

# 环境科学

(HUANJING KEXUE)

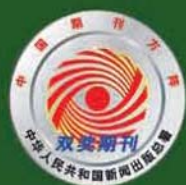
ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第7期

Vol.37 No.7

**2016**

中国科学院生态环境研究中心 主办  
科学出版社 出版



目次

|                                                                                |                                            |
|--------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|
| 2015 年北京市两次红色预警期间 PM <sub>2.5</sub> 浓度特征 .....                                 |                                            |
| ..... 程念亮, 张大伟, 陈添, 石爱军, 孙峰, 刘保献, 邹本东, 王琴, 李倩, 王小菊, 姜磊, 孟凡 (2409)              |                                            |
| 北京市冬季雾霾天人体呼吸高度 PM <sub>2.5</sub> 变化特征对气象因素的响应 .....                            | 张南, 熊黑钢, 葛秀秀, 段鹏程, 毛先如, 王亚龙 (2419)         |
| 兰州大气细颗粒物中多环芳烃污染特征及来源分析 .....                                                   | 李英红, 饶志国, 谭吉华, 段晋春, 马永亮, 贺克斌 (2428)        |
| 南京北郊冬季 PM <sub>2.5</sub> 中芳香酸的测定及来源解析 .....                                    | 张亚飞, 马嫣, 仝鲁, 王振, 王利朋, 朱麟 (2436)            |
| 海洋-大气过程对南海气溶胶数浓度谱分布的影响 .....                                                   | 孔亚文, 盛立芳, 刘骞, 李秀镇 (2443)                   |
| 新疆准东煤田降尘重金属污染及健康风险评价 .....                                                     | 杨春, 塔西甫拉提·特依拜, 侯艳军, 高宇潇, 刘芳, 夏楠 (2453)     |
| 重庆地区大气场降水氢氧同位素变化特征及与大气环流的关系 .....                                              | 温艳茹, 王建力 (2462)                            |
| 湖水氢氧同位素组分的时间变化特征及影响因素分析 .....                                                  |                                            |
| ..... 徐敬争, 肖薇, 肖启涛, 王伟, 温学发, 胡诚, 刘诚, 刘寿东, 李旭辉 (2470)                           |                                            |
| 河水-地下水侧向交互带地球化学特征: 以重庆市马鞍山为例 .....                                             |                                            |
| ..... 张宇, 杨平恒, 王建力, 谢世友, 陈峰, 詹兆君, 任娟, 张海月, 刘黛薇, 孟元可 (2478)                     |                                            |
| 亚热带典型岩溶流水气界面 CO <sub>2</sub> 交换通量变化过程及其环境影响 .....                              | 李丽, 蒲俊兵, 李建鸿, 于爽, 肖琼, 张陶 (2487)            |
| 淹水条件下三峡库区典型消落带土壤释放 DOM 的光谱特征: 紫外-可见吸收光谱 .....                                  |                                            |
| ..... 梁俭, 江韬, 卢松, 魏世强, 王定勇, 陈雪霜, 王齐磊 (2496)                                    |                                            |
| 淹水条件下三峡库区典型消落带土壤释放 DOM 的光谱特征: 荧光光谱 .....                                       |                                            |
| ..... 梁俭, 江韬, 卢松, 魏世强, 王定勇, 陈雪霜, 王齐磊 (2506)                                    |                                            |
| 华东地区某水源水中 13 种磺胺类抗生素的分布特征及人体健康风险评价 .....                                       |                                            |
| ..... 金磊, 姜蕾, 韩琪, 薛佳怡, 叶辉, 曹国民, 林匡飞, 崔长征 (2515)                                |                                            |
| 北京水环境中氯胺酮和去甲氯胺酮的浓度水平 .....                                                     | 张华方, 杨军, 杜鹏, 王琮淙, 李喜青 (2522)               |
| 输水期间于桥水库流域水体中溶解态多环芳烃的分布特征与风险 .....                                             | 昌盛, 赵兴茹, 付青, 郭睿, 王山军 (2530)                |
| 卤系阻燃剂在东江工业水体中的质量浓度及其分配特征 .....                                                 | 何明靖, 李琦, 赵佳渊, 王登祥 (2539)                   |
| 岩溶地下水多环芳烃、脂肪酸分布特征及来源分析 .....                                                   | 谢正兰, 孙玉川, 张媚, 廖昱, 江泽利, 王尊波, 梁作兵 (2547)     |
| 哈尔滨主城区不同下垫面融雪径流污染特性 .....                                                      | 孙夕涵, 刘硕, 万鲁河, 王宏 (2556)                    |
| 降水对泃河水质和水体微生物的影响 .....                                                         | 卢思丹, 孙寓姣, 赵轩, 王蕾, 郑丹阳 (2563)               |
| 不同磷源下铜绿微囊藻的生长差异及对砷酸盐的响应 .....                                                  | 王振红, 张汉鹏, 罗专溪 (2570)                       |
| 布洛芬和双氯芬酸在不同构型人工湿地中的去除行为研究 .....                                                | 景瑞瑛, 杨扬, 戴玉女, 万翔, 邹义萍, 樊静静 (2577)          |
| 化学预氧化对苏氨酸生成三氯乙醛的影响 .....                                                       | 蔡广强, 傅学敏, 刘丽君, 卢小艳, 张金松, 刘嘉祺, 曲莹 (2586)    |
| 活性炭负载 Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 活化过一硫酸盐降解金橙 G .....                       | 王忠明, 陈家斌, 张黎明, 李文卫, 黄天寅 (2591)             |
| 碳纳米管活化过一硫酸盐降解金橙 G 过程及动力学 .....                                                 | 张黎明, 陈家斌, 李文卫, 王忠明, 黄天寅 (2601)             |
| 碳纳米管修饰电极电催化还原去除废水中的氯霉素 .....                                                   | 邓飞, 唐柏彬, 张进忠, 汤民, 刘江 (2610)                |
| 铁刨花-Fenton-絮凝工艺对染料生产废水中 AOX、色度和 TOC 的去除效果研究 .....                              |                                            |
| ..... 舒小铭, 徐灿灿, 文晓刚, 朱静娜, 赵远, 刘锐, 陈吕军 (2618)                                   |                                            |
| Fenton 氧化去除制药企业活性污泥中 AOX 的效果研究 .....                                           | 陈思, 徐灿灿, 刘锐, 李国华, 陈吕军, 郑伟 (2625)           |
| 中试规模微气泡曝气生物膜反应器运行性能评估 .....                                                    | 刘春, 张晶, 张静, 陈晓轩, 张磊, 曹丽亚 (2632)            |
| 基于 CANON 工艺的新型 HABR 反应器生物脱氮性能研究 .....                                          | 鲍林林, 陈婉秋 (2639)                            |
| 异养与硫自养反硝化协同处理高硝氮废水特性研究 .....                                                   | 李祥, 马航, 黄勇, 朱亮, 杨朋兵, 朱强 (2646)             |
| 基于高通量测序的 ABR 厌氧氨氧化反应器各隔室细菌群落特征分析 .....                                         |                                            |
| ..... 陈重军, 张海芹, 汪瑶琪, 喻徐良, 王建芳, 沈耀良 (2652)                                      |                                            |
| NUA-DAS 生态滤池脱氮效果与反硝化菌特征研究 .....                                                | 汪龙眠, 仇皓雨, 车昱晓, 张松贺, 郭照冰, 张毅敏 (2659)        |
| 葡萄藻生物膜贴壁培养处理含钴工业废水与烃类生产的耦合 .....                                               | 程鹏飞, 王艳, 杨期勇, 汤明, 刘天中 (2666)               |
| 拉乌尔菌 sari01 的分离及其异养硝化好氧反硝化特性 .....                                             | 颜薇芝, 郝健, 孙俊松, 史吉平 (2673)                   |
| 海水异养硝化-好氧反硝化芽孢杆菌 SLWX <sub>2</sub> 的筛选及脱氮特性 .....                              | 成钰, 李秋芬, 费聿涛, 张艳 (2681)                    |
| 焦化废水活性污泥中降解硫化物细菌种群多样性分析 .....                                                  | 徐伟超, 蒙小俊, 尹莉, 张玉秀, 李海波, 曹宏斌 (2689)         |
| 浮游微型真核生物群落对电厂温排水增温的响应 .....                                                    | 戴文芳, 阳石页, 阙治家, 熊金波 (2696)                  |
| 磷脂脂肪酸 (PLFA) 法检测蒙古沙冬青根围土壤微生物群落结构 .....                                         | 左易灵, 贺学礼, 王少杰, 赵丽莉 (2705)                  |
| 半干旱区土壤微生物呼吸对极端降水的响应 .....                                                      | 赵慢, 王蕊, 李如剑, 杜兰兰, 吴得峰, 孙棋棋, 高鑫, 郭胜利 (2714) |
| 三峡库区消落带 N <sub>2</sub> O 排放及其影响因素 .....                                        | 李睿, 雷利国, 江长胜, 柴雪思, 黄哲, 范志伟, 郝庆菊 (2721)     |
| 不同量碳源输入梯度下果园排水沟底泥氮素反硝化与 N <sub>2</sub> O 排放研究 .....                            | 高雪梅, 余冬立, 颜晓元, 夏永秋 (2731)                  |
| 冬季污泥堆肥过程温室气体排放特征 .....                                                         | 易建婷, 杨雨洽, 张成, 陈宏, 赵秀兰, 木志坚 (2738)          |
| 藏东南春季拉山土壤中有机氯农药和多环芳烃的浓度分布及来源解析 .....                                           | 罗东霞, 张淑娟, 杨瑞强 (2745)                       |
| 基于地质统计及随机模拟技术的天津武清区土壤重金属源解析 .....                                              | 宋志廷, 赵玉杰, 周其文, 刘潇威, 张铁亮 (2756)             |
| 水热变化对三峡水库消落带紫色土有机碳矿化的影响 .....                                                  | 丁长欢, 王莲阁, 唐江, 慈恩, 谢德体 (2763)               |
| 减磷施肥有机肥对紫色土旱坡地磷素流失的消减效应 .....                                                  | 韩晓飞, 高明, 谢德体, 王子芳, 陈晨 (2770)               |
| 水稻根际与非根际土壤硫素赋存形态转化及其迁移规律 .....                                                 |                                            |
| ..... 杜光辉, 饶伟, 李鑫, 张亚楠, 王代长, 杨军, 化党领, 刘世亮, 李培培, 刘红恩 (2779)                     |                                            |
| 组配改良剂对污染稻田中 Pb、Cd、Cu 和 Zn 钝化效果持续性比较 .....                                      |                                            |
| ..... 吴玉俊, 周航, 杨文骏, 邹紫今, 朱维, 辜娇峰, 彭佩钦, 张平, 曾敏, 廖柏寒 (2791)                      |                                            |
| 生物法回收贵金属铂纳米颗粒及其机制 .....                                                        | 商儒, 朱能武, 康乃馨, 石超宏 (2799)                   |
| 热处理天然褐铁矿制备 γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 及其 NH <sub>3</sub> -SCR 活性探究 ..... | 徐彬, 陈天虎, 刘海波, 朱承驻, 陈冬, 邹雪华, 蒋阳 (2807)      |
| 《环境科学》征订启事 (2569) 《环境科学》征稿简则 (2576) 信息 (2744, 2769, 2790)                      |                                            |

