及影响因素的体外消化模拟 …… 张云惠,刘伟健,程芳芳,熊冠男,杨笑寒,王歆,陶澍,邢宝山,刘文新(2292)
生物炭输入对土壤本体有机碳矿化的影响 …… 陈威,胡学玉,陆海楠(2300)
改良剂对广西环江强酸铅锌污染土壤的修复作用 …… 曾炜铨,宋波,袁立竹,黄宇妃,伏凤艳(2306)
蒙脱石-OR-SH 复合体材料对土壤镉的钝化及机制 …… 曾燕君,周志军,赵秋香(2314)
焦岗湖湿地土地利用格局演变及区域可持续性评价 …… 杨阳,蔡怡敏,白艳莹,陈卫平,杨秀超(2320)
《环境科学》征订启事(1965) 《环境科学》征稿简则(2115) 信息(1925, 2076, 2084, 2146)

贵州施秉白云岩喀斯特区水化学和溶解无机碳稳定同位素特征

肖时珍[1,2],蓝家程[2],袁道先[1*],王云[3],杨龙[2],敖向红[2]
(1. 西南大学地理科学学院,重庆 400715; 2. 贵州师范大学中国南方喀斯特研究院,贵阳 550001; 3. 贵州省施秉县申报世界自然遗产办公室,施秉 556200)

摘要: 对贵州施秉白云岩喀斯特世界自然遗产地 49 个水点进行采样,分析地表水和地下水水化学特征及控制因素,并探讨溶解无机碳(DIC)稳定同位素的分布特征和来源. 结果发现,研究区地表水和地下水 pH 值呈中性到碱性,溶解质较低,水中阳离子以 Ca^{2+}、Mg^{2+} 为主,阴离子以 HCO_3^- 为主,水化学类型为重碳酸-钙镁型(HCO_3-Ca·Mg). 北部上游页岩分布区外源水水中 Cl^-、NO_3^-、SO_4^{2-} 的比重相对白云岩区喀斯特水水点的高,Si 的含量也明显高于白云岩地区喀斯特水; 外源水的 SIc 和 SId 值为负,而流经白云岩区后均大于 0. 水化学数据表明研究区水化学受降水和人为活动影响很小,Gibbs 图显示水中离子组成主要受岩性的控制. 研究区喀斯特地表水中$\delta^{13}C_{DIC}$值变化范围为 -8.27‰ ~ -11.55‰,平均为 -9.45‰,地下水的$\delta^{13}C_{DIC}$值范围为 -10.57‰ ~ -15.59‰,平均为 -12.04‰,地表水$\delta^{13}C_{DIC}$值比地下水偏重. DIC 的$\delta^{13}C_{DIC}$值在杉木河支流上整体表现为河流上游相对于下游偏轻,而杉木河干流上河水 DIC 的$\delta^{13}C_{DIC}$值的变化则比较复杂. 根据同位素质量平衡,利用 DIC 的$\delta^{13}C_{DIC}$实测值,计算了喀斯特区地下水 DIC 来自土壤 CO_2 和白云岩矿物溶解的比例,计算结果为 51.2% 来自于土壤 CO_2,矿物本身的贡献约为 48.8%.

关键词:白云岩喀斯特; 水化学; 溶解无机碳稳定同位素; 特征; 贵州施秉
中图分类号: X142 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2015)06-2085-09 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.2015.06.023

Hydrochemistry and Dissolved Inorganic Carbon Stable Isotope of Shibing Dolomite Karst Area in Guizhou Province

XIAO Shi-zhen[1,2], LAN Jia-cheng[2], YUAN Dao-xian[1*], WANG Yun[3], YANG Long[2], AO Xiang-hong[2]
(1. School of Geographical Sciences, Southwest University, Chongqing 400715, China; 2. Institute of South China Karst, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China; 3. Office of World Heritage Nomination and Management of Shibing, Shibing 556200, China)

Abstract: Totally 49 water samples were collected in Shibing Dolomite Karst World Natural Heritage Site in Guizhou Province to analyze the characteristics and controlling factors of both the surface and underground waters, as well as the features and their origins of the dissolved inorganic carbon isotope. It was found that the pH of the study area was neutral to alkaline with low concentrations of total dissolved solids. The cations were dominated by Ca^{2+}, Mg^{2+} and anions by HCO_3^-, featured by HCO_3-Ca·Mg type water. The ratios of Cl^-, NO_3^- and SO_4^{2-} in the allogenic water from the shale area in the northern catchment were higher than those in autogenic water from the dolomite karst area, so did the concentration of Si. The SIc and SId of the allogenic waters in the shale area were negative. After the waters entered into and flew by the dolomite karst area, both the SIc and SId increased to over 0. It could be told by the water chemistry that the hydrochemistry was little impacted by the rainfall and human activities. The Gibbs plot revealed that the chemical composition of the waters was mainly controlled by rock weathering. The $\delta^{13}C_{DIC}$ of the surface waters ranged from -8.27‰ to -11.55‰, averaging -9.45‰, while that of the underground waters ranged from -10.57‰ to -15.59‰, averaging -12.04‰, which was lighter than that of surface water. For the distribution features, it was found the $\delta^{13}C_{DIC}$ of the upper reaches of branches of Shangmuhe River was lighter than that of the lower reach, while that of the main river Shangmuhe River was relatively complex. Based on the mass balance of stable isotopes and the $\delta^{13}C_{DIC}$, the ratio of the origin of DIC of the ground water was calculated. It was found that 51.2% was from soil CO_2 and 48.8% was from the rock itself.

Key words: dolomite karst; hydrochemistry; dissolved inorganic carbon stable isotope; characteristics; Shibing, Guizhou

收稿日期: 2014-11-17; **修订日期**: 2014-12-19
基金项目: 国家自然科学基金项目(41201565); 中国南方喀斯特(施秉)世界自然遗产申报与保护科技支撑项目; 西南岩溶区重要地层剖面与填图方法示范调查总结项目(121201140700001); 贵州省科技计划课题项目(黔科合 SY 字(2012)3160 号, 黔合 SY 字(2012)161, 黔科合 SY 字[2012]3157 号); 贵州省科学技术基金项目(黔科合 J 字[2009]2036 号)
作者简介: 肖时珍(1981 ~),女,博士研究生,副教授,主要研究方向为喀斯特地貌、环境与世界自然遗产, E-mail:xiaoshizhen@gznu.edu.cn
* 通讯联系人,E-mail:dxyuan@karst.edu.cn

水是塑造喀斯特地貌的重要外营力,通过河流水化学和地球化学特征的研究,可以获得对应流域盆地的化学风化、气候、上地壳的平均化学和同位素组成以及化学元素在大陆-河流-海洋系统中的外生循环过程[1]. 有关地表河流水化学类型、组成、时空变化特征及离子来源已开展得较为深入[2~6]. 早在20世纪70年代国外已有学者对喀斯特地区的石灰岩和石膏分布的流域水化学特征进行了研究[7~9]. 在国内,喀斯特流域地表水和地下水地球化学也有较为系统的研究,在地表河流域主要研究了流域水化学和同位素的特征及来源[10, 11]; 也有从区域尺度去探讨地表水和地下水的区域水化学差异及形成的原因[12, 13]; 从土地利用及人类活动对喀斯特地下水水化学、水质和溶解无机碳稳定同位素影响的角度进行了较为广泛深入地研究[14~19]. Cowell 等[20]对温带气候条件下的白云岩喀斯特地区水化学进行了研究,指出该区的水化学类型为重碳酸-钙镁型、地表水的 SIc 和 SId 均大于0,为较成熟的地貌类型. 但关于热带-亚热带气候条件下的白云岩喀斯特水化学的研究略显不足,张之淦[21]对中国广西罗城的白云岩进行了研究,指出该区的水化学类型为重碳酸-钙镁型,且白云岩溶解时,整体上方解石优先淋滤.

