

# 环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第7期

Vol.36 No.7

**2015**

中国科学院生态环境研究中心 主办  
科学出版社 出版



目次

|                                                                      |                                                           |
|----------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| 2013年12月中国中东部地区严重灰霾期间上海市颗粒物的输送途径及潜在源区贡献分析 .....                      | 李莉, 蔡蓓琳, 周敏 (2327)                                        |
| 长三角冬季一次霾过程气溶胶及其水溶性离子的区域分布特征 .....                                    | 王曼婷, 朱彬, 王红磊, 薛国强, 何俊, 徐宏辉, 曹锦飞 (2337)                    |
| 北京城区大气 PM <sub>2.5</sub> 主要化学组分构成研究 .....                            | 刘保献, 杨懂艳, 张大伟, 陈添, 赵红帅, 陈圆圆, 陆皓昀 (2346)                   |
| 2014年春季山东省 PM <sub>2.5</sub> 跨界输送研究 .....                            | 贾海鹰, 程念亮, 何友江, 陈云波, 杜晓惠, 单晓丽 (2353)                       |
| 燃煤电厂产生和排放的 PM <sub>2.5</sub> 中水溶性离子特征 .....                          | 马子珍, 李振, 蒋靖坤, 叶芝祥, 邓建国, 段雷 (2361)                         |
| 南京夏季城市冠层大气 CO <sub>2</sub> 浓度时空分布规律的观测 .....                         | 高韵秋, 刘寿东, 胡凝, 王淑敏, 邓力琛, 于洲, 张圳, 李旭辉 (2367)                |
| 北京市机动车尾气排放因子研究 .....                                                 | 樊守彬, 田灵娣, 张东旭, 曲松 (2374)                                  |
| 北京不同污染地区园林植物对空气颗粒物的滞纳能力 .....                                        | 张维康, 王兵, 牛香 (2381)                                        |
| 长三角地区火电行业主要大气污染物排放估算 .....                                           | 丁青青, 魏伟, 沈群, 孙予罕 (2389)                                   |
| 基于区域循环模型 IAP-N 的安徽省农用地 N <sub>2</sub> O 排放量估算 .....                  | 韩云芳, 韩圣慧, 严平 (2395)                                       |
| 不同源汇信息提取方法对区域 CO <sub>2</sub> 源汇估算及其季节变化的影响评估 .....                  | 张芳, 周凌晔, 王玉诏 (2405)                                       |
| 实测/预测辽河铬(VI)水生生物基准与风险评估 .....                                        | 王晓南, 闫振广, 刘征涛, 张聪, 王伟莉 (2414)                             |
| 博尔塔拉河河水、表层底泥及河岸土壤重金属的污染和潜在危害评价 .....                                 | 张兆永, 吉力力·阿不都外力, 姜逢清 (2422)                                |
| 岩溶泉水化学性质及 δ <sup>13</sup> C <sub>DIC</sub> 影响因素 .....                | 赵瑞一, 吕现福, 刘子琦, 吕春艳 (2430)                                 |
| 柳江流域柳州断面水化学特征及无机碳汇通量分析 .....                                         | 原雅琼, 何师意, 于爽, 孙平安, 王艳雪, 武招云, 李新桂, 谢明鲜, 刘文, 李瑞, 张华生 (2437) |
| 重庆市主城区次级河流总氮总磷污染特征分析及富营养化评价 .....                                    | 庆旭瑶, 任玉芬, 吕志强, 王效科, 庞容, 邓睿, 孟龄, 马慧雅 (2446)                |
| 三峡库区消落带土壤邻苯二甲酸二丁酯静态释放特征 .....                                        | 王法, 王强, 木志坚, 杨志丹, 宋娇艳 (2453)                              |
| 干湿循环对三峡支流消落带沉积物中可转化态氮及其形态分布的影响 .....                                 | 林俊杰, 张帅, 杨振宇, 何立平, 周依, 张倩茹 (2459)                         |
| 天山天池夏季叶绿素 a 的分布及富营养化特征研究 .....                                       | 王斌, 马健, 王银亚, 尹湘江 (2465)                                   |
| 西大海湖沉积物营养盐垂直分布特征变化分析 .....                                           | 段木春, 肖海丰, 臧淑英 (2472)                                      |
| 草街水库蓄水后嘉陵江浮游植物群落特征及水质评价 .....                                        | 杨敏, 张晟, 刘朔孺 (2480)                                        |
| 宁波三江口水域原核生物群落结构分析 .....                                              | 胡安谊, 李姜维, 杨晓永, 王弘杰, 于昌平 (2487)                            |
| 全氟化合物对表层沉积物中细菌群落结构的影响 .....                                          | 孙雅君, 王铁宇, 彭霞薇, 王佩 (2496)                                  |
| 蓝藻腐解-金鱼藻生长耦合作用对水质及植物生长的影响 .....                                      | 马月, 王国祥, 曹勤, 王小云, 马杰 (2504)                               |
| 生物滞留设施对城市地表径流低浓度磷吸附基质研究 .....                                        | 李立青, 龚燕芳, 颜子钦, 单保庆 (2511)                                 |
| 复合填料生物渗滤系统处理城市雨水径流的研究 .....                                          | 王晓璐, 左剑恶, 千里里, 邢薇, 缪恒峰, 阮文权 (2518)                        |
| 3种典型消毒副产物对细菌抗生素抗性的影响 .....                                           | 吕露, 张梦露, 王春明, 林惠荣, 于鑫 (2525)                              |
| 基于透射光法探讨水流流速对 DNAPL 运移分布的影响 .....                                    | 高燕维, 郑菲, 施小清, 孙媛媛, 徐红霞, 吴吉春 (2532)                        |
| BDD 和 PbO <sub>2</sub> 电极电化学氧化苯并三氮唑的对比研究 .....                       | 伍娟丽, 张佳维, 王婷, 倪晋仁 (2540)                                  |
| 开放系统下方解石对邻苯二甲酸的吸附 .....                                              | 李振炫, 黄利东, 陈艳芳, 缪晔, 刘大刚, 许正文 (2547)                        |
| 碳纳米管-羟磷灰石对铅的吸附特性研究 .....                                             | 张金利, 李宇 (2554)                                            |
| 刚果红分子印迹聚合物纳米微球的合成及吸附性能 .....                                         | 常自强, 陈复彬, 张玉, 时作龙, 杨春艳, 章竹君 (2564)                        |
| 碱热-酸热法合成二氧化钛-钛酸纳米管复合纳米材料对 Cd(II) 和苯酚的同步去除 .....                      | 雷立, 晋银佳, 王婷, 赵泉, 晏友, 刘文 (2573)                            |
| 固定化菌剂对污水和牛粪中雌二醇和己烯雌酚的去除作用 .....                                      | 李欣, 凌婉婷, 刘静娴, 孙敏霞, 高彦征, 刘娟 (2581)                         |
| PN-ANAMMOX 一体化反应器处理电子行业 PCB 废水 .....                                 | 袁琬, 李祥, 周呈, 陈宗姮 (2591)                                    |
| Fenton 氧化深度处理石化废水厂二级出水研究 .....                                       | 王翼, 吴昌永, 周岳溪, 张雪, 董波, 陈学民 (2597)                          |
| 制革废水和印染废水的综合毒性评估及鉴别 .....                                            | 黄利, 陈文艳, 万玉山, 郑国娟, 赵远, 蔡强 (2604)                          |
| 不同溶解氧条件下 A/O 系统的除碳脱氮效果和细菌群落结构变化 .....                                | 陈燕, 刘国华, 范强, 汪俊妍, 齐鲁, 王洪臣 (2610)                          |
| 利用主要缺氧段 ORP 作为连续流单污泥污水脱氮除磷系统调控参数 .....                               | 王晓玲, 宋铁红, 殷宝勇, 李静文, 李紫棋, 余勇 (2617)                        |
| 连续流态下以实际低基质生活污水培养好氧颗粒污泥及其脱氮性能 .....                                  | 姚力, 信欣, 鲁航, 朱辽东, 谢思建 (2626)                               |
| 广东清远电子垃圾拆解区农田土壤重金属污染评价 .....                                         | 张金莲, 丁疆峰, 卢桂宇, 党志, 易筱筠 (2633)                             |
| 山东省临沂市土壤有机氯农药滴滴涕残留量与空间分布特征 .....                                     | 喻超, 王增辉, 王红晋, 代杰瑞, 庞绪贵, 赵西强, 刘华峰 (2641)                   |
| 金华市萤石矿区土壤氟污染评价 .....                                                 | 叶群峰, 周小玲 (2648)                                           |
| 土壤碳收支对秸秆与秸秆生物炭还田的响应及其机制 .....                                        | 侯亚红, 王磊, 付小花, 乐毅全 (2655)                                  |
| 黄土区果园和刺槐林生态系统土壤有机碳变化及影响因素 .....                                      | 李如剑, 王蕊, 李娜娜, 姜继韶, 张彦军, 王志齐, 刘庆芳, 吴得峰, 郭胜利 (2662)         |
| 缙云山土地利用方式对土壤轻组及颗粒态有机碳氮的影响 .....                                      | 雷利国, 江长胜, 郝庆菊 (2669)                                      |
| 塔里木河上游典型绿洲土壤酶活性与环境因子相关分析 .....                                       | 朱美玲, 贡璐, 张龙龙 (2678)                                       |
| 不同部位玉米秸秆对两种质地黑土 CO <sub>2</sub> 排放和微生物量的影响 .....                     | 刘四义, 梁爱珍, 杨学明, 张晓平, 贾淑霞, 陈学文, 张士秀, 孙冰洁, 陈升龙 (2686)        |
| 1株对叔丁基邻苯二酚降解菌的筛选鉴定及响应面法优化其降解 .....                                   | 贺强礼, 刘文斌, 杨海君, 彭晓霞, 关向杰, 黄水娥 (2695)                       |
| 耐高浓度沼液产油小球藻的分离鉴定与特征分析 .....                                          | 杨周, 王文国, 马丹炜, 汤晓玉, 胡启春 (2707)                             |
| 水介质中 C <sub>60</sub> 纳米晶体颗粒与 Cu <sup>2+</sup> 对小鼠腹腔巨噬细胞的复合毒性研究 ..... | 于叶, 卞为林, 张慧敏, 张波, 何义亮 (2713)                              |
| 地表水体中同时分析 18 种糖皮质激素方法的建立 .....                                       | 郭文景, 常红, 孙德智, 吴丰昌, 杨浩 (2719)                              |
| 《环境科学》征订启事 (2553) 《环境科学》征稿简则 (2640) 信息 (2546, 2609, 2616, 2647)      |                                                           |