# 亚热带典型岩溶溪流水气界面 CO<sub>2</sub> 交换通量变化过程及其环境影响

李丽<sup>1,2</sup>, 蒲俊兵<sup>2\*</sup>, 李建鸿<sup>1,2</sup>, 于爽<sup>2</sup>, 肖琼<sup>2</sup>, 张陶<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)

**摘要:** 具有较高水体 CO<sub>2</sub> 分压( $p\text{CO}_2$ )的岩溶地下水出露地表后常与大气形成较高的正向 CO<sub>2</sub> 浓度梯度, 因此评价岩溶水体水气界面 CO<sub>2</sub> 交换通量对于岩溶碳循环过程研究具有重要意义. 本文以广西柳州官村地下河补给的地表溪流为研究对象, 详细讨论了岩溶溪流水-气界面 CO<sub>2</sub> 交换通量. 使用静态箱法和手持式二氧化碳测量仪 GM70 对脱气通量进行检测, 结果表明, 溪流的 CO<sub>2</sub> 交换通量以脱气为主, 地下河出口(G1 点)脱气通量变化范围为 139.48 ~ 890.84  $\text{mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ , 平均值为 445.72  $\text{mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ , 溪流下游(G2 点)脱气通量变化范围为 16.54 ~ 844.18  $\text{mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ , 平均值为 159.81  $\text{mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ , 脱气通量的时空变化特征表现为雨季要大于旱季, 地下河出口地区要大于下游地区. 溪流 CO<sub>2</sub> 脱气会对附近空气中 CO<sub>2</sub> 气体碳同位素( $\delta^{13}\text{C}\text{-CO}_2$ )产生影响, 使溪流附近空气中 CO<sub>2</sub> 气体碳同位素( $\delta^{13}\text{C}\text{-CO}_2$ )值逐渐偏负, 并表现出明显的时空变化, 即  $\delta^{13}\text{C}\text{-CO}_2$  雨季偏负于旱季, G1 点  $\delta^{13}\text{C}\text{-CO}_2$  偏负于 G2 点. 并且由于脱气作用的进行, 溪流的水化学性质沿流程变化, 表现为  $\text{HCO}_3^-$  沿流程逐渐降低, pH 值升高, 电导率降低,  $p\text{CO}_2$  沿流程递减, 常见碳酸盐矿物的饱和指数 SIc 逐渐升高,  $\delta^{13}\text{C}\text{-DIC}$  值逐渐偏正.

**关键词:** 岩溶地表溪流; CO<sub>2</sub> 脱气; 通量; 影响因素; 官村岩溶地表溪流

中图分类号: X144 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)07-2487-09 DOI: 10.13227/j.hj.kx.2016.07.010

## Variations of CO<sub>2</sub> Exchange Fluxes Across Water-air Interface and Environmental Meaning in a Surface Stream in Subtropical Karst Area, SW China

LI Li<sup>1,2</sup>, PU Jun-bing<sup>2\*</sup>, LI Jian-hong<sup>1,2</sup>, YU Shi<sup>2</sup>, XIAO Qiong<sup>2</sup>, ZHANG Tao<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)

**Abstract:** CO<sub>2</sub> cycle process or sources/sinks are not only the basis of understanding and responding to global climate change, but also the core of the current global climate change research. Gas exchange across water-air interface in terrestrial surface water is an important way of nutrient elements (carbon, nitrogen) exchange between aquatic ecosystems and ambient air. Escaping CO<sub>2</sub> gas from surface water is also actively involved in the modern carbon cycle. In the material cycle in karst regions, CO<sub>2</sub> plays a key role in karst processes, driving the formation of karst features. Karst groundwater with high water CO<sub>2</sub> partial pressure ( $p\text{CO}_2$ ) often shows highly positive CO<sub>2</sub> concentration gradient to atmosphere after it is discharged to surface, so the evaluation of CO<sub>2</sub> exchange fluxes across karst water-air interface is important for karst carbon cycle research. This paper researched CO<sub>2</sub> exchange fluxes across water-air interface in the karst surface stream in detail which was fed by Guancun subterranean stream in Liuzhou city, Guangxi province. Closed static chamber method and portable hand-holding CO<sub>2</sub> sensor (GM70) were both employed in CO<sub>2</sub> exchange fluxes monitoring. The results showed that CO<sub>2</sub> degassing was the mainly form of CO<sub>2</sub> exchange across the steam water-air interface. CO<sub>2</sub> degassing flux in subterranean stream outlet (G1 site) ranged from 139.48 to 890.84  $\text{mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$  with an average of 445.72  $\text{mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ . CO<sub>2</sub> degassing flux in stream downstream site (G2 site) ranged from 16.54 to 844.18  $\text{mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$  with an average of 159.81  $\text{mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ . The CO<sub>2</sub> degassing flux in G1 site was higher than that in G2 site. CO<sub>2</sub> degassing fluxes in rainy season in both G1 and G2 site were higher than those in dry season. Stable carbon analysis of CO<sub>2</sub> gas ( $\delta^{13}\text{C}\text{-CO}_2$ ) found that CO<sub>2</sub> degassing from karst stream might influence air CO<sub>2</sub> carbon isotope near water surface, which resulted in the more negative  $\delta^{13}\text{C}\text{-CO}_2$  value with the increase of CO<sub>2</sub> degassing flux. Significant spatio-temporal variations of  $\delta^{13}\text{C}\text{-CO}_2$  were found, and the  $\delta^{13}\text{C}\text{-CO}_2$  in the rainy season was more negative than that in dry season and  $\delta^{13}\text{C}\text{-CO}_2$  in G1 site was more negative than that in G2 site. As a result of stream CO<sub>2</sub> degassing, the hydrochemical characteristics of steam varied along stream running, which resulted in decrease of  $\text{HCO}_3^-$ , EC and  $p\text{CO}_2$  and increase of