贵州施秉喀斯特作为全球热带-亚热带发育在白云岩上的亚热带喀斯特最为典型的地区已经成功列入世界遗产名录[22],成为"中国南方喀斯特"世界自然遗产大家族中必不可少的一员. 施秉喀斯特研究区代表了热带-亚热带典型的白云岩喀斯特地貌演化的特征,是白云岩喀斯特地貌形态及地貌演化的模式地,是研究白云岩喀斯特的良好场所,符合世界遗产价值评判标准[22~26]. 关于施秉白云岩喀斯特地貌发育、演化、形成机制等的研究显得尤为重要,为更好地展示并科学地保护其卓越的世界遗产价值,同时也能为热带-亚热带白云岩喀斯特发育研究提供参照. 然而,关于施秉白云岩喀斯特的研究比较缺乏,探讨施秉地下水和地表水在不同岩性控制下水化学和同位素特征及离子主要来源,有助于了解施秉喀斯特地貌的发育、演化和形成原因. 本研究通过对贵州施秉白云岩喀斯特流域各支流地表水和泉水取样分析,探讨该流域水化学和溶解无机碳稳定同位素特征,并从人为活动、大气降水、岩石矿物溶解等方面研究控制流域水化学的因素,以期为揭示亚热带白云岩喀斯特地貌过程提供科学依据.

1 研究区概况

研究区施秉喀斯特世界自然遗产地(图1)位于贵州省东部施秉县,地处中国云贵高原东部边缘向湘西低山丘陵过渡的山原斜坡地带,即中国阶梯地势第二级与第三级的过渡地区. 遗产地面积 102.8 km^2,缓冲区面积 180.15 km^2,总面积 282.95 km^2. 地势北高南低,大部分地区海拔 600~1 250 m,平均海拔 912 m. 喀斯特强烈发育,地形破碎,成为一个河流深切的中亚热带喀斯特峡谷区.

研究区位于中亚热带季风湿润气候区,具有春暖夏凉、四季如春、降水丰沛的中亚热带山地湿润气候特点. 年均温 16℃,年均降水1 220 mm. 研究区属长江流域沅江水系舞阳河中游杉木河水系,地表水发育,舞阳河及其支流杉木河构成区域侵蚀-溶蚀基准面,是控制喀斯特地貌发育的水动力基础. 受施秉断裂和翁哨断裂及第四季以来间歇性隆升、河流溯源侵蚀的影响,形成多级河流裂点,跌水随处可见. 研究区绝大部分为碳酸盐岩地层分布,厚度达900 m. 喀斯特发育的地层主要是寒武系炉山组、高台组灰色、质纯、致密的薄层细粒白云岩偶夹厚层块状鲕状白云岩,还有少部分清虚洞组的白云岩和石灰岩. 岩石整体破碎. 北部出露部分明心寺-金顶山组的非碳酸盐岩,以页岩为主.

研究区土壤主要为石灰土. 湿热的气候条件,多样的喀斯特生境和封闭呈岛状的环境,保存和发育了大面积的原生森林植被和多样化的生态系统,山体中下部形成原始的中亚热带常绿阔叶林生态系统,在山脊和山体顶部形成山地常绿硬叶林和针叶林,属隐域性喀斯特森林植被顶级群落类型,森林覆盖率 93.95%. 森林生态系统包括以马尾松(*Pinusmassoniana*)为主的针叶林,以壳斗科、樟科和木兰科植物为主的阔叶林,以马尾松(*Pinusmassoniana*)、锐齿槲栎(*Quercusaliena*)等组成的针阔混交林,以及慈竹(*Bambusaemeiensis*)、河滩冬青(*Ilexmetabaptista*)等为主的灌丛及灌草丛.

2 材料与方法

2.1 样品的采集

2014年5月对研究区泉点、地表水和雨水进行采样,从杉木河上游至下游共采水样 49 个,其中泉点 11 个,地表水 38 个,泉点中外源泉水 1 个,河水中外源河水 2 个(图1),同时取到当天雨水水样一个. 利用 GPS 定位采样点的位置和海拔. 在采样现

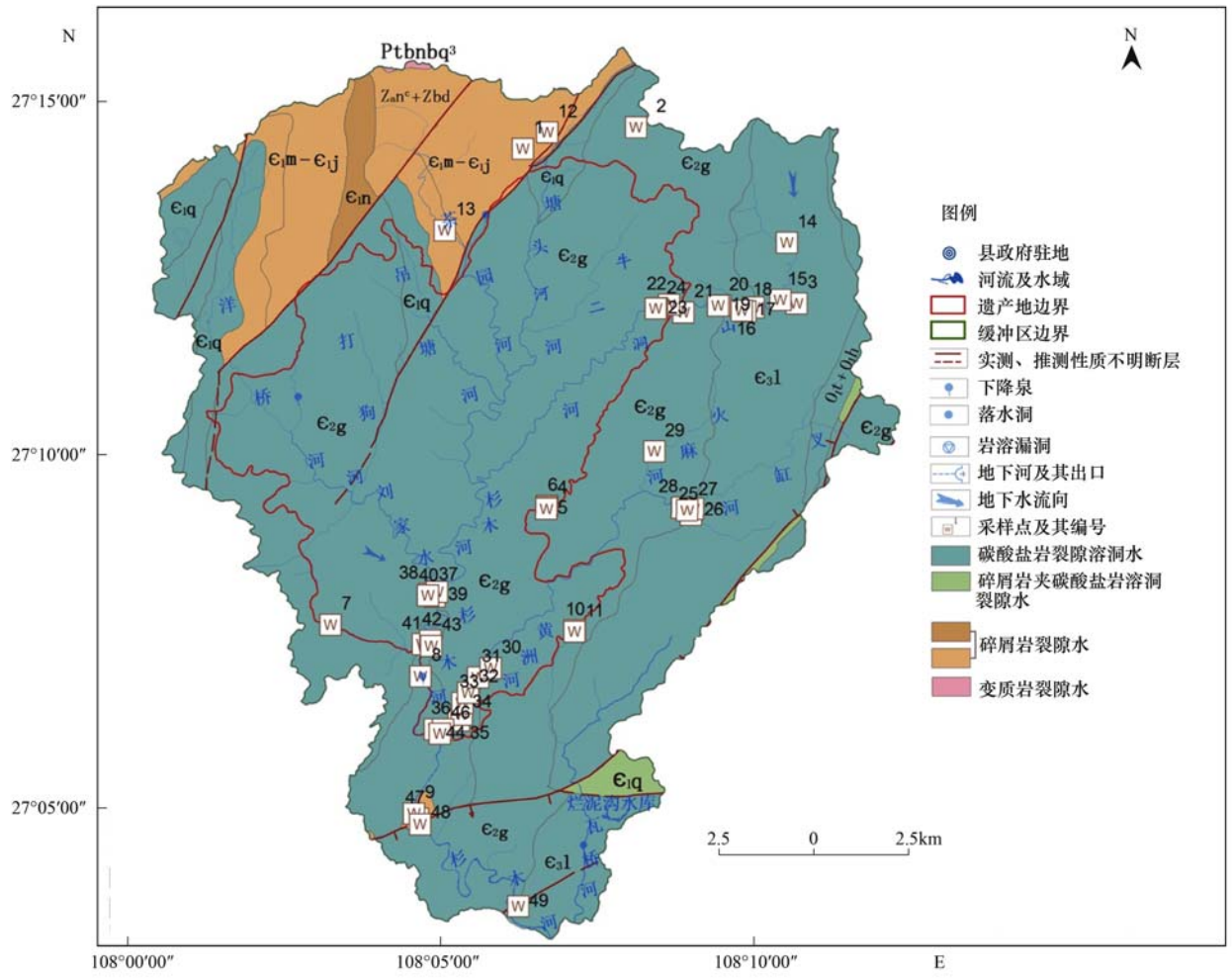


图 1　研究区水文地质略图及采样点分布

Fig. 1　Hydrogeological map with water sampling sites of the study area

场,使用美国 HCAH 公司生产的 HQ340d 多参数水质分析仪测定水中 pH 值、水温(T)、电导率(EC)和溶解氧(DO),其测量精度分别为 0.01、0.1℃、1 μS·cm^{-1}和0.01 mg·L^{-1};用德国 Merck 公司产的碱度计和硬度计分别测量水中的 HCO_3^- 和 Ca^{2+},其精度分别为0.1 mmol·L^{-1}和2 mg·L^{-1}. 用事先清洗过的 50 mL 高密度聚乙烯塑料瓶采集阳离子水样,100 mL 高密度聚乙烯塑料瓶采集阴离子水样,其中,阳离子加入 1∶1 HNO_3 酸化至 pH <2. 使用去离子水清洗过的 10 mL 带盖离心管采集溶解无机碳(DIC)同位素样,排除空气后加 2 滴 $HgCl_2$ 溶液以避免微生物活动的影响,盖紧,用胶布密封. 以上样品皆密封保存于保温箱低温保存,之后带回实验室进行分析测定.