# 柳江流域柳州断面水化学特征及无机碳汇通量分析

原雅琼<sup>1,2</sup>, 何师意<sup>2\*</sup>, 于爽<sup>2</sup>, 孙平安<sup>2</sup>, 王艳雪<sup>2</sup>, 武招云<sup>3</sup>, 李新桂<sup>3</sup>, 谢明鲜<sup>3</sup>, 刘文<sup>1,2</sup>, 李瑞<sup>1,2</sup>, 张华生<sup>1,2</sup>

(1. 西南大学地理科学学院, 重庆 400715; 2. 中国地质科学院岩溶地质研究所/国土资源部、广西岩溶动力学重点实验室, 桂林 541004; 3. 柳州市水文水资源局, 柳州 545000)

**摘要:** 用流水化学的离子组成特征来揭示流域化学风化过程及其碳汇效应成为了当前全球变化研究的一个重要方面. 对 2013 年 1 月至 12 月柳州段河水每月 2~3 次采样分析, 结果表明, 水化学类型为舒卡列夫分类法中的  $\text{HCO}_3^-$ -Ca 型, 离子组成以  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{HCO}_3^-$  为主, 这主要体现了流域内碳酸盐岩溶解对河水水化学特征的控制作用. 河水的主要离子质量浓度表现出明显的季节变化特征, 总体上冬季最高, 秋季和春季次之, 夏季最低. 其中  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{HCO}_3^-$  离子质量浓度受稀释效应和  $\text{CO}_2$  效应的共同作用, 表现为夏季最低, 秋季最高; 其它离子的质量浓度变化受稀释效应、农业活动或两者的共同作用的影响. 对河水的化学计量分析表明碳酸和硫酸共同参与了流域碳酸盐的风化, 并且  $\delta^{34}\text{S}$  的值为 7.65‰~8.55‰, 通过分析  $\text{SO}_4^{2-}$  可能主要来自矿床硫化物的氧化和大气酸沉降. 为了准确估算岩溶碳通量, 运用化学质量平衡法, 估算出  $[\text{HCO}_3^-]_{\text{硫酸}}/[\text{HCO}_3^-] = 28.26\%$ . 在扣除硫酸作用产生的无机碳 ( $\text{HCO}_3^-$ ) 的基础上, 运用水化学-径流法估算出柳江柳州断面无机碳通量 (以  $\text{CO}_2$  计) 为  $8.95 \times 10^5 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$ . 并且通过分析碳通量与流量和  $\text{HCO}_3^-$  之间的关系, 表明河流流量是影响岩溶碳通量的主控因素.

**关键词:** 水化学特征; 碳酸盐岩风化; 硫酸风化; 无机碳汇通量估算; 柳江流域

中图分类号: X142 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)07-2437-09 DOI: 10.13227/j.hjks.2015.07.015

## Hydrochemical Characteristics and the Dissolved Inorganic Carbon Flux in Liuzhou Section of Liujiang Basin

YUAN Ya-qiong<sup>1,2</sup>, HE Shi-yi<sup>2\*</sup>, YU Shi<sup>2</sup>, SUN Ping-an<sup>2</sup>, WANG Yan-xue<sup>2</sup>, WU Zhao-yun<sup>3</sup>, LI Xin-gui<sup>3</sup>, XIE Ming-xian<sup>3</sup>, LIU Wen<sup>1,2</sup>, LI Rui<sup>1,2</sup>, ZHANG Hua-sheng<sup>1,2</sup>

(1. School of Geographical Sciences, Southwest University, Chongqing 400715, China; 2. Key Laboratory of Karst Dynamics, Ministry of Land and Resources & Guangxi, Institute of Karst Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Guilin 541004, China; 3. Liuzhou Hydrology & Water Resources Bureau, Liuzhou 545000, China)

**Abstract:** An important aspect of the current global change research is using river chemical composition to reveal the chemical weathering process and its effect of carbon sink. In this study, water samples were collected and analyzed 2~3 times per month from January to December in 2013. The hydrochemistry belonged to  $\text{HCO}_3^-$ -Ca type.  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{HCO}_3^-$  were the main cation and anion, which reflected that the hydrochemical characteristics of river were mainly affected by the dissolution of carbonate rock. The concentration of main ions varied with the seasons, which reflected that the crest value occurred in winter, followed by those in autumn and spring, and the lowest value was observed in summer. Due to the interaction of effect of dilution and effect of  $\text{CO}_2$ , the seasonal variation of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{HCO}_3^-$  showed that the highest value was in autumn and the lowest value was in summer. The seasonal variation law of other ions should be attributed to the effect of dilution or agricultural activities or combined action of them. Both carbonic acid and sulfuric acid took part in the chemical weathering of carbonate rocks as evidenced by stoichiometric analysis. Besides, the  $\delta^{34}\text{S}$  of sulfate ion of the river waters ( $\delta^{34}\text{S}$ : from 7.65‰ to 8.55‰) showed that  $\text{SO}_4^{2-}$  was originated mainly from oxidation of sulfide minerals in ore deposits and acid rain. Chemical mass balance method was applied to estimate the proportion of  $\text{HCO}_3^-$  coming from carbonate weathering by sulfuric acid. The result was 28.26%. On this basis, the total carbon flux of carbon (by  $\text{CO}_2$  calculation) in Liuzhou section calculated month by month was about  $8.95 \times 10^5 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$ . What's more, the carbon flux showed a positive correlation with flow, which implied that the discharge of catchment was the main influencing factor of carbon flux rather than the  $\text{HCO}_3^-$  concentration.

**Key words:** hydrochemical characteristics; chemical weathering of carbonate rocks; sulfuric acid erosion; estimation of the inorganic carbon flux; Liujiang basin

近 50 年来,全球气候变暖主要由人类活动大量排放的二氧化碳 ( $\text{CO}_2$ )、甲烷 ( $\text{CH}_4$ )、氧化亚氮 ( $\text{N}_2\text{O}$ ) 等温室气体产生的增温效应所致<sup>[1]</sup>. 过去几十年来,全球和区域碳循环研究主要集中在陆地生态系统碳储量清查、碳循环过程机制、碳收支评估和增汇潜力评价等方面,当前更加关注精确评估全

球和区域尺度的碳源汇强度<sup>[2,3]</sup>. 在全球碳循环系

收稿日期: 2014-12-01; 修订日期: 2015-03-14

基金项目: 地质调查项目 (12120113005100); 国家自然科学基金项目 (41402324); 广西自然科学基金项目 (2014GXNSFBA118228)

作者简介: 原雅琼 (1990~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为水文地球化学, E-mail: yuanyaqiong6002@163.com

\* 通讯联系人, E-mail: hsyich66@163.com

统中,河流连通着地球上两个最重要的碳库——海洋和陆地系统,是陆地碳库向海洋碳库单向净输出的通道<sup>[4]</sup>。所以研究河流碳输送通量对于研究全球碳循环,探讨河流对全球气候变化的响应机制具有重要意义。同时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,其水化学特征反映了流域内元素的地球化学行为、岩石化学风化与机械剥蚀作用的强弱及岩石风化所消耗的 $\text{CO}_2$ 量等重要信息<sup>[5]</sup>。因此用河流水化学的离子组成来揭示流域化学风化过程及其碳汇效应成为了当前全球变化研究的一个重要方面<sup>[6~8]</sup>。

我国的河流水化学研究始于 20 世纪 60 年代,以乐嘉祥等<sup>[9]</sup>对中国 500 条河流的水化学研究为标志。当前河流水化学研究中用来判断河水化学类型及离子来源的方法可分为定性和定量两类,前者有 Gibbs 图法、三角图法和端元图法等;后者包括质量平衡法和同位素示踪法等<sup>[5]</sup>。近几年,高全洲等<sup>[10]</sup>、张连凯等<sup>[11]</sup>、韩贵琳等<sup>[12]</sup>、于爽等<sup>[13]</sup>、唐文魁等<sup>[14]</sup>、张洪波<sup>[15]</sup>通过对我国的珠江、乌江、西江、及桂江的河流水化学特征、流域化学风化及河流碳汇效应等进行了较为详细的研究。其中,韩贵琳等<sup>[12]</sup>和刘丛强等<sup>[16]</sup>监测了西南喀斯特流域(乌江流域)河水的水化学组成、硫酸盐离子的硫同位素及  $\text{Sr}^{2+}$  离子浓度和 Sr 同位素比值,分析了硫酸对流域的化学侵蚀及对大气  $\text{CO}_2$  的消耗速率。另一方面,随着自动化在线监测仪器在岩溶水文地质工作中的引入,使岩溶水化学及流域水循环通量的实时监测成为可能<sup>[17]</sup>。康志强等<sup>[18]</sup>基于对广西弄拉表层岩溶泉水文动态自动化监测研究,发现在良好的森林植被覆盖条件下,泉域内水资源的排泄方式在不同季节差异较大,并且岩溶碳汇过程主要发生在径流系数较高的丰水季节。

随着研究的深入,对岩石风化碳汇研究有一些新的认识:碳酸盐溶解的快速动力学和硅酸盐岩流域中微量碳酸盐矿物的风化在控制该流域溶解无机碳(DIC)浓度和碳汇上占据着重要地位,并且碳酸盐风化碳汇占整个岩石风化碳汇的 94%,而硅酸盐风化仅占 6%左右<sup>[19~21]</sup>。陆地水生生态系统光合生物对 DIC 的利用(“生物碳泵作用”)以及由此形成的有机碳埋藏(内源有机碳)而产生的碳汇是一种真正的碳汇<sup>[19,22,23]</sup>。 $\text{H}_2\text{SO}_4$  参与碳酸盐岩风化溶解的  $\text{HCO}_3^-$  随着碳酸盐岩矿物的沉淀,其中的一半又以  $\text{CO}_2$  的形式重新被释放到大气中去,因此, $\text{H}_2\text{SO}_4$  风化碳酸盐岩本质上是一个大气  $\text{CO}_2$  的净释放过