收稿日期: 2016-01-06; 修订日期: 2016-03-03

基金项目: 国家自然科学基金项目(41572234, 41202185); 国土资源部公益性行业科研专项(201311148)

作者简介: 李丽(1992 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为岩溶环境与全球气候变化, E-mail: 894123302@qq.com

\* 通讯联系人, E-mail: junbingpu@karst.ac.cn

pH, SI<sub>c</sub> and  $\delta^{13}\text{C}$ -DIC in the stream.

**Key words:** karst surface stream;  $\text{CO}_2$  degassing; fluxes; influencing factors; Guancun karst subterranean stream

$\text{CO}_2$  是最重要的温室气体,其循环过程和源汇收支是认识和应对全球气候变化的基础,也是当前全球气候变化研究的核心. 陆地地表水体水-气界面气体交换是水生生态系统中碳、氮等生源要素同大气进行物质交换的重要途径之一<sup>[1]</sup>,从地表水体中逸出的  $\text{CO}_2$  气体也积极地参与了现代碳循环过程. 在岩溶地区的物质循环过程中, $\text{CO}_2$  积极地参与岩溶作用,驱动岩溶作用进行. 由于受到地表生态环境、土壤  $\text{CO}_2$  含量和碳酸盐岩溶蚀作用的影响,岩溶地下水具有较高的  $\text{HCO}_3^-$  含量,当其从含水层排泄后,同大气形成较高的  $\text{CO}_2$  正向浓度梯度<sup>[2]</sup>,并强烈脱气,进而驱动岩溶水体中的钙、镁等元素沉积. 这一过程又受到降雨、气温、水生光合生物新陈代谢作用、土地利用变化等因素的影响<sup>[3-8]</sup>,十分复杂.

岩溶水体水-气界面  $\text{CO}_2$  交换通量是评价岩溶作用碳汇通量和解决岩溶碳汇稳定性问题的关键,当前对岩溶水体水-气界面  $\text{CO}_2$  交换通量的研究工作主要集中在  $\text{CO}_2$  脱气驱动碳酸钙沉积(钙华,洞穴沉积物)及对水体水化学性质的改变方面.  $\text{CO}_2$  脱气是驱动碳酸钙沉积的关键因素. 有研究指出较高的水-气  $\text{CO}_2$  分压差配合较高的温度和较低的流量促进了夏秋季节钙华沉积速率,同时在流速大的瀑布处, $\text{CO}_2$  脱气显著,钙华沉积较快<sup>[3]</sup>.  $\text{CO}_2$  脱气作用也能够显著改变水体水化学特征,四川黄龙泉钙华沉积溪流的监测结果显示,在 3.5 km 的溪流中,由于  $\text{CO}_2$  脱气,水体  $\text{CO}_2$  分压从泉水出口的  $140\,000 \times 10^{-6}$  左右降低到  $1\,000 \times 10^{-6}$ ,而  $\text{HCO}_3^-$  浓度则由泉水出口的  $750\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  左右降低到  $300\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  左右<sup>[9]</sup>. 四川黄龙属于地热水补给,在一些岩溶泉或地下河补给的溪流中也存在类似现象. 表层岩溶泉出露地表后由于具有较大的水体  $\text{CO}_2$  分压,其水-气界面  $\text{CO}_2$  交换通量以脱气为主. 重庆南川区柏树湾表层岩溶泉出露地表后在约 300 m 的流程内,夏季水体  $p\text{CO}_2$  从约  $20\,000 \times 10^{-6}$  左右降低到  $2\,000 \times 10^{-6}$  的左右,其中脱气量约  $35.82\text{ kg}\cdot\text{d}^{-1}$ ,只占岩溶泉碳汇总量的 22.4%,并未全部返回大气<sup>[10]</sup>. 然而,在贵州茂兰的研究指出,表层岩溶泉出露地表后,流经富含水生光合生物的水池时,水-气界面  $\text{CO}_2$  交换通量在中午表现为负通量,即此时水生光合生物对岩溶水体碳的固定达到了最大程度,并还

额外吸收大气  $\text{CO}_2$  进行光合作用,其通量值为  $-3\,600\text{ mg}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$ ,而在早、晚以  $\text{CO}_2$  脱气为主,存在明显的昼夜尺度变化<sup>[11]</sup>. 由于地表溪流中水生光合生物的广泛存在,其新陈代谢作用将显著地影响岩溶水体的  $\text{CO}_2$  动态变化,并改变其交换通量方向,这就进一步增加了水-气界面  $\text{CO}_2$  交换通量评价的复杂性<sup>[12-15]</sup>. 岩溶水体水-气界面  $\text{CO}_2$  交换通量研究是准确评价地下水对全球陆地水体  $\text{CO}_2$  释放贡献的关键,然而目前发表的研究成果中专门针对典型岩溶水体水-气界面  $\text{CO}_2$  交换通量以及  $\text{CO}_2$  脱气与水化学的相互影响机制的研究较少. 本文通过在广西柳州融安县官村地下河出口及其补给的长 1.35 km 的地表溪流下游进行  $\text{CO}_2$  脱气通量一个水文年多时空尺度的监测研究,揭示典型岩溶地表溪流  $\text{CO}_2$  脱气过程及其影响因素,以期对岩溶碳汇准确评价提供科学支撑.

## 1 材料与方法

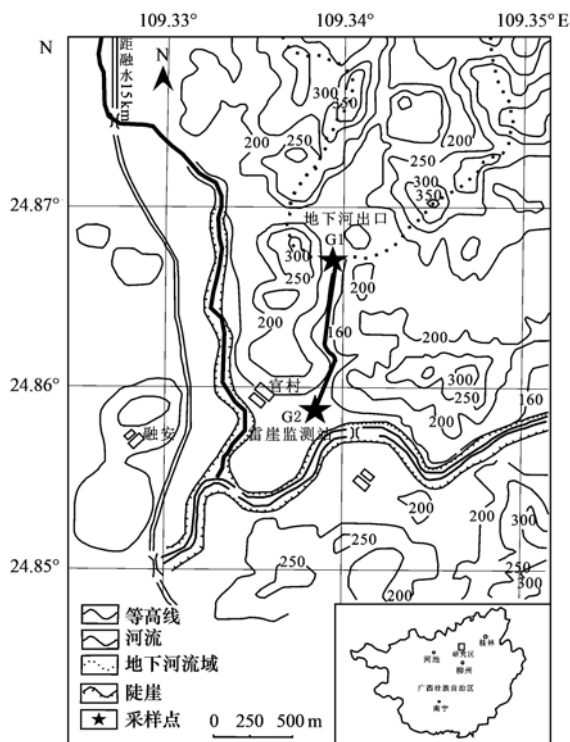
### 1.1 研究区概况

研究区位于广西壮族自治区柳州市融安县大良镇官村,是官村岩溶地下河补给形成的地表岩溶溪流(典型岩溶地下水补给溪流),流经山口村、官村、雷崖村,最后汇入融江的重要支流——石门河中(图1). 官村地下河出口处经度为  $109^\circ20'3.41''\text{E}$ , 纬度为  $24^\circ52'5.34''\text{N}$ ,海拔约 160 m,研究区属于典型的亚热带岩溶峰丛山区,广泛发育落水洞、岩溶洼地、洞穴等岩溶形态. 流域内主要地层为上泥盆统融县组灰岩(含有白云岩夹层),酸不溶物含量极低. 区域年均气温为  $20^\circ\text{C}$ ,年均降水量  $1\,750\text{ mm}$ ,存在明显雨季、旱季,雨季为每年 3~8 月(约占全年降水量的 90%),旱季为每年 9 月至次年 2 月. 溪流全长约 1.35 km,坡度较缓( $<2\text{ m}\cdot\text{km}^{-1}$ ),平均宽度约 5.2 m,平均深度约 0.5 m,溪流河道中黑藻、金鱼藻、苦草等水生植物丰富.