2.2　实验方法

NO_3^-、SO_4^{2-}、PO_4^{3-} 等阴离子的测试使用紫外分光光度计分析;Cl^- 用 $AgNO_3$ 滴定法测定. 阳离子水样采用美国 Perkin-Elmer 公司的 Optima 2100DV 全谱直读型 ICP-OES 测定,检测精度 0.001 mg·L^{-1}(相对标准偏差 <2%).

$\delta^{13}C_{DIC}$的测试仪器为 Delta V Plus 气体稳定同位素质谱仪,绝对误差 <0.2‰. 通过连接 Delta V Plus 气体质谱仪的 Gas Bench Ⅱ在线装置进行样品前处理,处理生成的 CO_2 气体由 He 气载入质谱仪进行测定,测定结果用国际标准 V-PDB 校准,精度 <0.15‰.

方解石饱和指数(SIc)、白云石饱和指数(SId)和二氧化碳分压(pCO_2)的计算由 WATSPEC 软件完成.

以上测试均在西南大学水化学分析实验室和地球化学同位素实验室完成.

3　水化学特征及影响因素

3.1　物理化学参数

研究区地表水现场测定温度介于 14.6 ~ 19.6℃,

均值为 17.3℃(表 1). 泉水水温介于 13.5 ~ 16.9℃,均值为 15.0℃. 受大气温度影响,地表水水温高于地下水,且变化幅度较大. 研究区水中 pH 值介于 7.37 ~ 8.87,地表水大于地下水,大部分属于中性偏碱环境; 外源水的 pH 值相对喀斯特地区水中的 pH 值偏小,主要是受岩性的控制,水中重碳酸根离子的含量存在差异(见下文). 电导率(EC)反映了水体中的离子强度,介于 44 ~ 601 μS·cm^{-1},地下水电导率高于地表水; 喀斯特地区电导率高于外源水地区,主要是喀斯特地区岩石为可溶岩,水岩作用导致水中溶解更多的离子. 溶解氧(DO)含量反映水体的自净能力,整体表现为地表水 DO 高于地下水.

表 1 贵州施秉白云岩喀斯特区地表水、地下水和雨水的物理化学参数

Table 1 Basic physical and chemical indexes of the surface, underground and rain waters in Shibing Dolomite Karst Area

采样点		水温/℃	pH	溶解氧(DO)/mg·L^{-1}	EC/μS·cm^{-1}
地表水	外源水(n=2)	16.2	7.71	8.88	66
	喀斯特区地表水(n=36)	17.3	8.61	9.25	385
泉水	外源泉水(n=1)	14.7	7.46	8.75	45
	喀斯特区泉水(n=10)	15.0	7.71	8.26	494
雨水(n=1)		—	5.03	8.31	22

3.2 水化学类型与特征

从派帕三线图(图 2)可知,研究区喀斯特区地表水和地下水水化学组成以 HCO_3^- 为主要阴离子,以 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 为主要阳离子,分别占阴阳离子的比例均在 80% 以上,水化学类型为重碳酸-钙镁型(HCO_3-Ca·Mg). 外源水地表水和地下水的离子含量均很低(表 2),以 HCO_3^- 为主要的阴离子,以 Ca^{2+} 为主要的阳离子,水化学类型为重碳酸-钙型(HCO_3-Ca),但是 NO_3^-、Cl^- 和 SO_4^{2-} 的比重明显提高.

方解石饱和指数和白云石饱和指数是反映水体溶蚀能力的重要指标. 由表 2 可以看出,所检测的水样中,外源地表水、外源泉水方解石饱和指数和白云石饱和指数均为负值,具有较强的溶蚀能力,上游外源水的输入对施秉白云岩喀斯特地貌的溶蚀起到重要作用. 而其余水体包括地表水和地下水,方解石饱和指数和白云石饱和指数均大于 0,处于过饱和状态,这也是在施秉喀斯特区地表河床上沉积了大量钙华的主要原因. 与 Cowell 等[20]研究的加拿大安大略布鲁斯半岛白云岩喀斯特水体研究结果一致.

外源水和喀斯特地区的水 TDS 差别非常大,外源地表水 TDS 仅为 38 mg·L^{-1},而喀斯特地区地表水和泉水的 TDS 分别为 222.8 mg·L^{-1} 和 289.9 mg·L^{-1}. 由此可知,非喀斯特地区的外源水在进入白云岩区域之后,对白云岩进行强烈溶蚀,导致输出端水的 TDS 得到极大提高. 就喀斯特地区泉水的 TDS 值明显高于地表水,这可能是由于大气降水在地下停留的时间比在地表停留的时间长,水岩作用进行得更为充分.

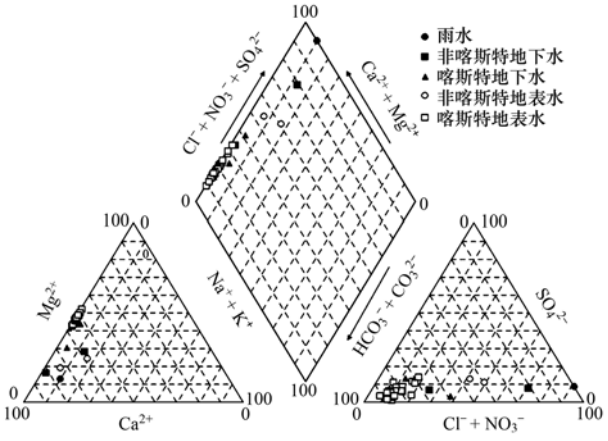


图 2 施秉白云岩喀斯特区地表水、地下水和雨水水化学 Piper 图

Fig. 2 Chemistry Piper Diagram of the surface, underground and rain waters in Shibing Dolomite Karst Area

表 2 施秉白云岩喀斯特区地表水、地下水和雨水主要化学组成平均值/mg·L^{-1}

Table 2 Group means of the surface and subsurface water chemistry in Shibing Dolomite Karst Area/mg·L^{-1}

采样点		Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	HCO_3^-	NO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	TDS	SIc	SId	$\delta^{13}C_{DIC}$/‰
地表水	外源水(n=2)	9.2	1.7	1.2	0.6	21.3	5.6	4.5	4.19	38.0	-1.51	-3.53	-8.74
	喀斯特区(n=36)	46.7	25.1	0.5	0.9	237.7	11.3	7.64	11.63	222.8	0.99	1.94	-9.45
泉水	外源水(n=1)	5.2	1.5	1.1	0.5	6.1	4.9	7.04	1.66	25.5	-2.5	-5.35	-12.53
	喀斯特区(n=10)	62.5	30.9	0.9	1.2	306.2	18.1	8.7	13.9	289.9	0.36	0.59	-12.04
雨水	(n=1)	0.8	0.08	0.1	0.2	0.0	1.2	1.04	0.65	4.0	-6.61	-13.94	-13.77

3.3　水化学的影响因素分析

3.3.1　人类活动的影响

由表 2 可知，研究区内水中的 K^+、Na^+、NO_3^-、Cl^- 和 SO_4^{2-} 浓度均比较低. 由于研究区为世界遗产地，并没有工业活动等严重的人为活动污染，但由于流域内分布有一些农田，因此受到农业活动的影响，但主要表现在个别的泉点，其中 2 号采样点的 NO_3^- 最高，达 62.4 mg·L^{-1}，其余均低于 20 mg·L^{-1}，且大部分在 10 mg·L^{-1}左右. 因此，人为活动对区域水化学的影响非常小.