程<sup>[12,16,24]</sup>。

目前学者们对河流的水化学及碳循环研究较多,但关于柳江的相关研究却很少,所以,本研究通过对柳江流域柳州段地表河河水的水化学离子组成及特征分析,探究柳江流域岩石化学风化过程及其影响因素;并且探讨在柳州市这一工业城市为人文背景的基础上对岩溶溶解无机碳的影响,以期更准确地估算岩溶无机碳通量。

## 1 研究区概况

柳江流域地处广西壮族自治区的北部,为珠江流域西江水系的第二大支流,流域面积 58 398  $\text{km}^2$ 。发源于贵州省独山县,由西北向东南流经贵州省的三都等县至广西老堡口汇古宜河为都柳江;自此河道折向南流,经广西融安、融水、柳城等县至凤山与龙江汇合为融江;其后始称柳江。柳江自柳州市中心穿过,河源老堡口为上游,柳州为中、下游的分界。柳州市是中国西部的工业重镇,是广西最大的工业城市。形成了以汽车、机械、冶金为支柱,化工、制糖、造纸、建材、日化等产业并存的工业体系。

柳江柳州段地处广西盆地中部,地势四周高,中间低。北部由一系列的的东西向或近东西向的褶皱和压扭性断裂组成,以砂页岩岩组、碳酸盐岩岩组和碳酸盐夹碎屑岩岩组为主。西部分布岩组主要是碳酸盐岩组,岩性主要是灰岩,构造上属南北向构造体系,褶皱和断裂发育。东北部岩石多为坚硬的砂岩夹页岩,东南部岩石多碳酸盐岩,在构造上处于广西山字型构造东翼弧内侧。中南部地貌为岩溶平原,覆盖层岩性为黏土、砾石,弱透水而不含水,下伏基岩多碳酸盐岩,岩性以白云岩为主,灰岩次之。构造上处于东西向弧形构造与南北向构造、新华夏构造体系复合部位,岩溶裂隙发育,裂隙溶洞水富集(图 1)。

## 2 采样与分析

于 2013 年 1 月至 12 月对柳州断面采集水样,每月采样 2~3 次(分别为月初 5 号、中旬 15 号、月末 25 号左右),每次采 4 个样品。使用德国 WTW 公司 Multi340i 便携式水质多参数分析仪,现场测定河水的 pH、水温( $T$ )、电导率(EC)等参数。其中 EC 是由温度自动补偿至 25℃ 的值,pH、 $T$ 、EC 精度分别达到 0.01 个 pH 单位、0.1℃ 和 1  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。 $\text{HCO}_3^-$  浓度使用德国 Merck 公司碱度计现场滴定,

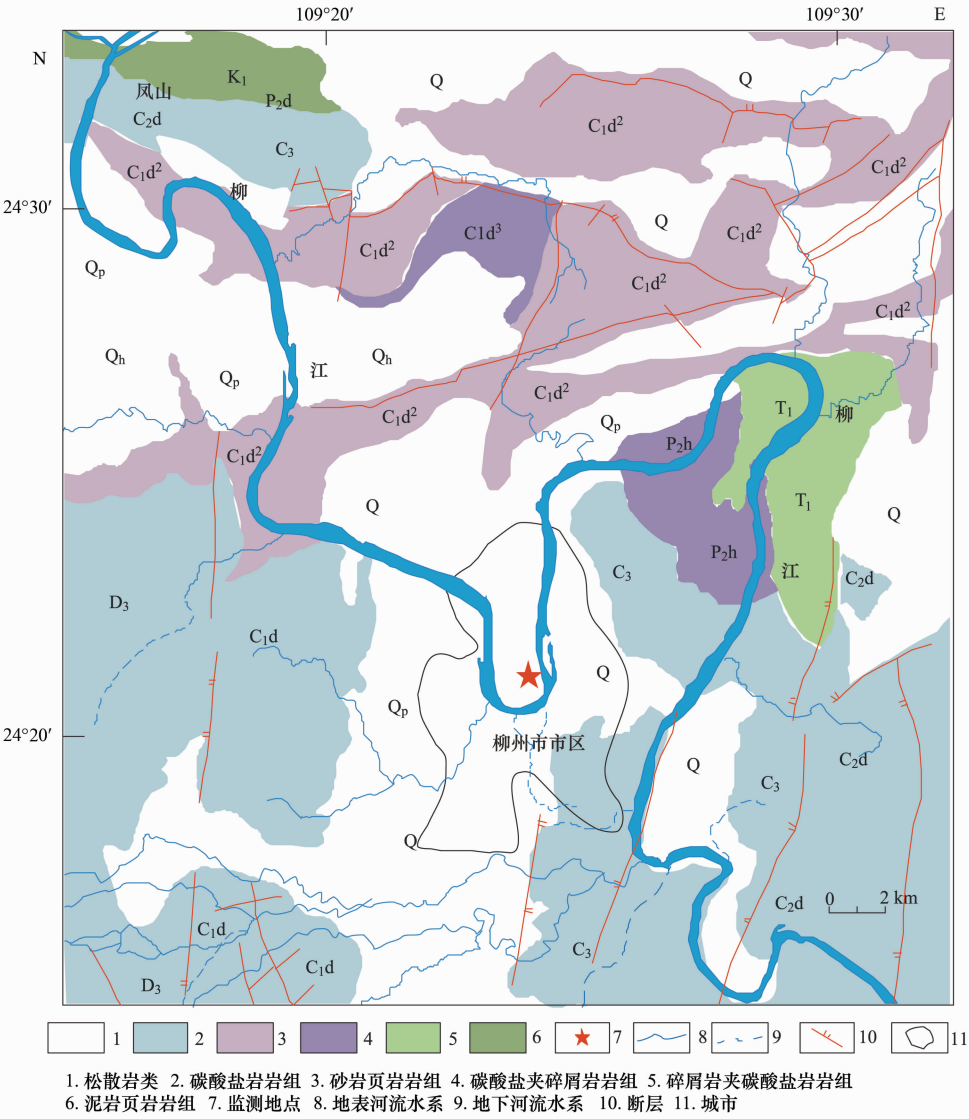


图 1 柳江流域水文地质略图及观测站位置示意

Fig. 1 Schematic map of Liujiang Basin and the observation station site

精度为  $0.1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，水样现场用直径  $50\text{ mm}$ ， $0.45\text{ }\mu\text{m}$  的醋酸纤维脂膜过滤。利用 WATSPEC<sup>[25]</sup> 软件计算出河水的方解石饱和指数 (saturation index of calcite,  $\text{SIc}$ )，当  $\text{SIc} = 0$  时，表示溶液中的方解石呈平衡状态；当  $\text{SIc} > 0$  时，表示溶液中的方解石浓度过饱和，可能沉淀方解石；当  $\text{SIc} < 0$  时，表示溶液中的方解石尚未饱和，可以溶解更多的方解石。用清洁的聚乙烯瓶采集水样，采集之前先用河水涮洗瓶子 3 遍，然后再装取水样，不留气泡。将采集的水样带回实验室先用  $0.45\text{ }\mu\text{m}$  醋酸纤维滤膜过滤，然后用处理过的聚乙烯瓶分装，样品测试前放置于  $4^\circ\text{C}$  的冰箱冷藏保存。阳离子 ( $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{NH}_4^+$ ) 用戴安 ICS1500 离子色谱仪分析，阴离子 ( $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{F}^-$  和  $\text{Cl}^-$ ) 用万通 MIC 离子色谱仪

分析， $\text{SiO}_2$  用硅钼黄比色法测定 (DZ/T 0064. 62-1993)，测试精度均为  $0.1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。阴阳离子电荷平衡之差  $< 5\%$ 。中国地质科学院岩溶地质研究所岩溶地质与资源环境测试中心承担了水样的分析测试工作。硫同位素 ( $\delta^{34}\text{S}$ ) 由中国地质大学 (武汉) 同位素液闪仪实验室稳定同位素气体质谱仪 (型号：MAT-253) 进行测试，测试精度为  $\pm 2\text{‰}$ 。河流的流量由柳州市水文水资源局提供，柳州市的降水量记录于中国天气网 (<http://www.weather.com.cn>)。

### 3 结果与分析

#### 3.1 水化学组成特征

通过分析研究区 2013 年全年 12 个月的水化学数据表明，阳离子中以  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  为主，平均分别

占了阳离子总当量的 71.76% 和 19.97%, 而  $K^+$  和  $Na^+$  仅共占了 8.27%. 阴离子中以  $HCO_3^-$  为主, 占了阴离子总当量的 73.03%,  $SO_4^{2-}$ 、 $NO_3^-$ 、 $Cl^-$  分别占 17.62%、4.64%、4.71% (图 2). 由此可以判断柳江柳州段的水化学类型为舒卡列夫分类法中的  $HCO_3-Ca$  型.