### 1.2 研究方法

在官村地下河地表溪流自出口至下游雷崖监测站设置两个监测点 G1(出口)、G2(雷崖监测站)(图1),于 2014 年 8 月至 2015 年 7 月进行一个水文年的监测及采样工作.

利用德国 WTW 公司 Multi3430 多参数水质监测仪监测 G1, G2 点 pH、水温( $T$ )、电导率( $\text{SpC}$ )和



修改自文献[16]

图1 研究区示意

Fig. 1 Location map of study sites

溶解氧(DO),其记录精度分别为0.001 pH单位,0.1℃,1  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 和0.01  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . 用德国Merck公司碱度计现场滴定  $\text{HCO}_3^-$  含量,精度为0.1  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ . 在2014年8月至2015年7月期间每月中旬采集水样,水样均经直径50 mm,0.45  $\mu\text{m}$ 的醋酸纤维滤膜过滤. 取30 mL水样储存于高密度聚乙烯瓶中并加入3~5滴饱和  $\text{HgCl}_2$  溶液,用于测定水体溶解无机碳同位素组成. 取100 mL过滤水样用于测定阴离子. 取50 mL过滤水样装于事先用1:1的  $\text{HNO}_3$  溶液清洗过的聚乙烯瓶中,立即加入浓硝酸5~8滴,用于测定阳离子.  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  阴离子采用美国戴安公司ICS-900离子色谱仪分析, $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  阳离子采用美国ICP-OES光谱仪分析(IRIS Intrepid II XSP, Thermo Fisher Scientific, USA). 阴阳离子分析误差 $<5\%$ . 水样溶解无机碳同位素组成( $\delta^{13}\text{C-DIC}$ )利用连有Gas Bench II装置的MAT 253质谱仪测试, $\delta^{13}\text{C-DIC}$ 以V-PDB标准给出,分析误差 $<0.15\%$ . 根据相关阴阳离子浓度,利用WATSPEC<sup>[17]</sup>软件计算水体二氧化碳分压( $p\text{CO}_2$ )和方解石饱和指数(SIc).

2014年8月至2015年7月每月中旬对G1和

G2点采用自主设计制作的浮游静态箱<sup>[18,19]</sup>进行水-气界面CO<sub>2</sub>脱气通量观测. 箱体下水之前,接通风扇电源并将箱体倒置5 min,使箱内气体混合均匀,静态箱下水后,利用小型气泵采集采样箱内气体作为背景浓度,然后分别隔0、5、10、15 min采集一次气样,共采集5次历时35 min,气样袋取回实验室后48 h内用Agilent 7890B气相色谱仪进行CO<sub>2</sub>气体浓度测试,测试精度为 $0.01 \times 10^{-6}$ . 气体测试工作均在国土资源部、广西岩溶动力学重点实验室完成. 为同浮游静态箱法监测数据进行对比,气样采集期内还同时使用Vaisala CARBOCAP GM70便携式二氧化碳测量仪对溪流CO<sub>2</sub>交换通量进行连续监测,并计算出CO<sub>2</sub>脱气通量. 静态箱法与便携式二氧化碳测量仪GM70的CO<sub>2</sub>交换通量计算公式相同,只是两者的CO<sub>2</sub>浓度与时间关系的斜率不同,计算公式为<sup>[20]</sup>:

$$\text{Flux} = \frac{\text{Slope} \times F_1 \times F_2 \times V}{F_3 \times S} \quad (1)$$

式中, Slope 为时间-浓度关系中的斜率( $\times 10^{-6} \text{ min}^{-1}$ );  $F_1$  为分子的摩尔质量( $\text{CO}_2$ ,  $44 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ );  $F_2$  为分钟和小时的转换系数(60);  $V$  为浮游箱内套入的空气体积( $\text{m}^3$ );  $F_3$  为  $\mu\text{g}$  和  $\text{mg}$  的转换系数(1000),  $S$  为水上浮游箱的表面积( $\text{m}^2$ ); Flux 为温室体通量 [ $\text{mg}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$ ]. G1、G2点两种监测方法计算得出的CO<sub>2</sub>脱气通量数据具有显著的相关性( $R^2$ 为0.96和0.99)(图2),证明浮游静态箱测试数据可靠. 本文所分析的CO<sub>2</sub>脱气通量采用静态箱法(FC)所得出的数据. 为了明确岩溶溪流CO<sub>2</sub>脱气过程及其影响因素,分别于2014年10、12月,2015年5、7月采集溪流逸出的CO<sub>2</sub>气体并测试其碳同位素组成. 由于数据保存或仪器故障等原因,造成2014年9月以及部分数据丢失,文中图表数据缺失处不作一一说明.

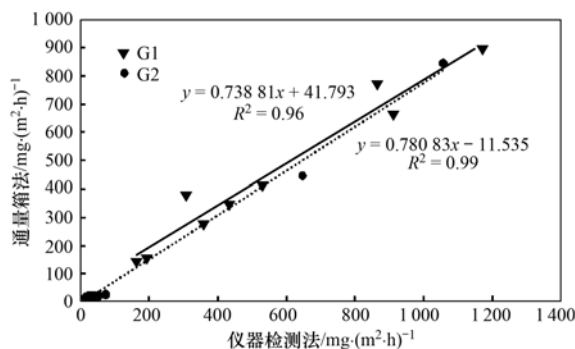


图2 两种监测方法的相关性

Fig. 2 Correlation between two monitoring methods

## 2 结果与讨论

### 2.1 溪流 CO<sub>2</sub> 脱气通量季节变化

如图 3 显示了通量箱法获得的水体 CO<sub>2</sub> 脱气通量季节变化. 从中可知 G1、G2 点的 CO<sub>2</sub> 交换通量均为正值,表示水体向大气排放 CO<sub>2</sub>. 监测结果表明,G1 点的 CO<sub>2</sub> 脱气通量变化范围为 139.48 ~ 890.84 mg·(m<sup>2</sup>·h)<sup>-1</sup>,平均值为 445.72 mg·(m<sup>2</sup>·h)<sup>-1</sup>,G2 点的 CO<sub>2</sub> 脱气通量变化范围为 16.54 ~ 844.18 mg·(m<sup>2</sup>·h)<sup>-1</sup>,平均值为 159.81 mg·(m<sup>2</sup>·h)<sup>-1</sup>,除 2015 年 6 月监测数据外,G1 点 CO<sub>2</sub> 脱气通量要显著高于 G2 点,前者约是后者的 2.79 倍,说明大多数时候地下河出口地区的 CO<sub>2</sub> 脱气强度要高于下游地区. G1 点的 CO<sub>2</sub> 交换通量在旱季平均值为 311.20 mg·(m<sup>2</sup>·h)<sup>-1</sup>,雨季平均值为 613.87 mg·(m<sup>2</sup>·h)<sup>-1</sup>,而 G2 点旱季平均值为 20.71 mg·(m<sup>2</sup>·h)<sup>-1</sup>,雨季平均值为 333.69 mg·(m<sup>2</sup>·h)<sup>-1</sup>. 在季节尺度上,两个监测点均表现出雨季 CO<sub>2</sub> 脱气强度要显著高于旱季的特征,两个点的脱气量均表现出雨季要大于旱季的特征,说明雨季较高的水体 pCO<sub>2</sub> 值有利于水体 CO<sub>2</sub> 脱气过程的进行. 在空间尺度上,两个监测点表现为 G1 点 CO<sub>2</sub> 脱气强度显著高于 G2 点的特征,主要原因可能是地下河出口地区(G1)pCO<sub>2</sub> 值明显高于下游地区(G2).