3.3.2　大气降水的影响

Gibbs 的半对数坐标图解可以对河水水化学的主要来源进行分析[27]. Gibbs 图的纵坐标以对数表示 TDS，横坐标以算术值表示质量浓度比，代表阳离子 $Na^+/(Na^+ + Ca^{2+})$ 或阴离子 $Cl^-/(Cl^- + HCO_3^-)$ 的比值. 全球所有地表水的离子组分值几乎全部落在图中的虚框. Gibbs 图可以较直观地反映出河水主要组分趋于“降水控制类型”、“岩石风化类型”或“蒸发-浓缩类型”，是定性地判断区域岩石、大气降水及蒸发-浓缩作用等对河流水化学影响的一种重要手段. 将施秉白云岩喀斯特流域地表水和地下水的离子含量均值分别绘制于 Gibbs 图中(图 3)，可以看出，研究区各采样点样品的离子含量投点全部都落于 $Na^+/(Na^+ + Ca^{2+})$ 或 $Cl^-/(Cl^- + HCO_3^-)$ 的比值小于 0.5 的范围内，且都分布在图的中部左侧，反映出施秉白云岩喀斯特流域为“岩石风化类型”，说明其离子成分主要来源于岩石的风化过程，岩石的风化作用对该区水化学离子组成的影响显著.

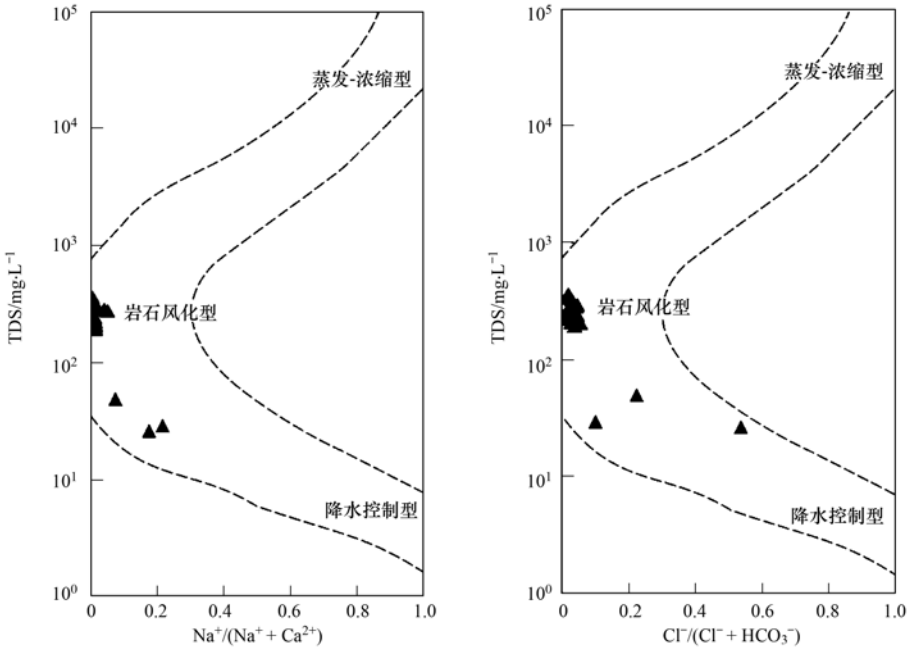


图 3　施秉白云岩喀斯特区地表水、地下水的 Gibbs 图

Fig. 3　Gibbs graphs of surface and underground waters in Shibing Dolomite Karst Area

3.3.3　岩性的影响

地层岩性决定了地下水的化学成分，是水化学形成的物质基础. 由图 2 可知受岩性影响喀斯特地表水和地下水均为 HCO_3-Ca·Mg 型，而外源水为 HCO_3-Ca 型. 前者主要是受白云岩的控制，而后者主要受页岩的控制.

将流经流域北部明心寺-金顶山组页岩地区的地表水(塘头河和茶园河，采样点 12 和 13)及出露的泉水(核桃坪，采样点 1)水化学与该类水进入白云岩喀斯特区之后地表水(两岔河东，采样点 39)水化学进行对比发现(表 3)，其主要离子组成、饱和指数都存在显著差异. 流经页岩地区的水的 TDS 明显小于其流经白云岩之后的水的 TDS. 流经页岩地区的水中阳离子以 Ca^{2+}、Si 为主，Mg^{2+} 含量很低，阴离子以 NO_3^- 和 Cl^- 为主，HCO_3^- 含量很低；而在其流经白云岩地区后，阳离子中 Ca^{2+}、Mg^{2+} 的比例明显提高，尤其 Mg^{2+} 提高明显，而 Si 有所降低，阴离子中 NO_3^- 和 Cl^- 虽都有所增加，但 HCO_3^- 增加显著，且占据了该水体阴离子的主要部分. 就 SIc 和 SId 来看，流经页岩地区的水体 SIc 和 SId 均为负值，具有较强的溶蚀能力，而在其流经白云岩地区后，SIc 和 SId 值均大于 0，变成过饱和状态. 因此，

施秉白云岩喀斯特区水体的化学组成受到岩石性质的强烈控制,不同岩石类型导致河水化学的不同组成,这也会影响到该地区白云岩喀斯特地貌的发育. 因此,研究区地表水和地下水水化学受大气降水和人为活动的影响很小,区域水化学主要受控于岩性的影响.

表 3 施秉白云岩喀斯特区不同岩性下水化学组成/mg·L^{-1}

Table 3 Water chemical compositions under different lithology in Shibing Dolomite Karst Area/mg·L^{-1}

采样点及编号	岩性	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^{+}	K^{+}	Si	HCO_3^-	NO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	TDS	Ca/Mg	SIc	SId
核桃坪(1)	页岩	5.24	1.52	1.16	0.51	3.24	6.1	4.85	7.04	1.66	25.50	2.04	-2.50	-5.35
塘头河(2)	页岩	5.17	1.29	1.38	0.62	3.09	18.3	5.22	2.04	2.90	28.24	2.40	-1.90	-4.20
茶园河(3)	页岩	13.15	2.07	1.13	0.60	3.12	24.4	5.93	7.04	5.49	47.74	3.81	-1.12	-2.85
两岔河东(39)	白云岩	39.98	20.25	0.62	0.76	2.36	183.0	10.72	10.56	21.62	196.4	1.18	0.88	1.68

4 溶解无机碳稳定同位素特征及其来源

4.1 溶解无机碳稳定同位素的分布特征

地下水中的溶解无机碳(DIC)包括 H_2CO_3、HCO_3^- 和 CO_3^{2-},DIC 的存在形态取决于水中 pH 值范围. 研究区属于碳酸盐岩地区,地下水中 pH 值分布范围在 7.37~8.87 之间,因此,水中溶解无机碳以 HCO_3^- 为主,一般来说,可以以水中 HCO_3^- 浓度来表征[28~30].