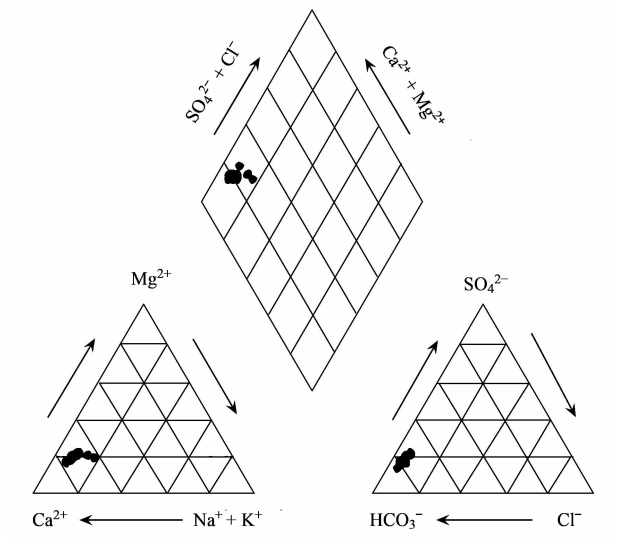


图 2 研究区河水的 Piper 三线图

Fig. 2 Piper chart of river water in the study area

河水样品总矿化度 (TDS) 平均值为  $154.93\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 低于西江河流 TDS 的平均值  $174\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ <sup>[26]</sup>, 但是全球河流平均值  $65\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的两倍多<sup>[27]</sup>, 反映了研究区较强烈的化学侵蚀作用. 阳离子总当量浓度 ( $TZ^+ = K^+ + Na^+ + Ca^{2+} + Mg^{2+}$ ) 平均值为  $2.10\text{ meq}\cdot\text{L}^{-1}$ , 远高于世界河水平均值 ( $TZ^+ = 1.25\text{ meq}\cdot\text{L}^{-1}$ )<sup>[28]</sup>, 因为流经碳酸盐岩地层, 因此具有较高的阳离子组成. 阴离子的总当量浓度 ( $TZ^- = HCO_3^- + SO_4^{2-} + NO_3^- + Cl^-$ ), 平均值为  $2.05\text{ meq}\cdot\text{L}^{-1}$ . 阴阳离子平衡检验为 0.01%, 说明数据测试较准确.

3.2 水化学季节变化特征及分析

岩溶动力系统最突出的特点是对环境反应的敏感性<sup>[29]</sup>, 并且岩溶作用的季节性使得河流水体的水化学具有季节变化的特征, 所以对河流水化学的季节变化研究显得十分重要.

对柳江柳州段河水的 4 个季节现场测定结果显示: 河水温度平均值为  $21.41^\circ\text{C}$ , 夏季最高为  $27.57^\circ\text{C}$ , 冬季最低为  $14.43^\circ\text{C}$ . pH 值平均 7.86, 夏季最低为 7.76, 冬季最高为 8.33, 造成这种季节差异主要是由于气温高、降水多的季节是生物活动强的时期, 河流中的水生植物光合作用强烈, 大量吸收

水中的  $CO_2$ , 加之夏季气温高, 水体中的  $CO_2$  容易逸出, 冬季反之<sup>[30]</sup>. 电导率 (EC) 季节变化较大, 春季的 EC 最低 (平均值为  $174.93\text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), 秋季的 EC 最高 (平均值为  $210.94\text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), 这主要受控于河水里溶质的多少及降水对河水里溶质的稀释的共同作用. 方解石饱和指数 (SIc) 在一定程度上指示碳酸盐岩区水-岩-气化学反应过程的平衡状态, 研究区 SIc 春季和夏季分别为  $-0.31$  和  $-0.24$ , 表示河水中的方解石处于未饱和状态还可以溶解更多的方解石; 秋季最高为 0.05, 表示河水中的方解石浓度已饱和, 可能沉淀方解石, 冬季为  $-0.01$ , 表示溶液中的方解石近乎呈平衡状态 (表 1).

表 1 柳江流域 (柳州段) 水化学季节变化特征

| Table 1 Seasonal variation characteristics of water chemistry for Liujiang Basin (Liuzhou Section) |                      |      |                                       |         |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|------|---------------------------------------|---------|
| 季节变化                                                                                               | 温度/ $^\circ\text{C}$ | pH   | 电导率/ $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ | 方解石饱和指数 |
| 春季                                                                                                 | 19.58                | 7.82 | 140.73                                | -0.31   |
| 夏季                                                                                                 | 27.57                | 7.76 | 192.03                                | -0.24   |
| 秋季                                                                                                 | 24.07                | 7.95 | 210.94                                | 0.05    |
| 冬季                                                                                                 | 14.43                | 8.33 | 155.99                                | -0.01   |
| 平均值                                                                                                | 21.41                | 7.86 | 174.93                                | 0.12    |

通过计算柳州站 4 个季节水样主要阴阳离子的平均值, 可以分析其随季节的变化趋势及影响因素. 从图 3 可以看出柳江流域河水的主要离子具有明显的季节性, 总体上冬季河水的离子质量浓度最高, 秋季和春季次之, 夏季河水离子质量浓度则是最低. 造成这种变化趋势的主要原因可能是夏季降水丰富, 对河流中离子的稀释作用强烈, 虽然夏季由于气温高降水多, 生物活动强烈、并且降水加速了地下水循环速率, 使扩散边界层变薄, 进而加速了方解石等矿物的溶解, 但是被侵蚀到河流中的各大离子会迅速被雨水稀释, 以致河水中的离子质量浓度下降. 冬季情况正好与之相反, 所以冬季离子质量浓度最高. 但其中  $Ca^{2+}$  和  $HCO_3^-$  除了表现出夏季的质量浓度最低之外, 秋季的质量浓度要高于冬季, 这表明在秋季雨水的稀释效应较  $CO_2$  效应 (方解石等矿物的溶解作用) 弱, 即在降雨较少而气温较高的季节,  $CO_2$  效应较雨水的稀释作用占主导地位; 此外,  $NO_3^-$  离子的质量浓度则表现为秋季最低, 春冬季较高的特征, 这可能主要归功于人类的农业活动和降雨稀释效应的共同作用<sup>[31-34]</sup>, 已有研究表明柳州市 3 月中旬以后可以大面积播种水稻、玉米和蔬菜等农作物<sup>[35]</sup>, 在农作物的播种期和生长期大量的施肥并伴随着丰富的降水导致河水中  $NO_3^-$  离子的质

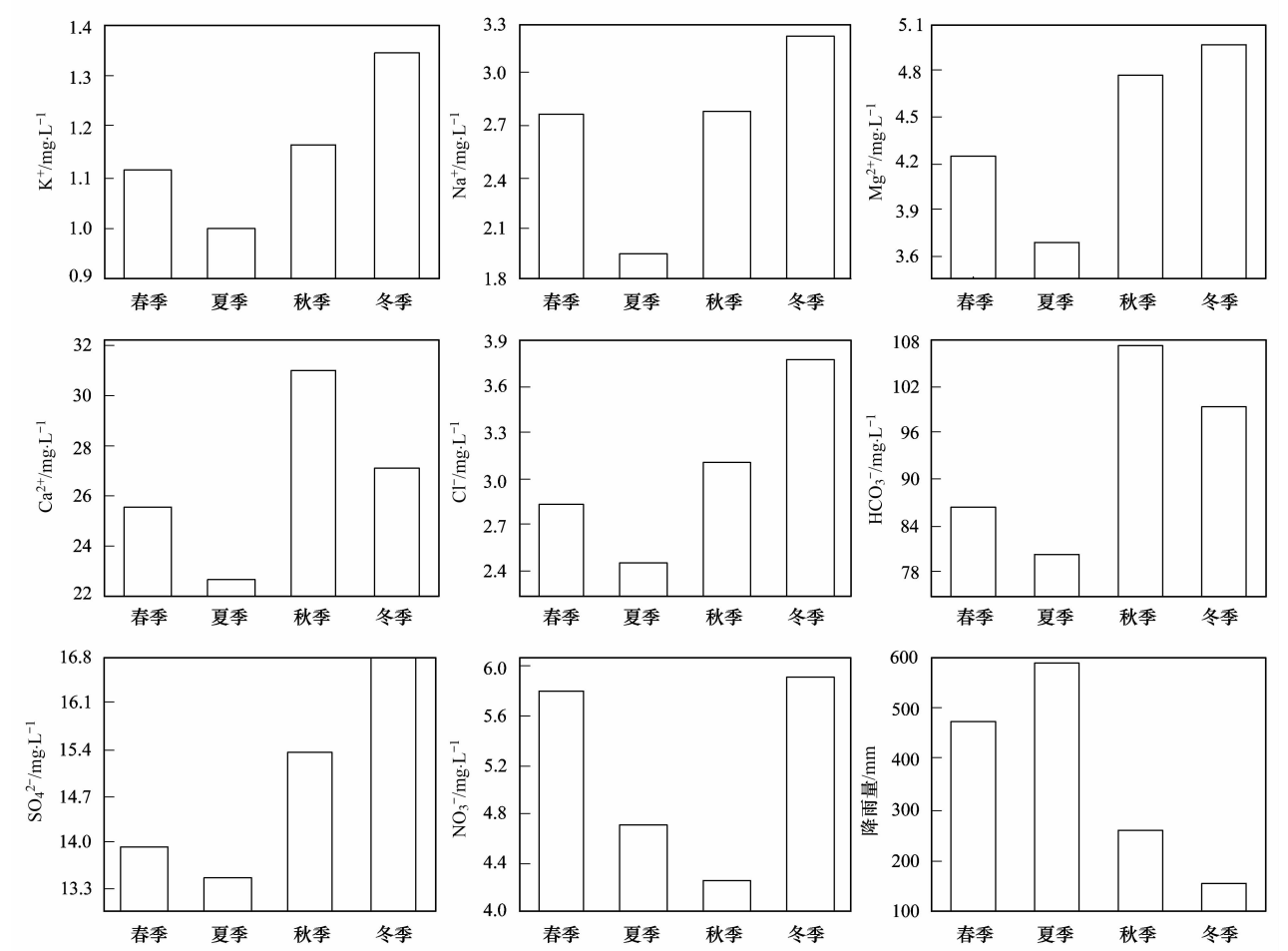


图3 柳江流域(柳州段)水化学季节变化特征

Fig. 3 Seasonal variation characteristics of water chemistry for Liujiang Basin (Liuzhou Section)

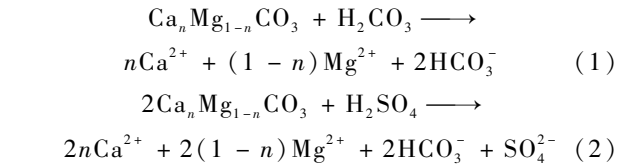
量浓度的升高.

3.3 水化学特征影响因素

河流是降水经地面径流汇集而成. 由于流域面积十分广阔, 又是敞开的流动水体, 所以流域河流水体的化学元素特征不仅受流域气候、岩性、土壤、植被等自然因素的影响, 而且伴随着当代社会强烈的人类活动, 河流水化学特征的影响因素具有综合性和复杂性.