### 2.2 溪流水化学基本特征

岩溶水由于其特殊的地质环境而具有“高钙富碳”特点. 由表1可知G1、G2点阳离子中,Ca<sup>2+</sup>所

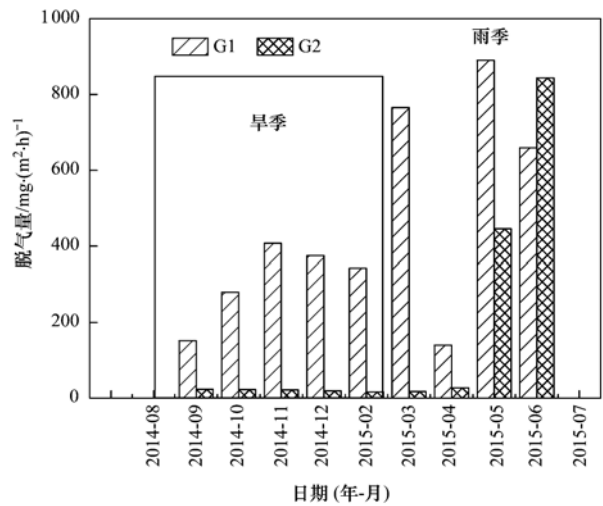


图 3 G1、G2 点不同季节 CO<sub>2</sub> 交换通量

Fig. 3 CO<sub>2</sub> exchange fluxes of G1 and G2 in different seasons

占比重最高,两个研究点分别为 88.71% 和 88.72%,Mg<sup>2+</sup> 离子含量次之,Na<sup>+</sup> 和 K<sup>+</sup> 离子含量最少. 阴离子中都是 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 含量最高,所占水体中阴离子含量的比重分别为 93.48% 和 94.26%,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 含量次之,Cl<sup>-</sup> 含量最少,水化学类型为 HCO<sub>3</sub>-Ca 型. 岩溶水系统中 Ca<sup>2+</sup> 和 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 两种离子的浓度与岩溶作用强度有密切的联系,反映了岩溶地区河流水化学特征主要受石灰岩溶解影响,这也与该地区地层主要为上泥盆纪融县组灰岩的特征相吻合.

如图 4,研究数据显示,G2 点 pCO<sub>2</sub> 明显低于 G1 点,而 SI<sub>c</sub>、pH 值明显高于 G1 点. 研究期间 G1 点 pCO<sub>2</sub> 变化范围为 5 495.41 × 10<sup>-6</sup> ~ 25 703.96 × 10<sup>-6</sup>,平均值为 10 073.16 × 10<sup>-6</sup>,其中旱季的变化

表 1 溪流水化学指标变化特征<sup>1)</sup>

Table 1 Hydrochemical characteristics of the stream

| 项目                                                | G1                   |           |          | G2                |          |          |
|---------------------------------------------------|----------------------|-----------|----------|-------------------|----------|----------|
|                                                   | 变化范围                 | 平均值       | 标准偏差     | 变化范围              | 平均值      | 标准偏差     |
| pH                                                | 7.01 ~ 7.66          | 7.43      | 0.16     | 7.71 ~ 8.19       | 8.03     | 0.17     |
| T/℃                                               | 20.20 ~ 21.40        | 20.83     | 0.44     | 14.90 ~ 24.90     | 21.05    | 3.22     |
| K <sup>+</sup> /mg·L <sup>-1</sup>                | 0.24 ~ 0.44          | 0.28      | 0.06     | 0.25 ~ 0.50       | 0.28     | 0.07     |
| Na <sup>+</sup> /mg·L <sup>-1</sup>               | 0.15 ~ 0.81          | 0.36      | 0.17     | 0.15 ~ 0.79       | 0.33     | 0.18     |
| Ca <sup>2+</sup> /mg·L <sup>-1</sup>              | 57.48 ~ 105.9        | 91.71     | 11.44    | 75.19 ~ 102.20    | 89.61    | 5.28     |
| Mg <sup>2+</sup> /mg·L <sup>-1</sup>              | 5.93 ~ 14.22         | 11.03     | 2.46     | 5.73 ~ 13.86      | 10.78    | 2.34     |
| Cl <sup>-</sup> /mg·L <sup>-1</sup>               | 1.70 ~ 2.87          | 2.41      | 0.43     | 0.64 ~ 3.00       | 2.26     | 0.66     |
| HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /mg·L <sup>-1</sup> | 170.80 ~ 298.90      | 274.50    | 0.56     | 183.00 ~ 292.80   | 265.35   | 0.48     |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /mg·L <sup>-1</sup> | 2.85 ~ 13.99         | 11.27     | 3.08     | 3.66 ~ 13.96      | 10.68    | 3.39     |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /mg·L <sup>-1</sup>  | 0.28 ~ 11.18         | 5.45      | 4.68     | 0.29 ~ 9.38       | 3.23     | 3.84     |
| δ <sup>13</sup> C <sub>DIC</sub> /‰               | -13.91 ~ -11.01      | -12.15    | 0.70     | -12.39 ~ -9.55    | -11.08   | 0.90     |
| DO/mg·L <sup>-1</sup>                             | 6.60 ~ 8.57          | 7.72      | 0.65     | 8.59 ~ 10.45      | 9.46     | 0.75     |
| SI <sub>c</sub>                                   | 0.11 ~ 0.48          | 0.31      | 0.12     | 0.37 ~ 1.15       | 0.86     | 0.31     |
| pCO <sub>2</sub> × 10 <sup>-6</sup>               | 5 495.41 ~ 25 703.96 | 10 073.16 | 3 464.49 | 575.44 ~ 4 073.80 | 1 283.56 | 5 576.90 |

1) 表中每个测试指标的样品数为 11 个

范围为  $5\,495.41 \times 10^{-6} \sim 10\,471.29 \times 10^{-6}$  (平均值  $7\,477.00 \times 10^{-6}$ ), 雨季的变化范围为  $6\,456.54 \times 10^{-6} \sim 25\,703.96 \times 10^{-6}$  (平均值  $12\,236.63 \times 10^{-6}$ ). G2 点  $p\text{CO}_2$  变化范围为  $575.44 \times 10^{-6} \sim 4\,073.80 \times 10^{-6}$ , 平均值为  $1\,283.56 \times 10^{-6}$ , 其中旱季的变化范围为  $575.44 \times 10^{-6} \sim 1\,047.13 \times 10^{-6}$  (平均值  $814.86 \times 10^{-6}$ ), 雨季的变化范围为  $1\,318.26 \times 10^{-6} \sim 4\,073.80 \times 10^{-6}$  (平均值  $2\,664.12 \times 10^{-6}$ ). 从时间对比上看可以发现, 两个监测点  $p\text{CO}_2$  均表现出雨季高于旱季的特征, 这一结果同大多数亚热带典型岩溶动力系统的监测结论类似<sup>[21~23]</sup>. 亚热带地区岩溶地下河系统在雨季接受了来自流域土壤层中的  $\text{CO}_2$  的大量补给, 且土壤层中的  $\text{CO}_2$  的浓度雨季要比旱季高得多, 因此导致地下河系统 (G1 点)

$p\text{CO}_2$  雨季比旱季高, 地下河下游 G2 点受地下河水体的直接补给, 因此也表现出  $p\text{CO}_2$  雨季比旱季高的时间特征. 从空间对比上发现地下河出口 G1 点  $p\text{CO}_2$  值要显著高于下游地区的 G2 点 (图 4), 由于两个监测点水体的  $p\text{CO}_2$  值都远高于大气  $p\text{CO}_2$  值 (溪流水面上部 1.5 m 高度大气  $\text{CO}_2$  浓度约为  $420 \times 10^{-6}$ ), 因此形成向大气的正向  $\text{CO}_2$  浓度梯度,  $\text{CO}_2$  从水体的逸出 ( $\text{CO}_2$  脱气) 可能是造成下游 G2 点  $p\text{CO}_2$  值低于地下河出口 G1 点的主要原因. 溪流沿流程的  $\text{CO}_2$  脱气作用也使得方解石饱和指数和 pH 值显著增加, G1 点的 SIc 变化范围为 0.11 ~ 0.48, 平均值为 0.31, G2 点的 SIc 变化范围为 0.37 ~ 1.15, 平均值为 0.86 (表 1 和图 4), 可见研究点水体均处于方解石过饱和状态, 从而可发生碳酸钙沉淀.