对所采水样进行分析测定,得出研究区 DIC 的 $\delta^{13}C_{DIC}$ 值(表 2),34 个喀斯特地区河水样品(在作样过程中损失 2 件样品)范围为 -8.27‰ ~ -11.55‰,平均为 -9.45‰,2 个非喀斯特地区河水样品范围为 -6.03‰ ~ -11.47‰,平均为 -8.74‰; 10 个喀斯特地区泉水样品范围为 -10.57‰ ~ -15.59‰,平均为 -12.04‰,1 个非喀斯特地区泉样品为 -12.53‰. 由图 4 可知,研究区地表水 $\delta^{13}C_{DIC}$ 值比地下水偏重,地下水的 $\delta^{13}C_{DIC}$ 值相对地表河水偏轻,这与 Li 等[31]的研究结果一致,并将其解释为地下水可能更多的来自于基质孔隙中的老水和具有高含量的土壤 CO_2 的土壤水,进而降低了地下水中的 $\delta^{13}C_{DIC}$ 值. Lee 等[32]研究表明,表层岩溶水的 $\delta^{13}C_{DIC}$ 值低于基流 $\delta^{13}C_{DIC}$ 值,在岩溶发育的地区,表层岩溶带对岩溶水碳具有重要的作用,原因是地表和深部流进行活跃的交换.

为了进一步寻求研究区地下水的 $\delta^{13}C_{DIC}$ 值相对地表河水偏轻的原因,选择了研究区 7 号采样点罗家田泉为例,探讨地下水出露地表后 $\delta^{13}C_{DIC}$ 值的变化规律. 图 5 和图 6 为罗家田泉水出露地表部分并最终汇入杉木河,41 号采样点为汇入杉木河之前采样点(蒋家田支流). 从中可知,岩溶泉系统与地表系统水文过程不同,大气降水至泉水出露过程要经过土壤层,土壤层的作用使得 $\delta^{13}C_{DIC}$ 值变轻,而水-岩作用则升高 $\delta^{13}C_{DIC}$ 值,因此泉水的 $\delta^{13}C_{DIC}$ 值是土壤层和水-岩过程综合作用的结果. 泉水出露地表后,成为地表溪流,当其流到高差 249 m 的 41 号采样点后,水中 Ca^{2+}、Mg^{2+} 和 HCO_3^- 浓度和电导率均降低,pH 值升高,$\delta^{13}C_{DIC}$ 值变重,较好地解释了研究区地下水的 $\delta^{13}C_{DIC}$ 值相对地表河水偏轻的另外一个原因,即表层喀斯特地下水出露为地表溪水后,脱气作用的普遍存在[33].

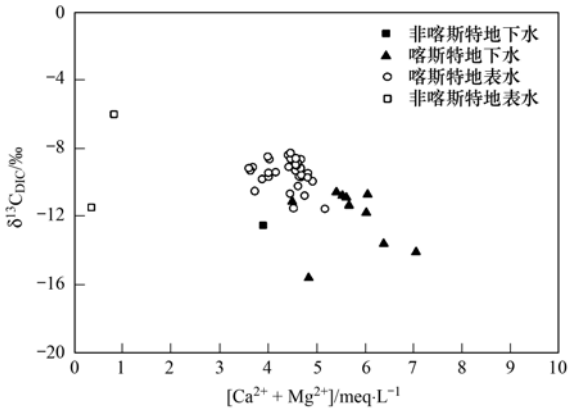


图 4 施秉白云岩喀斯特区地表水、地下水[$Ca^{2+}+Mg^{2+}$]与 $\delta^{13}C_{DIC}$ 的关系

Fig. 4 Relationship between [$Ca^{2+}+Mg^{2+}$] and $\delta^{13}C_{DIC}$ of surface and underground water in Shibing Dolomite Karst Area

杉木河支流的山洞河和黄州河,DIC 的 $\delta^{13}C_{DIC}$ 值整体上表现为河流上游相对于下游偏轻. 其中山洞河(采样点 14~24 号,见图 1)从上游 14 号点的 -10.66‰到中段(15~20 号)的 -9.79‰,再变为下游(21~24 号)的 -8.59‰. 同样,在黄州河段也出现类似的情况,河水 DIC 的 $\delta^{13}C_{DIC}$ 值由黄州河上游的 -9.45‰(27 号点,27 号为 25 号和 26 号点汇合点)和火麻河的 -11.55‰(29 号点)上升到下游的 -9.04‰(30~36 号的平均值). Li 等[31]也发现河水源头的 $\delta^{13}C_{DIC}$ 值低于出口的 $\delta^{13}C_{DIC}$ 值. 这主要是因为河流由上游至下游过程中出现脱气作用,导致越往下游 $\delta^{13}C_{DIC}$ 值越重. 野外采样发现,沿途有不

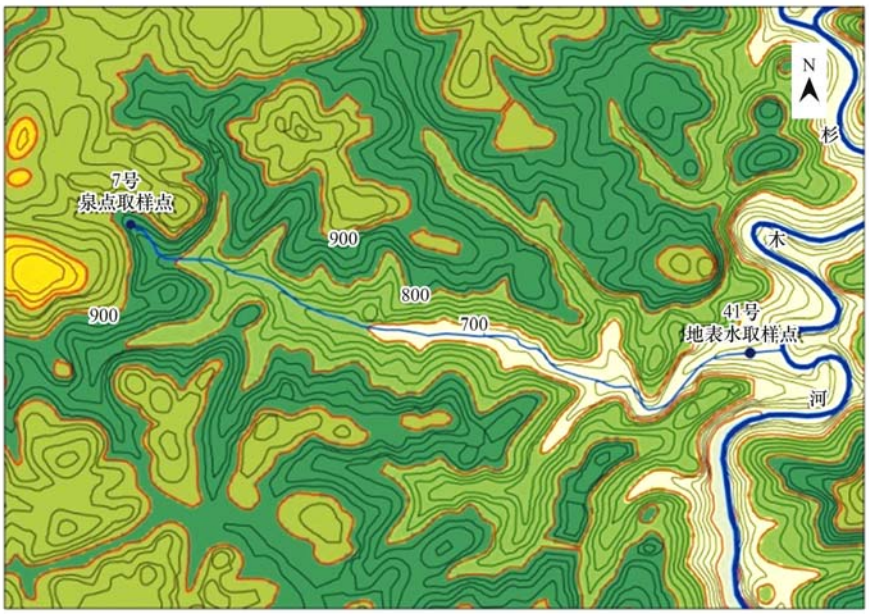
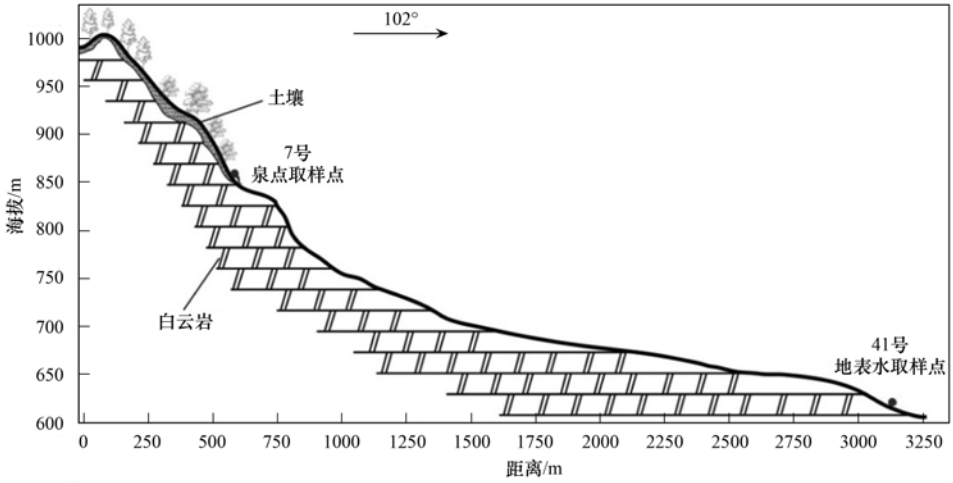


图 5　施秉白云岩喀斯特区 7～41 号采样点分布示意

Fig. 5　Distribution of No. 7 to 41 sampling sites in Shibing Dolomite Karst Area



取样点及编号	海拔 /m	水温 /°C	pH	EC /μS·cm^{-1}	Ca^{2+} /mg·L^{-1}	Mg^{2+} /mg·L^{-1}	HCO_3^- /mg·L^{-1}	$\delta^{13}C_{DIC}$ /‰
罗家田泉(7)	868	15.6	7.61	511	64.3	33.7	341.6	−11.77
蒋家田支流(41)	619	15.7	8.57	414	46.1	30.1	262.3	−9.71

图 6　施秉白云岩喀斯特区 7～41 号采样点纵剖面示意

Fig. 6　Sketch map of the longitudinal profile from No. 7 to 41 sampling sites in Shibing Dolomite Karst Area

少瀑布，并且出现许多钙华，表明脱气作用普遍存在. 而在杉木河干流上河水 DIC 的$\delta^{13}C_{DIC}$值的分布则比较复杂，并没有呈现出上游小于下游的规律，原因是杉木河沿程受到不同支流及其他来源水的影响.