(1)  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{HCO}_3^-$  的离子含量主要受流域的岩性控制. 柳江流域以碳酸盐岩和松散盐类(黏土、砾石)为主, 砂页岩次之, 并且松散岩下伏基岩多碳酸盐岩. 从图4可以看出所有的点都落在了  $\text{H}_2\text{CO}_3$  风化碳酸盐岩和  $\text{H}_2\text{SO}_4$  风化碳酸盐岩之间, 图5中大多数的样品点都落在  $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]^* / [\text{HCO}_3^-] = 1$  ( $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]^* = [\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}] - \text{SO}_4^{2-}$ ) 和  $[\text{Na}^+ + \text{K}^+]^* / [\text{HCO}_3^-] = 0$  ( $[\text{Na}^+ + \text{K}^+]^* = [\text{Na}^+ + \text{K}^+] - \text{Cl}^-$ ) 的比直线的附近, 这都表明研究区河流的水化学主要受流域碳酸盐岩矿物

的风化侵蚀控制, 受硅酸盐岩的影响较小, 并且可能受碳酸和硫酸的共同作用. 具体的化学侵蚀反应方程式如下:



由于石灰岩的溶解速率比白云岩快(在条件相似的情况下, 白云岩的初始溶解速率只有灰岩的  $1/3 \sim 1/60$ <sup>[36]</sup>) 所以河水中  $\text{Ca}^{2+}$  远多于  $\text{Mg}^{2+}$ .

(2) 柳江柳州段  $\text{SO}_4^{2-}$  的毫克当量比值高达 17.62. 假设仅碳酸参与了碳酸盐岩的风化, 那么  $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}] / [\text{HCO}_3^-]$  当量比为 1, 但通过数据分析发现  $[\text{HCO}_3^-] / [\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]$  小于 1 (平均为 0.84), 这说明仅凭  $\text{HCO}_3^-$  并不足以平衡  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$ , 而  $[\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}] / [\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]$  的比值近似为 1 (平均为 1.03) (图6). 这表明不仅是碳酸, 硫酸也参与了碳酸盐岩的风化溶解, 即碳酸和硫酸

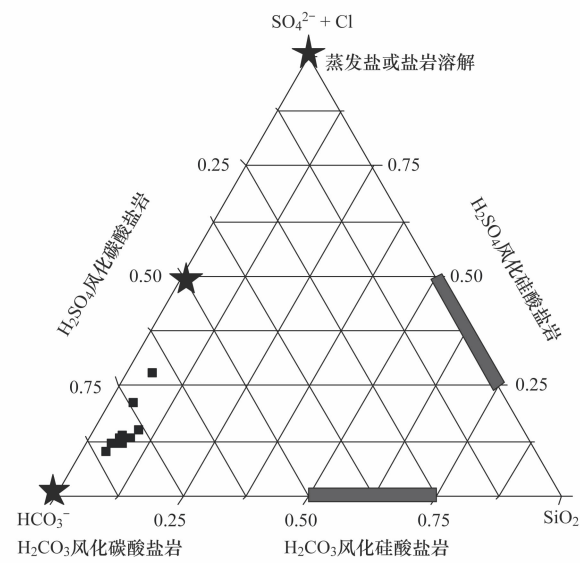


图 4 河水阴离子组成三角图

Fig. 4 Triangular diagrams of anion compositions for river water

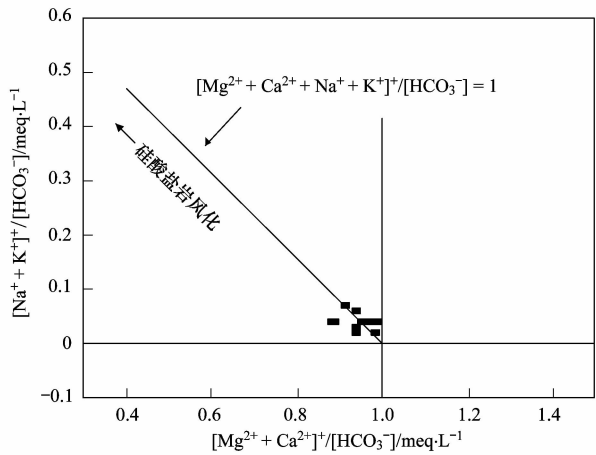


图 5 硅酸盐岩和碳酸盐岩风化的相对贡献

Fig. 5 Relative contributions from silicate and carbonate weathering by carbonic acid

共同参与了碳酸盐岩的溶蚀。

河水溶质中  $\text{SO}_4^{2-}$  主要来源于:石膏等蒸发岩的溶解、硫化物的氧化、大气降雨(酸雨)以及人为输入<sup>[16]</sup>。据研究表明石膏类矿物溶解进入水体中硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}$ 值较高,一般大于20‰,矿床硫化物和煤层氧化形成的硫酸盐的平均 $\delta^{34}\text{S}$ 值分别为9.0‰和-13.0‰<sup>[16,37~40]</sup>。研究区河水中测得 $\delta^{34}\text{S}$ 为7.65‰~8.55‰,并通过分析柳江流域的地层中没有发现明显的石膏和煤系地层。一般认为  $\text{pH} < 5.6$  的降水称为酸性降水<sup>[41]</sup>,据柳州市环境保护局资料显示柳州市2011年酸雨日数占全年降雨日数的37%,并且降水的 $\text{SO}_4^{2-}$ 占离子总量的56%, $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 平均约为6.83,据此判断酸雨类型仍属于硫酸

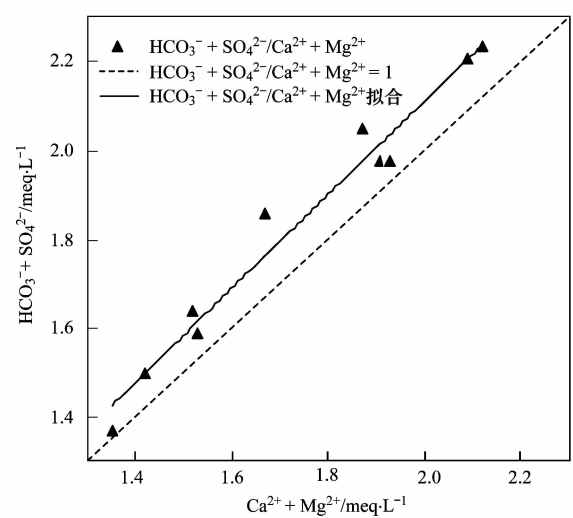


图 6 河水中的  $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]$  与  $[\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}]$  的关系

Fig. 6 Relationship of  $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]$  and  $[\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}]$  in river water

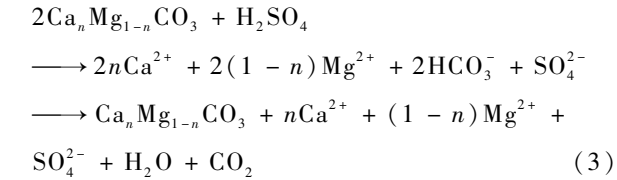
型酸雨<sup>[41]</sup>。这与柳州市以钢铁、汽车、化工、机械和造纸等产业部门为主的工业体系密不可分。所以综上 $\text{SO}_4^{2-}$ 可能主要来自矿床硫化物的氧化和大气酸沉降。 $\text{NO}_3^-$ 主要源于人类在农业活动中施用氮肥及工业活动排放的氮氧化物<sup>[31~34]</sup>,氮肥中 $\text{NH}_4^+$ 通过硝化反应转化为硝酸根,化石燃料的燃烧过程中排放的氮氧化物在大气中反应生成硝酸,这些酸性物质最后通过降雨或河流的冲刷作用最终溶解于河流中。

(3) Cl 是保守元素,基本上没有分馏,所以学者一般认为其主要来自海洋粒子,而人类活动的贡献相对较少<sup>[43,44]</sup>。但通过对比2011年降水中的 $\text{Cl}^-$ 质量浓度(平均约为 $0.79 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )和河流中的 $\text{Cl}^-$ 质量浓度(平均约为 $3.40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ),显然 $\text{Cl}^-$ 不仅来源于大气降水,更多的一部分是来自人类活动的输出。 $\text{K}^+$ 和 $\text{Na}^+$ 分别与 $\text{Cl}^-$ 呈明显的正相关性( $R^2 = 0.843, R^2 = 0.74$ ),表明 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 与 $\text{Cl}^-$ 有相似的来源,再则因为河流流经区有砂页岩和黏土的分布,同时从图5中也可以看出 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 与硅酸盐岩的风化溶解存在联系。综上, $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 主要来自人类活动的输出、大气降水及硅酸盐岩的风化溶解,具体来自各端元的比例还需进一步研究。

3.4 岩溶无机碳通量估算及动态变化分析

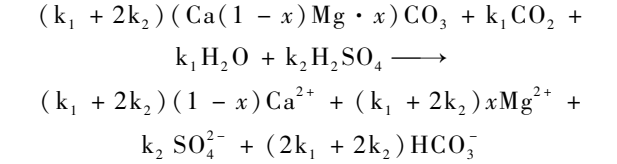
已有研究表明 $\text{HCO}_3^-$ 在海水中的滞留时间约为0.083 Ma(百万年),而 $\text{SO}_4^{2-}$ 在海水中的滞留时间为8.7 Ma<sup>[45]</sup>,较 $\text{HCO}_3^-$ 高出两个数量级,致使 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 参与碳酸盐岩风化溶解的 $\text{HCO}_3^-$ 随着碳酸

盐岩矿物的沉淀,其中的一半又以  $\text{CO}_2$  的形式重新被释放到大气中去,因此  $\text{H}_2\text{SO}_4$  参与的碳酸盐岩风化本质上是一个大气  $\text{CO}_2$  的净释放过程<sup>[16,24]</sup>. 反应方程式如下:



所以,为了准确估算碳汇量,需要扣除  $\text{H}_2\text{SO}_4$  参与碳酸盐岩风化溶解的  $\text{HCO}_3^-$ .