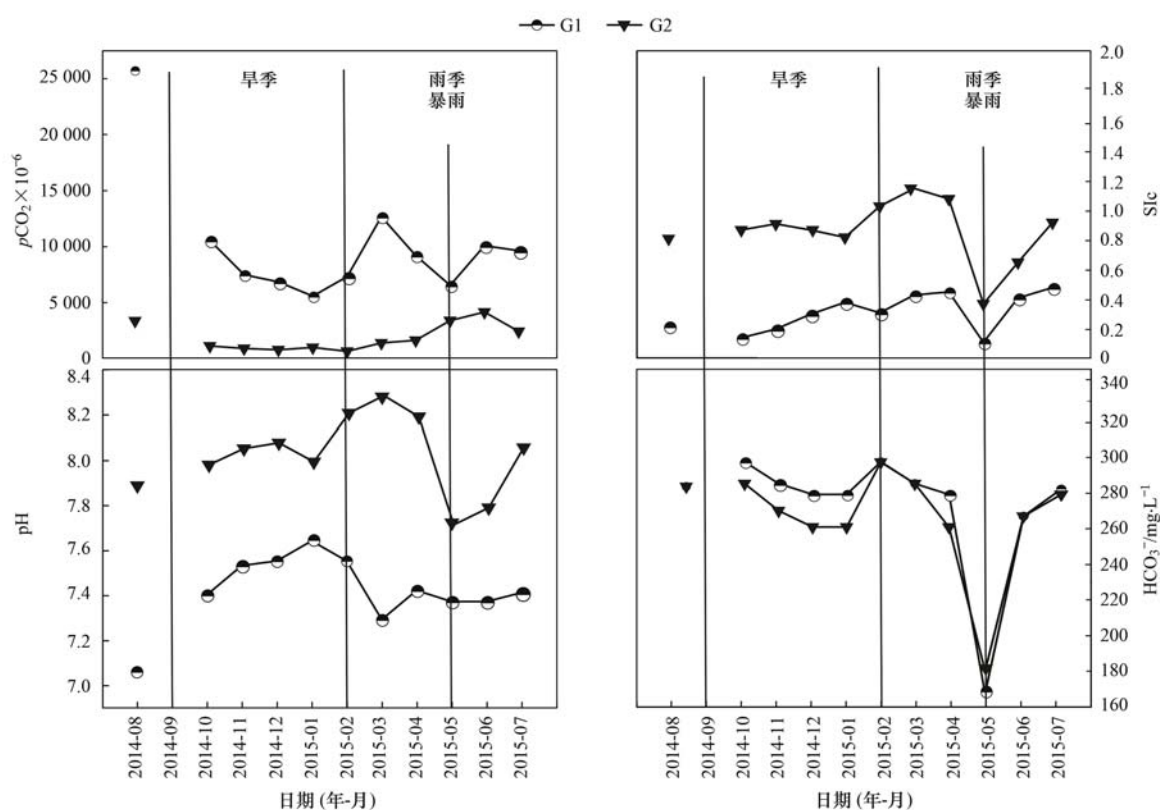


图 4  $p\text{CO}_2$ 、SIc、 $[\text{HCO}_3^-]$ 、pH 时空变化特征

Fig. 4 Temporal-spatial variations of  $p\text{CO}_2$ , SIc,  $[\text{HCO}_3^-]$  and pH

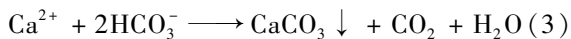
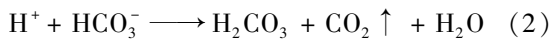
### 2.3 $\text{CO}_2$ 脱气对溪流 $p\text{CO}_2$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 的影响

地下河水在出露地表后, 由于水体中与自由大气的  $\text{CO}_2$  浓度差导致  $\text{CO}_2$  从水体中溢出扩散到空气中, 发生脱气作用. G1、G2 点的  $p\text{CO}_2$  与溪流脱气通量具有较弱的正相关关系 ( $R^2$  为 0.25 和 0.35), 溪流  $\text{CO}_2$  脱气使水体中  $\text{CO}_2$  含量降低, 导致

$p\text{CO}_2$  下降. 然而溪流的  $\text{CO}_2$  脱气并不是溪流  $p\text{CO}_2$  的唯一影响因素<sup>[24,25]</sup>, 例如  $p\text{CO}_2$  的最大值出现在 2014 年 8 月, 但是对应的脱气通量却不是最大值, 脱气通量的最大值出现在有暴雨现象的 2015 年 5 月.  $p\text{CO}_2$  的值在雨季要高于旱季, 这可能是雨季溪流接受了大量来自土壤层中的  $\text{CO}_2$  的补给, 且土壤

层中的  $\text{CO}_2$  的浓度雨季要比旱季高得多,因此导致溪流中  $p\text{CO}_2$  雨季比旱季高,这与溪流  $\text{CO}_2$  脱气通量在雨季高于旱季的变化趋势是一致的。

岩溶地区的地下水富含溶解无机碳(DIC),pH 值在 7~9 之间时,地下水中绝大部分 DIC 以  $\text{HCO}_3^-$  的形式存在<sup>[26,27]</sup>,泉水出露地表后, $\text{CO}_2$  从水中溢出扩散到空气中,使化学反应(2) 趋于向正反应方向进行,导致水中的  $\text{HCO}_3^-$  浓度降低,在这一过程中还会使得溪流的方解石饱和指数不断上升,从而发生碳酸钙沉积[公式(3)]<sup>[28]</sup>。



溪流的  $\text{CO}_2$  脱气与  $\text{HCO}_3^-$  含量是一个相互影响的过程<sup>[29~31]</sup>。如图 5, G1 点的  $\text{CO}_2$  脱气通量溪流脱气通量与  $\text{HCO}_3^-$  具有较明显的相关关系( $R^2 = 0.47$ ),表明当脱气通量增加时,溪流中  $\text{CO}_2$  含量减少,水体  $\text{CO}_2$  转化为  $\text{H}_2\text{CO}_3$  量减少,导致  $\text{HCO}_3^-$  浓度下降,也更进一步表明脱气过程使得  $\text{HCO}_3^-$  沿流程减少。但是 G2 点的  $\text{CO}_2$  脱气通量与  $\text{HCO}_3^-$  并没有显著相关性( $R^2 = 0.17$ ),说明在 G2 点  $\text{CO}_2$  脱气

通量并不是影响  $\text{HCO}_3^-$  含量变化的唯一因素,前人的研究<sup>[16]</sup>得出由于溪流河道内丰富的水生光合生物,使得溪流自地下河出口经过 1.35 km 的流动到达下游 G2 点后,水化学特征存在明显的昼夜变化过程,这可能是造成 G2 点的  $\text{CO}_2$  脱气通量与  $\text{HCO}_3^-$  浓度变化具有较差相关性的主要原因。