4.2　溶解无机碳的来源

河水中的 DIC 主要有 3 种来源：大气 CO_2、有机质分解产生的 CO_2（生物成因）和碳酸盐岩的溶解[30～32]. 研究区大气降水中 pH 值为 5.03，雨水中并未检测到 HCO_3^-，因此可以忽略大气降水输入的影响. 研究区水中 CO_2 分压（喀斯特区地表水和地下水平均值分别为 45 Pa 和 598 Pa）和土壤 CO_2 均高于大气 CO_2 分压，因此，可以忽略大气 CO_2 和大气降水输入的 HCO_3^-[31,34]. 可以认为研究区地下水中 DIC 来源为有机质氧化分解和碳酸盐岩. 而研究区主要以白云岩为主，因此河水中的 DIC 来源主要

来自于白云岩的风化,方程式如下:

$$Ca_xMg_{1-x}CO_3 + H_2O + CO_2 = xCa^{2+} + (1-x)Mg^{2+} + 2HCO_3^-$$

由此可知,河水中的 DIC 一半来自白云岩矿物的溶解,一半来自土壤 CO_2. 土壤层中 CO_2 起源于植物的呼吸作用,研究区的植被为 C_3 植物,对于 C_3 植物模式,其$\delta^{13}C$处于 -24‰ ~ -30‰,平均值约为 -27‰,CO_2 在土壤层中的扩散会产生 4‰左右的扩散分馏[19,35],所以土壤 CO_2 的$\delta^{13}C$值约 -23‰. 研究区沉积的碳酸盐岩为海相沉积,岩石的$\delta^{13}C$值继承了水体 DIC 的$\delta^{13}C$值,一般来说该值为 0‰,实测研究区白云岩的$\delta^{13}C$值为 -0.54‰. 基于上述分析,根据同位素质量平衡原理,水中溶解无机碳的同位素组成变化可用以下公式表示[36]:

$$\delta^{13}C_{DIC} = \left[\sum_0^i (mC_i)(\delta^{13}C_i)\right] \Big/ \left[\sum_0^i (mC_i)\right]$$

式中,$\delta^{13}C_{DIC}$为实际测定值,mC_i 为某种来源的 DIC 含量,$\delta^{13}C_i$为某一端元同位素值. 根据此式对研究区地下水的碳同位素分别进行计算,分析其主要的 DIC 源所占比例. 经计算发现,研究区由于不同地方所处的地理环境有所差异,导致不同来源比例存在差异. 地下水中 DIC 来自于土壤 CO_2 的范围为 44.7% ~67.0%,平均值为 51.2%,来自于矿物本身的比例约为 33.0% ~55.3%,平均值为 48.8%. 由于地表水存在脱气效应,需要考虑脱气带来的影响,认为此公式用来计算地表河水不够合理,在此没法进行地表水溶解无机碳来源的估算.

5 结论

(1)研究区地表水和地下水 pH 值呈中性到碱性,溶解质较低,白云岩分布区水中以 Ca^{2+}、Mg^{2+} 和 HCO_3^- 为主,水化学类型为重碳酸-钙镁型(HCO_3-Ca·Mg). 流域上游页岩分布区外源水水中的 Cl^-、NO_3^-、SO_4^{2-} 的比重相对白云岩区的内源水水点高,Si 的含量也明显高于白云岩地区;流经页岩区的外源水水中 SIc 和 SId 值为负,而流经白云岩区后均大于 0.

(2)研究区地表水和地下水水化学受大气降水和人为活动的影响很小,区域水化学主要受控于岩性的影响,按贡献大小排序为白云岩为主的碳酸盐岩风化、硅酸盐类矿物的风化、KNO_3 等蒸发盐类的风化.

(3)研究区水中的 DIC 主要为 HCO_3^-. 喀斯特地区河水$\delta^{13}C_{DIC}$值平均为 -9.45‰,地下水$\delta^{13}C_{DIC}$值平均为 -12.04‰,地表水$\delta^{13}C_{DIC}$值比地下水偏重. 杉木河支流的山洞河和黄州河,DIC 的$\delta^{13}C_{DIC}$值整体上表现为河流上游相对于下游偏轻,而杉木河干流上河水 DIC 的$\delta^{13}C_{DIC}$值的分布则比较复杂,主要是与沿程受到不同来源水的影响较多有关.

(4)研究区地下水中 DIC 来源为有机质氧化分解和碳酸盐岩. 经计算得到地下水中土壤 CO_2 对 DIC 的贡献约为 51.2%,矿物本身的贡献约为 48.8%.

致谢:感谢加拿大 Derek Ford 教授、新西兰 Paul Williams 教授、中国工程院卢耀如院士、中国科学院地球化学研究所刘再华研究员、贵州师范大学熊康宁教授等专家学者在水样点选择及数据分析方面给予指导. 感谢西南大学水化学分析实验室和地球化学同位素实验室在实验分析上给予的帮助. 感谢施秉县旅游局、风景管理处、地质公园管理局在水样采集方面给予支持.

参考文献:

[1] 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.

[2] 张立成, 董文江, 王李平. 长江水系河水的地球化学特征[J]. 地理学报, 1992, **47**(3): 220-232.

[3] 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.

[4] 李甜甜, 季宏兵, 江用彬, 等. 赣江上游河流水化学的影响因素及 DIC 来源[J]. 地理学报, 2007, **62**(7): 764-775.

[5] 唐玺雯, 吴锦奎, 薛丽洋, 等. 锡林河流域地表水水化学主离子特征及控制因素[J]. 环境科学, 2014, **35**(1): 131-142.

[6] 周嘉欣, 丁永健, 曾国雄, 等. 疏勒河上游地表水水化学主离子特征及其控制因素[J]. 环境科学, 2014, **35**(9): 3315-3324.

[7] Ford D C. Characteristics of limestone solution in the southern Rocky Mountains and Selkirk Mountains, Alberta and British Columbia[J]. Canadian Journal of Earth Sciences, 1971, **8**(6): 585-609.

[8] Wigley T M L. The incongruent solution of dolomite[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1973, **37**(5): 1397-1402.

[9] Woo M K, Marsh P. Effect of vegetation on limestone solution in a small High Arctic basin[J]. Canadian Journal of Earth Sciences, 1977, **14**(4): 571-581.

[10] 蒲焘, 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.

[11] 丁虎, 刘丛强, 郎赟超, 等. 桂西北典型峰丛洼地降雨过程中地表水溶解性碳和$\delta^{13}C_{DIC}$变化特征[J]. 地学前缘, 2011, **18**(6):182-189.

[12] 蒲俊兵，袁道先，蒋勇军，等. 重庆岩溶地下河水文地球化学特征及环境意义[J]. 水科学进展，2010，**21**(5)：628-636.

[13] 郎赟超，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.

[14] 赵敏，曾成，刘再华. 土地利用变化对岩溶地下水溶解无机碳及其稳定同位素组成的影响[J]. 地球化学，2009，**38**(6)：565-572.