假设  $k_1$  碳酸(mol)、 $k_2$  硫酸(mol)参与了碳酸盐岩的溶蚀,那么反应方程式可表达为:



其中  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{HCO}_3^-$  浓度( $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ )分别为:

$$\begin{aligned} [\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}] &= k_1 + 2k_2 \\ [\text{HCO}_3^-] &= 2k_1 + 2k_2 \end{aligned}$$

根据实测的  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  浓度,可以计算碳酸和硫酸溶蚀碳酸盐岩的量  $k_1$  和  $k_2$ ,进而求出碳酸溶蚀碳酸盐岩的比例  $[k_1/(k_1 + 2k_2)]$  及产生的  $\text{DIC}(\text{HCO}_3^- \text{ 碳酸})$  占总  $\text{DIC}$  的比例  $([\text{HCO}_3^- \text{ 碳酸}]/[\text{HCO}_3^-])$ ,硫酸溶蚀碳酸盐岩的比例  $[2k_2/(k_1 + 2k_2)]$  产生的  $\text{DIC}(\text{HCO}_3^- \text{ 硫酸})$  占总  $\text{DIC}$  的比例  $([\text{HCO}_3^- \text{ 硫酸}]/[\text{HCO}_3^-])$ <sup>[32]</sup>. 研究区河水 pH 年平均值介于 7.63~8.99 之间,因此  $\text{DIC}$  主要以  $\text{HCO}_3^-$  存在(下文用  $\text{DIC}$  代指  $\text{HCO}_3^-$ ).

$$\begin{aligned} k_1/(k_1 + 2k_2) &= ([\text{HCO}_3^-] - [\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}])/ \\ &[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]2k_2/(k_1 + 2k_3) \\ &= 1 - k_1/(k_1 + 2k_3) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [\text{HCO}_3^- \text{ 碳酸}]/[\text{HCO}_3^-] &= 2k_1/[\text{HCO}_3^-] \\ &= 2([\text{HCO}_3^-] - [\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}])/[\text{HCO}_3^-] \\ [\text{HCO}_3^- \text{ 硫酸}]/[\text{HCO}_3^-] &= 1 - [\text{HCO}_3^- \text{ 碳酸}]/[\text{HCO}_3^-] \end{aligned}$$

结果显示  $[\text{HCO}_3^- \text{ 碳酸}]/[\text{HCO}_3^-] = 71.74\%$ ,  $[\text{HCO}_3^- \text{ 硫酸}]/[\text{HCO}_3^-] = 28.26\%$ ,也就是说在总溶解  $\text{DIC}$  中只有 71.74% 的有效  $\text{DIC}$ .

根据岩溶动力学反应方程式,岩溶水中一半  $\text{HCO}_3^-$  来自气态  $\text{CO}_2$ <sup>[46]</sup>,可以用岩溶水化学-径流法来计算岩溶作用中的碳通量  $F$ ,计算公式为<sup>[47]</sup>:

$$F = 1/2 \times Q \times [\text{HCO}_3^-] \times M(\text{CO}_2)/M(\text{HCO}_3^-) \quad (4)$$

式中,  $[\text{HCO}_3^-]$  是径流中所含  $\text{HCO}_3^-$  的浓度( $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ );  $1/2$  指径流中一半碳来自大气;  $Q$  是流域径流量( $\text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ );  $M(\text{CO}_2)$  和  $M(\text{HCO}_3^-)$  分别指  $\text{CO}_2$  和  $\text{HCO}_3^-$  的摩尔质量. 最后在扣除硫酸风化碳酸盐岩溶解的  $\text{HCO}_3^-$  的基础上估算了柳江柳州断面无机碳通量(以  $\text{CO}_2$  计)为  $8.95 \times 10^5 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$ ,其中春季和夏季的无机碳通量贡献显著(图 7),分别占了全年的 38% 和 42%.

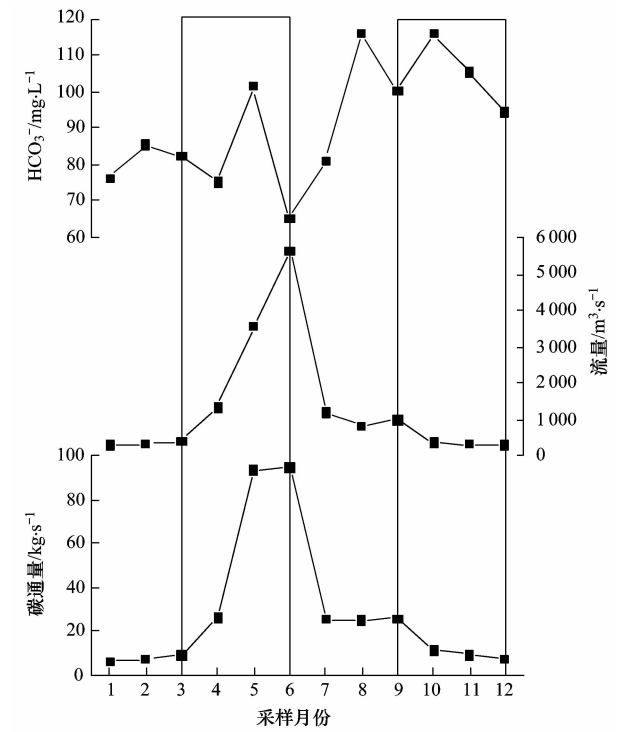


图 7 柳江流域(柳州段) $\text{HCO}_3^-$ 、流量和碳通量动态过程曲线  
Fig. 7 Variation curves of  $\text{HCO}_3^-$ , discharge and carbon flux of Liujiang Basin (Liuzhou Section)

从图 7 还可以看出岩溶碳通量与流量的动态变化几乎一致,表现出良好的线性正相关性( $R^2 = 0.920$ );与之相对应,岩溶碳通量与  $\text{HCO}_3^-$  质量浓度值关系比较复杂,几乎没有明显的线性关系( $R^2 = 0.046$ ). 表明河流流量是影响岩溶碳通量的主控因素,这同文献<sup>[48,49]</sup>“水循环方式是影响岩溶碳汇的主控因子”一致.

4 结论

(1)柳江柳州段的水化学类型为舒卡列夫分类法中的  $\text{HCO}_3^-$ -Ca 型.  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{HCO}_3^-$  分别占阳离子和阴离子总当量的 71.76% 和 73.03%. 河水样品总矿化度(TDS)平均值为  $154.93 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,体现出较强的化学侵蚀作用.

(2)河水的主要离子质量浓度表现出明显的季节变化特征,总体表现为冬季最高,秋季和春季次之,夏季最低. 其中  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{HCO}_3^-$  离子质量浓度受稀释效应和  $\text{CO}_2$  效应的共同作用,表现为夏季最低,秋季最高;其它离子的质量浓度变化受稀释效应、农业活动或两者的共同作用的影响.

(3) $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{HCO}_3^-$  离子的来源主要受控于流域碳酸盐岩的风化溶解,并且碳酸和硫酸共同参与了碳酸盐岩的化学风化.  $\text{SO}_4^{2-}$  可能主要来自矿床硫化物的氧化和大气酸沉降.  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{K}^+$  和  $\text{Na}^+$  则主要受自然过程及不同程度的人类活动的控制.

(4)运用化学质量平衡法,估算出 28.26% 的  $\text{HCO}_3^-$  离子浓度是来自硫酸溶解碳酸盐岩所得. 进而利用水化学-径流法估算出柳江流域柳州断面无机碳通量(以  $\text{CO}_2$  计)为  $8.95 \times 10^5 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$ .

参考文献:

[ 1 ] Solomon S. Climate change 2007-the physical science basis: working group I contribution to the fourth assessment report of the IPCC[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2007. 1-1996.

[ 2 ] 于贵瑞,王秋风,于振良. 陆地生态系统水-碳耦合循环与过程管理研究[J]. 地球科学进展,2004,19(5): 831-839.

[ 3 ] 于贵瑞,王秋风,朱先进. 区域尺度陆地生态系统碳收支评估方法及其不确定性[J]. 地理科学进展,2011,30(1): 103-113.

[ 4 ] 孙会国,汉景泰,张淑荣,等. “05-06”西江特大洪水对河流碳输出通量的影响[J]. 科学通报,2006,51(23): 2773-2779.

[ 5 ] 解晨骥,高全洲,陶贞. 流域化学风化与河流化学研究综述与展望[J]. 热带地理,2012,32(4): 331-337, 356.

[ 6 ] Gaillardet J, Dupre B, Louvat P, *et al.* Global silicate weathering and  $\text{CO}_2$  consumption rates deduced from the chemistry of large rivers[J]. Chemical Geology, 1999, 159(1-4): 3-30.

[ 7 ] Hindshaw R S, Tipper E T, Reynolds B C, *et al.* Hydrological control of stream water chemistry in a glacial catchment (Damma Glacier, Switzerland) [J]. Chemical Geology, 2011, 285(1-4): 215-230.

[ 8 ] Li S Y, Lu X X, He M, *et al.* Major element chemistry in the upper Yangtze River: A case study of the Longchuanjiang River [J]. Geomorphology, 2011, 129(1-2): 29-42.

[ 9 ] 乐嘉祥,王德春. 中国河流水化学特征[J]. 地理学报, 1963,29(1): 2-13.

[ 10 ] 高全洲,沈承德,孙彦敏,等. 珠江流域的化学侵蚀[J]. 地球化学,2001, 30(3): 223-230.

[ 11 ] 张连凯,秦小群,杨慧,等. 珠江流域河流碳输出通量及变化特征[J]. 环境科学, 2013, 34(8): 3025-3034.

[ 12 ] 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): 394-405.

[ 13 ] 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.

[ 14 ] 唐文魁,陶贞,高全洲,等. 桂江主要离子及溶解无机碳的生物地球化学过程[J]. 环境科学,2014,35(6): 2099-2107.

[ 15 ] 张红波. 桂江流域水化学与岩溶碳汇动态变化特征 [D]. 重庆:西南大学, 2013. 16-25.

[ 16 ] 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, 7(4): 404-414.

[ 17 ] Schneider N, Drew D. Methods in karst hydrogeology[M]. New York: Taylor & Francis, 2007. 102-105.

[ 18 ] 康志强,梁礼革,何师意,等. 广西弄拉表层岩溶动力系统水循环碳汇效应研究 [J]. 地球学报,2014,35(4): 481-486.