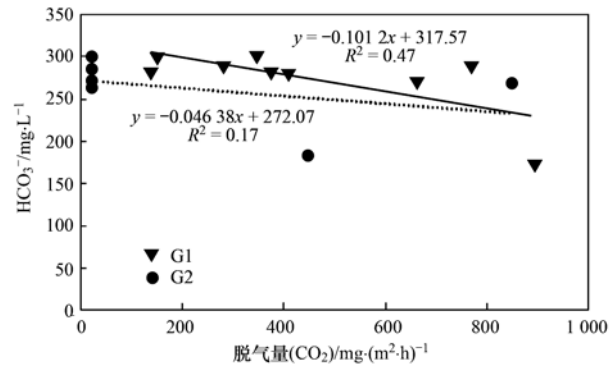


图 5  $\text{CO}_2$  脱气量与  $\text{HCO}_3^-$  相关性

Fig. 5 Correlation of  $\text{CO}_2$  degassing flux with  $\text{HCO}_3^-$

## 2.4 溪流 $\text{CO}_2$ 脱气对附近空气中 $\text{CO}_2$ 气体碳同位素( $\delta^{13}\text{C}\text{-CO}_2$ )的影响

通过对旱季(2014 年 10、12 月)和雨季(2015

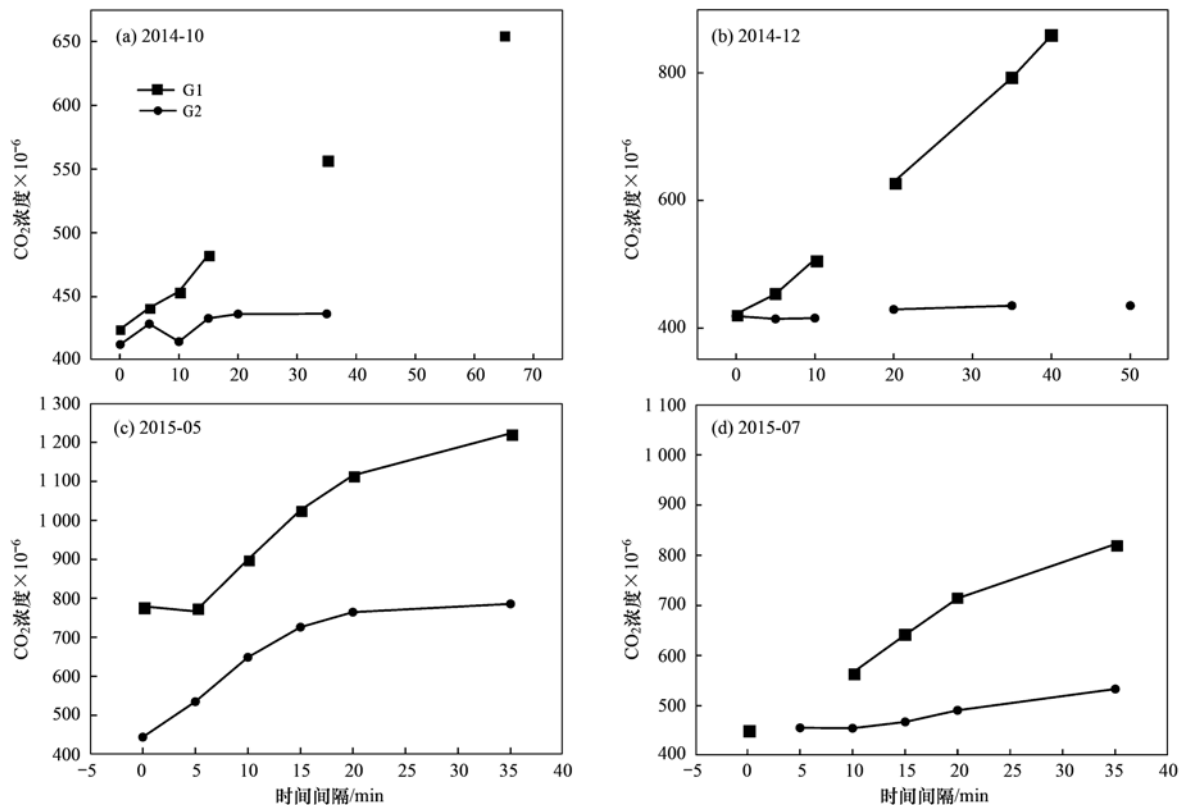


图 6 通量箱内随时间变化的  $\text{CO}_2$  累计浓度

Fig. 6 Temporal variations of  $\text{CO}_2$  accumulative concentration in floating chamber

年 5、7 月) G1、G2 监测点逸出  $\text{CO}_2$  气体的碳稳定同位素( $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$ ) 及其  $\text{CO}_2$  浓度进行监测, 发现在监测时段内 G1 点的  $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$  变化范围为  $-18.38\text{‰} \sim -11.62\text{‰}$ , 平均值为  $-15.02\text{‰}$ , 其中旱季  $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$  平均值为  $-13.74\text{‰}$ , 雨季的平均值为  $-15.54\text{‰}$ . G2 点的  $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$  变化范围为  $-16.45\text{‰} \sim -11.01\text{‰}$ , 平均值为  $-13.00\text{‰}$ , 其中旱季  $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$  平均值为  $-13.06\text{‰}$ , 雨季的平均值为  $-14.72\text{‰}$ , 并且随着浮游静态箱内气体  $\text{CO}_2$  累积浓度的增加(图 6), G1 和 G2 点浮游箱内  $\text{CO}_2$  气体  $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$  逐渐偏小(图 7). 图 6、图 7 中第一个  $\text{CO}_2$  浓度和  $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$  值(0 min) 均为箱体内气体的背景值, 随着时间推移, 水体  $\text{CO}_2$  脱气作用使浮游箱内  $\text{CO}_2$  浓度不断增加, 由于水体  $\text{CO}_2$  脱气使得富含  $^{12}\text{C}$  的  $\text{CO}_2$  气体优先从水中逸出<sup>[32]</sup>, 因此使得浮游箱内  $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$  值逐渐偏小. 由于脱气通量与箱内  $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$  值具有较好的负相关关系(图 8), 即脱气量越大, 浮游箱内  $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$  值越小, 因此浮游箱内  $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$  值还可能受到不同脱气通量的影响, 这也得到了两个监测点浮游

箱内  $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$  值时空变化的证明. 两个监测点的  $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$  初始值都与其水体  $\delta^{13}\text{C}-\text{DIC}$  值接近, 说明 G1 和 G2 点逸出  $\text{CO}_2$  气体的  $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$  也受到水体  $\delta^{13}\text{C}-\text{DIC}$  影响, 而从空间对比来看, 由于雨季和旱季 G1 点脱气通量远大于下游 G2 点(图 4 和图 6), 较大的脱气通量导致不同季节地下河出口 G1 点箱内  $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$  始终较 G2 点偏负. 从研究点之间的季节对比来看, G1 和 G2 点雨季脱气通量均大于旱季, 因此导致雨季浮游箱内  $\text{CO}_2$  气体的  $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$  始终偏小于旱季.

这就表明溪流的  $\text{CO}_2$  脱气作用可造成水面上空一定距离内的空气  $\text{CO}_2$  的  $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$  值明显偏小, 脱气通量愈大,  $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$  愈小, 且在各个季节均导致空气  $\text{CO}_2$  的  $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$  偏小, 这样就显著影响了水面附近空气中  $\text{CO}_2$  的同位素成分. 由此可以发现, 在一定区域内考虑人为活动  $\text{CO}_2$  释放对于大气  $\text{CO}_2$  含量及同位素的影响时, 需要考虑或者排除区域内水体逸出  $\text{CO}_2$  气体对于大气  $\text{CO}_2$  的影响, 以期能够更准确地评价  $\text{CO}_2$  增加所导致的环境变化问题.