[15] 张笑微，周小萍，徐尚全. 农业活动对表层岩溶泉溶解无机碳及稳定碳同位素的影响[J]. 水土保持学报，2013，**27**(2)：218-221.

[16] 郭芳，姜光辉，夏青，等. 土地利用影响下的岩溶地下水水化学变化特征[J]. 中国岩溶，2007，**26**(3)：212-218.

[17] 贾亚男，袁道先. 土地利用变化对贵州水城盆地岩溶水水质的影响[J]. 地理学报，2003，**58**(6)：831-838.

[18] 蒋勇军，袁道先，谢世友，等. 典型岩溶农业区地下水质与土地利用变化分析——以云南小江流域为例[J]. 地理学报，2006，**61**(5)：471-481.

[19] Jiang Y J. The contribution of human activities to dissolved inorganic carbon fluxes in a karst underground river system：Evidence from major elements and $\delta^{13}C_{DIC}$ in Nandong，Southwest China[J]. Journal of Contaminant Hydrology，2013，**152**：1-11

[20] Cowell D W，Ford D C. Hydrochemistry of a dolomite karst：the Bruce Peninsula of Ontario[J]. Canadian Journal of Earth Sciences，1980，**17**(4)：520-526.

[21] 张之淦. 岩溶发生学——理论探索[M]. 桂林：广西师范大学出版社，2006.

[22] World Heritage Committee. Decisions adopted by the World Heritage Committee at its 38th session [EB/OL]. http://whc.unesco.org/en/decisions/6094，2014-07.

[23] IUCN. IUCN Evaluations of Nominations of Natural and Mixed Properties to the World Heritage List (2014) [EB/OL]. http://whc.unesco.org/archive/2014/whc14-38com-inf8B2-en.pdf.

[24] 李世奇，熊康宁，苏孝良，等. 世界自然遗产提名地施秉喀斯特地貌及其演化[J]. 贵州师范大学学报(自然科学版)，2012，**30**(3)：12-17.

[25] 张乾柱，刘子琦，罗井升，等. 岩石地球化学特征对喀斯特峡谷形态与分布影响分析——以贵州施秉喀斯特世界自然遗产预选地为例[J]. 西南大学学报(自然科学版)，2012，**34**(6)：114-120.

[26] 李高聪，熊康宁，肖时珍，等. 施秉喀斯特地貌世界遗产价值研究[J]. 热带地理，2013，**33**(5)：562-569.

[27] Gibbs R J. Mechanisms controlling world water chemistry [J]. Science，1970，**170**(3962)：1088-1090.

[28] 高全洲，沈承德. 河流碳通量与陆地侵蚀研究[J]. 地球科学进展，1998，**13**(4)：369-375.

[29] Das A，Krishnaswami S，Bhattacharya S K. Carbon isotope ratio of dissolved inorganic carbon (DIC) in rivers draining the Deccan Traps，India：Sources of DIC and their magnitudes [J]. Earth and Planetary Science Letters，2005，**236**(1-2)：419-429.

[30] 姚冠荣，高全洲，王振刚，等. 西江下游溶解无机碳含量的时空变异特征及其输出通量[J]. 地球化学，2008，**37**(3)：258-264.

[31] Li S L，Liu C Q，Li J，*et al*. Geochemistry of dissolved inorganic carbon and carbonate weathering in a small typical karstic catchment of Southwest China：Isotopic and chemical constraints [J]. Chemical Geology，2010，**277**(3-4)：301-309.

[32] Lee S E，Krothe N C. A four-component mixing model for water in a karst terrain in south-central Indiana，USA. Using solute concentration and stable isotopes as tracers [J]. Chemical Geology，2001，**179**(1-4)：129-143.

[33] 周小萍，沈立成，王鹏，等. 表层岩溶地下水出露地表后的脱气作用——以重庆市南川区柏树湾表层岩溶泉溪流为例[J]. 中国岩溶，2011，**30**(4)：432-436.

[34] 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.

[35] Cerling T E，Solomon D K，Quade J，*et al*. On the isotopic composition of carbon in soil carbon dioxide[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta，1991，**55**(11)：3403-3405.

[36] Chapelle F H，Knobel L L. Stable carbon isotopes of HCO_3^- in the Aquia aquifer，Maryland：Evidence for an isotopically heavy source of CO_2[J]. Ground Water，1985，**23**(5)：592-599.

HUANJING KEXUE

Environmental Science (monthly)

Vol. 36 No. 6

Jun. 15, 2015

CONTENTS

Hygroscopic Properties of Aerosol Particles in North Suburb of Nanjing in Spring ····· XU Bin, ZHANG Ze-feng, LI Yan-wei, *et al.* (1911)

Effects of Relative Humidity and Aerosol Physicochemical Properties on Atmospheric Visibility in Northern Suburb of Nanjing ····· YU Xing-na, MA Jia, ZHU Bin, *et al.* (1919)

Pollution Characteristics and Light Extinction Effects of Water-soluble Ions in $PM_{2.5}$ During Winter Hazy Days at North Suburban Nanjing ··· ZHOU Yao-yao, MA Yan, ZHENG Jun, *et al.* (1926)

Characteristics of Winter Atmospheric Mixing Layer Height in Beijing-Tianjin-Hebei Region and Their Relationship with the Atmospheric Pollution ····· LI Meng, TANG Gui-qian, HUANG Jun, *et al.* (1935)

Process-based Emission Characteristics of Volatile Organic Compounds(VOCs) from Paint Industry in the Yangtze River Delta, China ····· MO Zi-wei, NIU He, LU Si-hua, *et al.* (1944)

Concentrations and Speciation of Dissolved Heavy Metal in Rainwater in Guiyang, China ····· ZHU Zhao-zhou, LI Jun, WANG Zhi-ru (1952)

Situation and Characteristics of Air Pollutants Emission from Crematories in Beijing, China ····· XUE Yi-feng, YAN Jing, TIAN He-zhong, *et al.* (1959)

Emission Characteristics of Water-Soluble Ions in Fumes of Coal Fired Boilers in Beijing ····· HU Yue-qi, MA Zhao-hui, FENG Ya-jun, *et al.* (1966)

Analysis on Mechanism of Rainout Carried by Wet Stack of Thermal Power Plant ····· OUYANG Li-hua, ZHUANG Ye, LIU Ke-wei, *et al.* (1975)

Removal Characteristics of Elemental Mercury by Mn-Ce/molecular Sieve ····· TAN Zeng-qiang, NIU Guo-ping, CHEN Xiao-wen, *et al.* (1983)

Indoor Exposure to Particle-Bound BFRs via Inhalation ····· LI Xiu-wen, ZENG Hui, NI Hong-gang (1989)

Organic Carbon and Elemental Carbon in Forest Biomass Burning Smoke ····· HUANG Ke, LIU Gang, ZHOU Li-min, *et al.* (1998)

Atmospheric Particle Retaining Function of Common Deciduous Tree Species Leaves in Beijing ····· WANG Bing, WANG Xiao-yan, NIU Xiang, *et al.* (2005)

Photonic Efficiency of Ethyl Acetate Photolysis in Gas Phase: Dependence on Wavelength and Catalyst ····· FANG Xue-hui, ZHAO Jie, SHU Li, *et al.* (2010)

Phytoplankton Light Absorption Properties During the Blooms in Adjacent Waters of the Changjiang Estuary ····· LIU Yang-yang, SHEN Fang, LI Xiu-zhen (2019)

Pollution Characteristics of Perfluorinated Compounds in Offshore Marine Area of Shenzhen ····· LIU Bao-lin, ZHANG Hong, XIE Liu-wei, *et al.* (2028)

Composition and Environmental Effects of LFOM and HFOM in "Incense-Ash" Sediments of West Lake, Hangzhou, China ····· LI Jing, ZHU Guang-wei, ZHU Meng-yuan, *et al.* (2038)