[ 19 ] 刘再华. 岩石风化碳汇研究的最新进展和展望 [J]. 科学通报,2012,57(2-3): 95-102.

[ 20 ] 刘再华,Drebrodt W,刘恒. 大气  $\text{CO}_2$  汇:硅酸盐风化还是碳酸盐风化的贡献? [J]. 第四纪研究,2011,31(3): 426-430.

[ 21 ] Liu Z H, Drebrodt W G, Wang H J. A new direction in effective accounting for the atmospheric  $\text{CO}_2$  budget: Considering the combined action of carbonate dissolution, the global water cycle and photosynthetic uptake of DIC by aquatic organisms [J]. Earth-Science Reviews, 2010, 99(3-4): 162-172.

[ 22 ] 刘再华, Drebrodt W, 王海静. 一种由全球水循环产生的可能重要的  $\text{CO}_2$  汇[J]. 科学通报,2007, 52(20): 2418-2422.

[ 23 ] 蒋忠诚,袁道先,曹建华,等. 中国岩溶碳汇潜力研究[J]. 地球学报, 2012, 33(2): 129-134.

[ 24 ] 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.

[ 25 ] Wigley T M L. WATSPEC: a computer program for determining equilibrium speciation of aqueous solutions [M]. Norwich: Published for the British Geomorphological Research Group by Geo Abstracts, 1977. 1-49.

[ 26 ] Gao Q Z, Tao Z, Huang X K, *et al.* Chemical weathering and  $\text{CO}_2$  consumption in the Xijiang River basin south China [J]. Geomorphology,2009,106(3-4):324-332.

[ 27 ] Meybeck M. Global chemical weathering of surficial rocks estimated from river dissolved loads [J]. American Journal of Science,1987,287(5):401-428.

[ 28 ] 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.

[ 29 ] 袁道先. 岩溶作用对环境变化的敏感性及其记录[J]. 科学通报, 1995,40(13): 1210-1213.

[ 30 ] 袁道先. 中国岩溶动力系统 [M]. 北京:地质出版社, 2002. 42-45.

[ 31 ] 徐尚全,杨平恒,殷建军,等. 重庆雪玉洞岩溶地下河地球化学敏感性研究[J]. 环境科学,2013, 34(1): 77-83.

[ 32 ] 张兴波,蒋勇军,邱述兰,等. 农业活动对岩溶作用碳汇的

影响——以重庆青木关地下河流域为例 [J]. 地球科学进展,2012, **27**(4): 466-474.

[33] 汪智军, 杨平恒, 旷颖仑, 等. 基于<sup>15</sup>N 同位素示踪技术的地下河硝态氮来源时空变化特征分析[J]. 环境科学,2009,**30**(12): 3548-3554.

[34] 蒲俊兵, 袁道先, 扈志勇, 等. 高分辨率监测岩溶地下水 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的动态变化及对外界环境的响应[J]. 环境科学, 2011,**32**(3): 680-686.

[35] 张凌云, 李家文, 吴炫柯. 柳州市农业界限温度与生产季节分析[J]. 安徽农业科学,2009,**37**(30): 14802-14851.

[36] 刘再华, Dreybrodt W, 李华举. 灰岩和白云岩溶解速率控制机理的比较 [J]. 地球科学——中国地质大学,2006,**31**(3): 411-416.

[37] 刘平. 我国主要汞矿床的辰砂硫同位素组成 [J]. 矿床地质,1992, **11**(3): 213-220.

[38] 吴攀, 刘丛强, 张国平, 等. 矿山环境地表水系的硫同位素研究——以贵州赫章后河为例[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2007, **26**(3): 224-227.

[39] Zhang G P, Liu C Q, Yang Y G, *et al.* Characterization of heavy metal and sulphur isotope in water and sediments of a mine-tailing area rich in carbonate[J]. Water, Air and Soil Pollution, 2004, **155**(1-4): 51-62.

[40] 夏学惠. 贵州三岔河硫铁矿矿床中假象黄铁矿的发现及其成因意义 [J]. 化工地质,1994, **16**(1): 22-28.

[41] 侯青, 赵艳霞. 2007 年中国区域性酸雨的若干特征[J]. 气候变化研究进展,2009,**5**(1): 7-11.

[42] 张新民, 柴发合, 王淑兰, 等. 中国酸雨研究现状 [J]. 环境科学研究,2010, **23**(5): 527-532.

[43] 姚小红, 黄美元, 高会旺, 等. 沿海地区海盐和大气污染物反应的致酸作用 [J]. 环境科学, 1998, **17**(4): 22-27.

[44] 张红波, 于爽, 何师意, 等. 桂林岩溶区大气降水的化学特征分析 [J]. 中国岩溶,2012,**31**(3): 80-86.

[45] Berner E K, Berner R A. The global water cycle: Geochemistry and environment[J]. Englewood Cliffs: Prentice Hall,1987, **69**(4): 397.

[46] Mook W G. <sup>13</sup>C in atmospheric CO<sub>2</sub> [J]. Netherlands Journal of Sea Research, 1986, **20**(2-3): 211-223.

[47] 刘再华. 碳酸盐岩岩溶作用对大气 CO<sub>2</sub> 沉降的贡献 [J]. 中国岩溶, 2000, **19**(4): 293-300.

[48] 康志强, 袁道先, 常勇, 等. 岩溶碳汇的主控因子——水循环 [J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2011, **41**(5): 1542-1547.

[49] Yu S, Du W Y, Sun P A, *et al.* Study on the hydrochemistry character and carbon sink in the middle and upper reaches of the Xijiang River basin [J]. Environmental Earth Sciences, 2014, doi: 10.1007/s12665-014-3771-y.

## CONTENTS

|                                                                                                                                                                                                             |                                                                      |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| Potential Source Contribution Analysis of the Particulate Matters in Shanghai During the Heavy Haze Episode in Eastern and Middle China in December, 2013 .....                                             | LI Li, CAI Jun-lin, ZHOU Min ( 2327 )                                |
| Composition and Regional Characteristics of Atmosphere Aerosol and Its Water Soluble Ions over the Yangtze River Delta Region in a Winter Haze Period .....                                                 | WANG Man-ting, ZHU Bin, WANG Hong-lei, <i>et al.</i> ( 2337 )        |
| Chemical Species of PM <sub>2.5</sub> in the Urban Area of Beijing .....                                                                                                                                    | LIU Bao-xian, YANG Dong-yan, ZHANG Da-wei, <i>et al.</i> ( 2346 )    |
| Numerical Study on the Characteristics of Regional Transport of PM <sub>2.5</sub> in Shandong Province During Spring in 2014 .....                                                                          | JIA Hai-ying, CHENG Nian-liang, HE You-jiang, <i>et al.</i> ( 2353 ) |
| Characteristics of Water-Soluble Inorganic Ions in PM <sub>2.5</sub> Emitted from Coal-Fired Power Plants .....                                                                                             | MA Zi-zhen, LI Zhen, JIANG Jing-kun, <i>et al.</i> ( 2361 )          |
| Direct Observation on the Temporal and Spatial Patterns of the CO <sub>2</sub> Concentration in the Atmospheric of Nanjing Urban Canyon in Summer .....                                                     | GAO Yun-qiu, LIU Shou-dong, HU Ning, <i>et al.</i> ( 2367 )          |
| Emission Factors of Vehicle Exhaust in Beijing .....                                                                                                                                                        | FAN Shou-bin, TIAN Ling-di, ZHANG Dong-xu, <i>et al.</i> ( 2374 )    |
| Adsorption Capacity of the Air Particulate Matter in Urban Landscape Plants in Different Polluted Regions of Beijing .....                                                                                  | ZHANG Wei-kang, WANG Bing, NIU Xiang ( 2381 )                        |
| Major Air Pollutant Emissions of Coal-Fired Power Plant in Yangtze River Delta .....                                                                                                                        | DING Qing-qing, WEI Wei, SHEN Qun, <i>et al.</i> ( 2389 )            |
| Estimation of N <sub>2</sub> O Emission from Anhui Croplands by Using a Regional Nitrogen Cycling Model IAP-N .....                                                                                         | HAN Yun-fang, HAN Sheng-hui, YAN Ping ( 2395 )                       |
| Evaluation on the Impacts of Different Background Determination Methods on CO <sub>2</sub> Sources and Sinks Estimation and Seasonal Variations .....                                                       | ZHANG Fang, ZHOU Ling-xi, WANG Yu-zhao ( 2405 )                      |
| Measured and Predicted Aquatic Life Criteria and Risk Assessment of Chromium ( VI ) in Liaohe River .....                                                                                                   | WANG Xiao-nan, YAN Zhen-guang, LIU Zheng-tao, <i>et al.</i> ( 2414 ) |
| Pollution and Potential Ecology Risk Evaluation of Heavy Metals in River Water, Top Sediments on Bed and Soils Along Banks of Bortala River, Northwest China .....                                          | ZHANG Zhao-yong, Jilili Abuduwalili, JIANG Feng-qing ( 2422 )        |
| Influencing Factors for Hydrochemistry and δ <sup>13</sup> C <sub>DIC</sub> of Karst Springs .....                                                                                                          | ZHAO Rui-yi, LÜ Xian-fu, LIU Zi-qi, <i>et al.</i> ( 2430 )           |
| Hydrochemical Characteristics and the Dissolved Inorganic Carbon Flux in Liuzhou Section of Liujiang Basin .....                                                                                            | YUAN Ya-qiong, HE Shi-yi, YU Shi, <i>et al.</i> ( 2437 )             |
| Characteristics of Total Nitrogen and Total Phosphorus Pollution and Eutrophication Assessment of Secondary River in Urban Chongqing .....                                                                  | QING Xu-yao, REN Yu-fen, LÜ Zhi-qiang, <i>et al.</i> ( 2446 )        |
| Static Migration and Release of Dibutyl-Phthalate in the Fluctuating Zone of Three Gorges Reservoir .....                                                                                                   | WANG Fa, WANG Qiang, MU Zhi-jian, <i>et al.</i> ( 2453 )             |
| Effect of Drought and Subsequent Re-wetting Cycles on Transferable Nitrogen and Its Form Distribution in the Sediment of Water Level Fluctuating Zone in the Tributary of Three Gorge Reservoir Areas ..... | LIN Jun-jie, ZHANG Shuai, YANG Zhen-yu, <i>et al.</i> ( 2459 )       |
| Distribution of Chlorophyll-a and Eutrophication State in Tianchi Lake of Tianshan Mountains in Summer .....                                                                                                | WANG Bin, MA Jian, WANG Yin-ya, <i>et al.</i> ( 2465 )               |
| Vertical Distribution Characteristics and Analysis in Sediments of Xidaihai Lake .....                                                                                                                      | DUAN Mu-chun, XIAO Hai-feng, ZANG Shu-ying ( 2472 )                  |
| Phytoplankton Community Structure and Water Quality Assessment in Jialing River After the Impoundment of Caojie Reservoir .....                                                                             | YANG Min, ZHANG Sheng, LIU Shuo-ru ( 2480 )                          |
| Analysis of Prokaryotic Community Structure in River Waters of the Ningbo Sanjiang Mouth .....                                                                                                              | HU An-yi, LI Jiang-wei, YANG Xiao-yong, <i>et al.</i> ( 2487 )       |
| Effects of Perfluoroalkyl Substances on the Microbial Community Structure in Surface Sediments of Typical River, China .....                                                                                | SUN Ya-jun, WANG Tie-yu, PENG Xia-wei, <i>et al.</i> ( 2496 )        |
| Coupling Effects of Decomposed <i>Potamogeton crispus</i> and Growing <i>Ceratophyllum demersum</i> on Water Quality and Plant Growth .....                                                                 | MA Yue, WANG Guo-xiang, CAO Xun, <i>et al.</i> ( 2504 )              |
| Bioretention Media Screening for the Removal of Phosphorus in Urban Stormwater .....                                                                                                                        | LI Li-qing, GONG Yan-fang, YAN Zi-qin, <i>et al.</i> ( 2511 )        |
| Treatment of Urban Runoff Pollutants by a Multilayer Biofiltration System .....                                                                                                                             | WANG Xiao-lu, ZUO Jian-e, GAN Li-li, <i>et al.</i> ( 2518 )          |
| Effect of Three Typical Disinfection Byproducts on Bacterial Antibiotic Resistance .....                                                                                                                    | LÜ Lu, ZHANG Meng-lu, WANG Chun-ming, <i>et al.</i> ( 2525 )         |
| Laboratory Investigation of DNAPL Migration Behavior and Distribution at Varying Flow Velocities Based on Light Transmission Method .....                                                                   | GAO Yan-wei, ZHENG Fei, SHI Xiao-qing, <i>et al.</i> ( 2532 )        |
| Comparative Study of Benzotriazole Electrochemical Oxidation at Boron-doped Diamond and PbO <sub>2</sub> Anodes .....                                                                                       | WU Juan-li, ZHANG Jia-wei, WANG Ting, <i>et al.</i> ( 2540 )         |
| Sorption of <i>o</i> -Phthalate onto Calcite in Open-System .....                                                                                                                                           | LI Zhen-xuan, HUANG Li-dong, CHEN Yan-fang, <i>et al.</i> ( 2547 )   |
| Adsorption Behaviors of Lead on Multi-Walled Carbon Nanotube-Hydroxyapatite Composites .....                                                                                                                | ZHANG Jin-li, LI Yu ( 2554 )                                         |
| Synthesis and Study on Adsorption Property of Congo Red Molecularly Imprinted Polymer Nanospheres .....                                                                                                     | CHANG Zi-qiang, CHEN Fu-bin, ZHANG Yu, <i>et al.</i> ( 2564 )        |
| Simultaneous Removal of Cd( II ) and Phenol by Titanium Dioxide-Titanate Nanotubes Composite Nanomaterial Synthesized Through Alkaline-Acid Hydrothermal Method .....                                       | LEI Li, JIN Yin-jia, WANG Ting, <i>et al.</i> ( 2573 )               |
| Immobilization of Estrogen-degrading Bacteria to Remove the 17β-estradiol and Diethylstilbestrol from Polluted Water and Cow Dung .....                                                                     | LI Xin, LING Wan-ting, LIU Jing-xian, <i>et al.</i> ( 2581 )         |
| Optoelectronic PCB Wastewater Treatment by Partial Nitrification-ANAMMOX Integrative Reactor .....                                                                                                          | YUAN Yan, LI Xiang, ZHOU Cheng, <i>et al.</i> ( 2591 )               |
| Treatment of Petrochemical Treatment Plant Secondary Effluent by Fenton Oxidation .....                                                                                                                     | WANG Yi, WU Chang-yong, ZHOU Yue-xi, <i>et al.</i> ( 2597 )          |
| Comprehensive Toxicity Evaluation and Toxicity Identification Used in Tannery and Textile Wastewaters .....                                                                                                 | HUANG Li, CHEN Wen-yan, WAN Yu-shan, <i>et al.</i> ( 2604 )          |
| Carbon/nitrogen Removal and Bacterial Community Structure Change in an A/O Activated Sludge System Under Different Dissolved Oxygen Conditions .....                                                        | CHEN Yan, LIU Guo-hua, FAN Qiang, <i>et al.</i> ( 2610 )             |
| ORP in the Main Anoxic Stage as the Control Parameter for Nitrogen and Phosphorus Removal in the Single Sludge System with a Continuous Flow .....                                                          | WANG Xiao-ling, SONG Tie-hong, YIN Bao-yong, <i>et al.</i> ( 2617 )  |
| Cultivation of Aerobic Granular Sludge with Real Low Concentration Domestic Wastewater and Its Denitrification Performances Under the Continuous Flow .....                                                 | YAO Li, XIN Xin, LU Hang, <i>et al.</i> ( 2626 )                     |
| Heavy Metal Contamination in Farmland Soils at an E-waste Disassembling Site in Qingyuan, Guangdong, South China .....                                                                                      | ZHANG Jin-lian, DING Jiang-feng, LU Gui-ning, <i>et al.</i> ( 2633 ) |
| Residues and Spatial Distribution Characteristics of Organochlorine Pesticides DDTs in Soil of Linyi City, Shandong Province .....                                                                          | YU Chao, WANG Zeng-hui, WANG Hong-jin, <i>et al.</i> ( 2641 )        |
| Assessment of Soil Fluorine Pollution in Jinhua Fluorite Ore Areas .....                                                                                                                                    | YE Qun-feng, ZHOU Xiao-ling ( 2648 )                                 |
| Response of Straw and Straw Biochar Returning to Soil Carbon Budget and Its Mechanism .....                                                                                                                 | HOU Ya-hong, WANG Lei, FU Xiao-hua, <i>et al.</i> ( 2655 )           |
| Changes of Soil Organic Carbon and Its Influencing Factors of Apple Orchards and Black Locusts in the Small Watershed of Loess Plateau, China .....                                                         | LI Ru-jian, WANG Rui, LI Na-na, <i>et al.</i> ( 2662 )               |
| Impacts of Land Use Changes on Soil Light Fraction and Particulate Organic Carbon and Nitrogen in Jinyun Mountain .....                                                                                     | LEI Li-guo, JIANG Chang-sheng, HAO Qing-ju ( 2669 )                  |
| Soil Enzyme Activities and Their Relationships to Environmental Factors in a Typical Oasis in the Upper Reaches of the Tarim River .....                                                                    | ZHU Mei-ling, GONG Lu, ZHANG Long-long ( 2678 )                      |
| Effects of Different Residue Part Inputs of Corn Straws on CO <sub>2</sub> Efflux and Microbial Biomass in Clay Loam and Sandy Loam Black Soils .....                                                       | LIU Si-yi, LIANG Ai-zhen, YANG Xue-ming, <i>et al.</i> ( 2686 )      |
| Isolation, Identification of a <i>p</i> - <i>tert</i> -Butylcatechol-Degrading Strains and Optimization for Its Degradation by Response Surface Methodology .....                                           | HE Qiang-li, LIU Wen-bin, YANG Hai-jun, <i>et al.</i> ( 2695 )       |
| Isolation, Identification and Characteristic Analysis of an Oil-producing <i>Chlorella</i> sp. Tolerant to High-strength Anaerobic Digestion Effluent .....                                                 | YANG Chuang, WANG Wen-guo, MA Dan-wei, <i>et al.</i> ( 2707 )        |
| Coupled Cytotoxicity of C <sub>60</sub> Nano-Crystal Particle with Cu <sup>2+</sup> to the Mouse Peritoneal Microphage RAW 264. 7 .....                                                                     | YU Ye, BIAN Wei-lin, ZHANG Hui-min, <i>et al.</i> ( 2713 )           |
| Simultaneous Analysis of 18 Glucocorticoids in Surface Water .....                                                                                                                                          | GUO Wen-jing, CHANG Hong, SUN De-zhi, <i>et al.</i> ( 2719 )         |

《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 7 月 15 日 第 36 卷 第 7 期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

( Monthly Started in 1976 )

Vol. 36 No. 7 Jul. 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)<br>北京市环境保护科学研究院<br>清 华 大 学 环 境 学 院                                                                                                                                     | Co-Sponsored     | by | Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection<br>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<br>北京市 2871 信箱(海淀区双清路<br>18 号, 邮政编码:100085)<br>电话:010-62941102, 010-62849343<br>传真:010-62849343<br>E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn<br>http://www. hjkx. ac. cn | Edited           | by | The Editorial Board of Environmental Science ( HUANJING KEXUE )<br>P. O. Box 2871, Beijing 100085, China<br>Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343<br>E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn<br>http://www. hjkx. ac. cn |
| 出 版     | 科 学 出 版 社<br>北京东黄城根北街 16 号<br>邮政编码:100717                                                                                                                                        | Published        | by | Science Press<br>16 Donghuangchenggen North Street,<br>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<br>电话:010-64017032<br>E-mail: journal@ mail. sciencecp. com                                                                                                            | Distributed      | by | Science Press<br>Tel:010-64017032<br>E-mail: journal@ mail. sciencecp. 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<br>(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 国内邮发代号: 2-821  
CN 11-1895/X

国 内 定 价: 120.00 元 国外发行代号: M 205

国 内 外 公 开 发 行