Speciation and Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Sediments from the Heavily Polluted Area of Xiaoqing River ····· HUANG Ying, LI Yong-xia, GAO Fu-wei, *et al.* (2046)

Response of Algae to Nitrogen and Phosphorus Concentration and Quantity of Pumping Water in Pumped Storage Reservoir ····· WAN You-peng, YIN Kui-hao, PENG Sheng-hua (2054)

Temporal and Spatial Variation of Nutrients and Chlorophyll a, and Their Relationship in Pengxi River Backwater Area, Three Gorges Reservoir ····· ZHANG Lei, WEI Jian-jun, FU Li, *et al.* (2061)

Environmental Effects of Algae Bloom Cluster: Impact on the Floating Plant Water Hyacinth Photosynthesis ····· BAO Xian-ming, GU Dong-xiang, WU Ting-ting, *et al.* (2070)

In Situ High-Resolution Analysis of Labile Phosphorus in Sediments of Lake Chaohu ····· LI Chao, WANG Dan, YANG Jin-yan, *et al.* (2077)

Hydrochemistry and Dissolved Inorganic Carbon Stable Isotope of Shibing Dolomite Karst Area in Guizhou Province ····· XIAO Shi-zhen, LAN Jia-cheng, YUAN Dao-xian, *et al.* (2085)

Stable Isotope Characteristics in Different Water Bodies in Changsha and Implications for the Water Cycle ····· LI Guang, ZHANG Xin-ping, ZHANG Li-feng, *et al.* (2094)

Characteristics of Hydrogen and Oxygen Isotopes of Soil Water in the Water Source Area of Yuanyang Terrace ····· ZHANG Xiao-juan, SONG Wei-feng, WU Jin-kui, *et al.* (2102)

Performance of Grass Swales for Controlling Pollution of Roadway Runoff in Field Experiments ····· HUANG Jun-jie, SHEN Qing-ran, LI Tian (2109)

Performance Study of Bromochloracetonitrile Degradation in Drinking Water by Fe/Cu Catalytic Reduction ····· DING Chun-sheng, MA Hai-long, FU Yang-ping, *et al.* (2116)

Catalytic Degradation of Diclofenac Sodium over the Catalyst of 3D Flower-like α-FeOOH Synergized with H_2O_2 Under Visible Light Irradiation ····· XU Jun-ge, LI Yun-qin, HUANG Hua-shan, *et al.* (2122)

Degradation of Organic Sunscreens 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone by UV/H_2O_2 Process: Kinetics and Factors ····· FENG Xin-xin, DU Er-deng, GUO Ying-qing, *et al.* (2129)

Photocatalytic Degradation of Perfluorooctanoic Acid by Pd-TiO_2 Photocatalyst ····· LIU Qing, YU Ze-bin, ZHANG Rui-han, *et al.* (2138)

Efficient Photolysis of Acid Orange 7 Using Low-frequency Electrodeless Lamp ····· WU Peng, WU Jun, GAO Shi-xiang, *et al.* (2147)

Degradation of 3,4-Dichlorobenzotrifluoride by Fe_3O_4/CeO_2-H_2O_2 Heterogeneous Fenton-Like Systems ····· SUN Zheng-nan, YANG Qi, JI Dong-li, *et al.* (2154)

Preparation of Coated CMC-Fe^0 Using Rheological Phase Reaction Method and Research on Degradation of TCE in Water ····· FAN Wen-jing, CHENG Yue, YU Shu-zhen, *et al.* (2161)

Degradation Mechanism of 4-Chlorophenol on a Pd-Fe/graphene Multifunctional Catalytic Cathode ····· QI Wen-zhi, WANG Fan, WANG Hui, *et al.* (2168)

Removal Kinetics and Mechanism of Aniline by Manganese-oxide-modified Diatomite ····· XIAO Shao-dan, LIU Lu, JIANG Li-ying, *et al.* (2175)

Adsorption Characteristics of Nitrate and Phosphate from Aqueous Solution on Zirconium-Hexadecyltrimethylammonium Chloride Modified Activated Carbon ····· ZHENG Wen-jing, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, *et al.* (2185)

Removal Congo Red from Aqueous Solution Using Poly(AM-co-DVB) ····· ZHANG Luan-luan, LIAO Yun-wen, GAO He-jun, *et al.* (2195)

Energy Consumption Comparison and Energy Saving Approaches for Different Wastewater Treatment Processes in a Large-scale Reclaimed Water Plant ····· YANG Min, LI Ya-ming, WEI Yuan-song, *et al.* (2203)

Transformation Regularity of Nitrogen in Aqueous Product Derived from Hydrothermal Liquefaction of Sewage Sludge in Subcritical Water ····· SUN Yan-qing, SUN Zhen, ZHANG Jing-lai (2210)

Start-up Performance of ANAMMOX Enrichment with Different Inoculated Sludge in Anaerobic Baffled Reactor ····· ZHANG Hai-qin, WANG Fan-fan, LI Yue-han, *et al.* (2216)

Influencing Factors for Hydrolysis of Sewage Sludge Pretreated by Microwave-H_2O_2-OH Process ····· JIA Rui-lai, WEI Yuan-song, LIU Ji-bao (2222)

Enrichment and Characterization of A Denitrifying Bacteria Consortium from Lihe River's Sediment ····· YONG Jia-jun, CHENG Xiao-ying (2232)

Investigation for Filamentous Bacteria Community Diversity in Activated Sludge Under Various Kinds and Concentration Conditions of Antibiotics ····· WANG Run-fang, WANG Qin, ZHANG Hong, *et al.* (2239)

Isolation and Identification of Petroleum Degradation Bacteria and Interspecific Interactions Among Four *Bacillus* Strains ····· WANG Jia-nan, SHI Yan-yun, ZHENG Li-yan, *et al.* (2245)

Effects of Dissimilatory Reduction of Goethite on Mercury Methylation by *Shewanella oneidensis* MR-1 ····· SI You-bin, SUN Lin, WANG Hui (2252)

Effect of Root Iron Plaque on Norfloxacin Uptake by Rice ····· MA Wei, BAO Yan-yu (2259)

Effects of Tillage on Soil Respiration and Root Respiration Under Rain-Fed Summer Corn Field ····· LU Xing-li, LIAO Yun-cheng (2266)

Seasonal Provincial Characteristics of Vertical Distribution of Dust Loadings and Heavy Metals near Surface in City ····· LI Xiao-yan, ZHANG Shu-ting (2274)

Characteristics of Phthalic Acid Esters in Agricultural Soils and Products in Areas of Zhongshan City, South China ····· LI Bin, WU Shan, LIANG Jin-ming, *et al.* (2283)

Variations and Influencing Factors of Oral Bioaccessibility of Polybrominated Diphenyl Ethers in Soils Using an *In-vitro* Gastrointestinal Model ····· ZHANG Yun-hui, LIU Wei-jian, CHENG Fang-fang, *et al.* (2292)

Impacts of Biochar Input on Mineralization of Native Soil Organic Carbon ····· CHEN Wei, HU Xue-yu, LU Hai-nan (2300)

Effects of Remedies on the Remediation of Typical Pb and Zn-contaminated soil in Huanjiang, Guangxi ····· ZENG Wei-quan, SONG Bo, YUAN Li-zhu, *et al.* (2306)

Mechanism Study of the Smectite-OR-SH Compound for Reducing Cadmium Uptake by Plants in Contaminated Soils ····· ZENG Yan-jun, ZHOU Zhi-jun, ZHAO Qiu-xiang (2314)

Land Use Pattern Change and Regional Sustainability Evaluation of Wetland in Jiaogang Lake ····· YANG Yang, CAI Yi-min, BAI Yan-ying, *et al.* (2320)

《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）

2015 年 6 月 15 日　第 36 卷　第 6 期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

（Monthly　Started in 1976）

Vol. 36　No. 6　Jun. 15, 2015

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@ rcees. 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@ rcees. 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