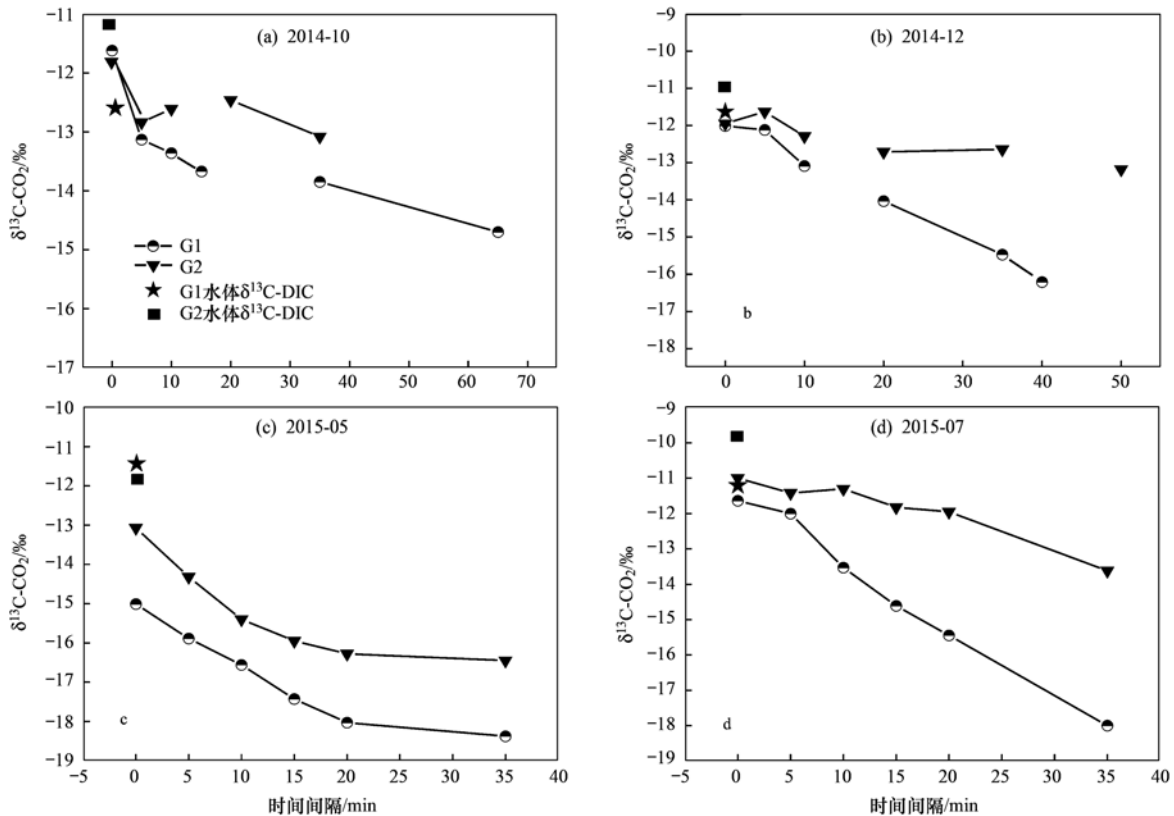


图 7  $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$  随时间变化特征

Fig. 7 Temporal variation of carbon stable isotope of escaping  $\text{CO}_2$  ( $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$ ) from stream water in floating chamber

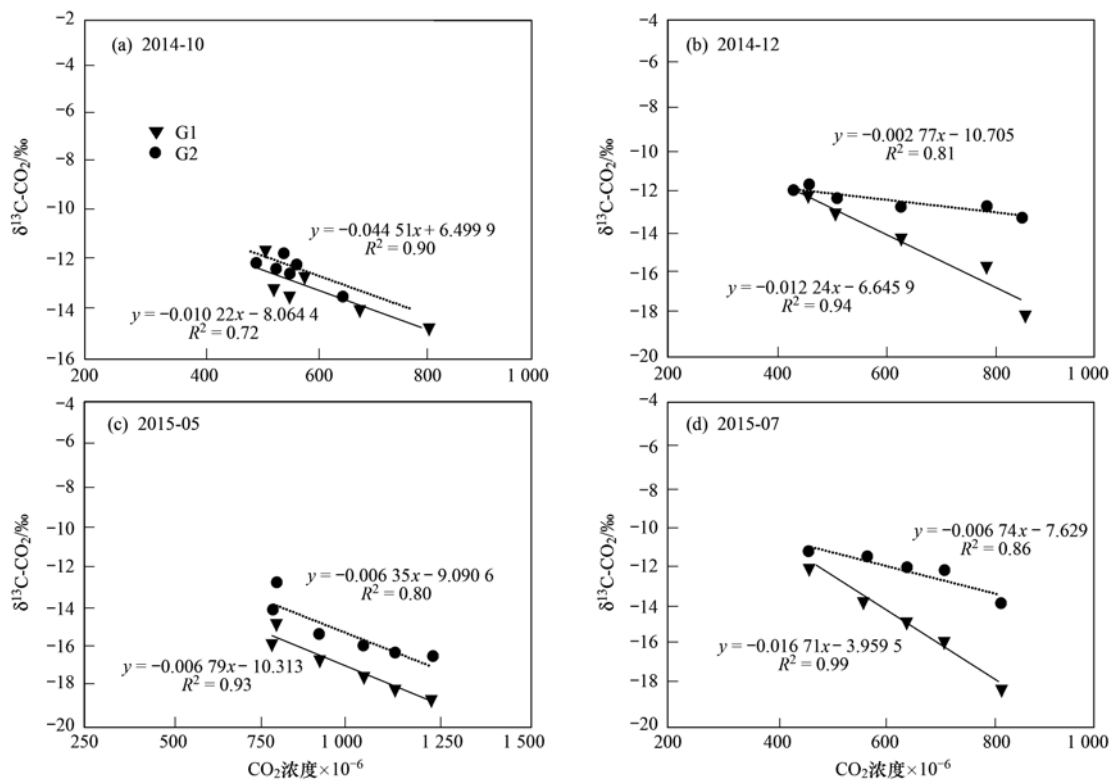


图 8  $\text{CO}_2$  随时间累计浓度与逸出  $\text{CO}_2$  气体碳同位素 ( $\delta^{13}\text{C}\text{-CO}_2$ ) 的相关性

Fig. 8 Correlations of  $\text{CO}_2$  accumulative concentration with time and carbon stable isotope of escaping  $\text{CO}_2$  ( $\delta^{13}\text{C}\text{-CO}_2$ ) from steam water in floating chamber

### 3 结论

(1) 溪流的  $\text{CO}_2$  交换通量以脱气为主, 地下河出口 (G1 点) 脱气通量变化范围为  $139.48 \sim 890.84 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ , 平均值为  $445.72 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ , 溪流下游 (G2 点) 脱气通量变化范围为  $16.54 \sim 844.18 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ , 平均值为  $159.81 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ .

(2) 脱气通量的时空变化特征表现为雨季要大于旱季, 地下河出口地区要大于下游地区。

(3) 溪流  $\text{CO}_2$  脱气可对附近空气中  $\text{CO}_2$  气体碳同位素 ( $\delta^{13}\text{C}\text{-CO}_2$ ) 产生影响, 使溪流附近空气中  $\text{CO}_2$  气体碳同位素 ( $\delta^{13}\text{C}\text{-CO}_2$ ) 值逐渐减小, 并表现出明显的时空变化, 即  $\delta^{13}\text{C}\text{-CO}_2$  雨季偏小于旱季, G1 点  $\delta^{13}\text{C}\text{-CO}_2$  偏轻于 G2 点。

(4) 溪流  $\text{CO}_2$  脱气通量与溪流的水化学性质是一个相互影响的过程, 水文扰动明显增强脱气作用的强度, 从而影响溪流水化学变化特征, 并使溪流水化学特征沿流程呈现规律的变化, 表现为  $\text{HCO}_3^-$  浓度沿流程逐渐递减, pH 值升高, 电导率降低,  $p\text{CO}_2$  沿流程递减, 常见碳酸盐矿物的饱和指数 SIc 逐渐

升高,  $\delta^{13}\text{C}\text{-DIC}$  的值逐渐增大。

致谢: 感谢莫雪、刘文在野外取样及实验室分析工作中的大力协助!

### 参考文献:

- [1] Meybeck M. Carbon, nitrogen, and phosphorus transport by World rivers[J]. American Journal of Science, 1982, **282**(4): 401-450.
- [2] Liu Z H, Li Q, Sun H L, et al. Seasonal, diurnal and storm-scale hydrochemical variations of typical epikarst springs in subtropical karst areas of SW China: soil  $\text{CO}_2$  and dilution effects [J]. Journal of Hydrology, 2007, **337**(1-2): 207-223.
- [3] Hoffer-French K J, Herman J S. Evaluation of hydrological and biological influences on  $\text{CO}_2$  fluxes from a karst stream [J]. Journal of Hydrology, 1989, **108**: 189-212.
- [4] Zhang C, Wang J L, Pu J B, et al. Bicarbonate daily variations in a karst river: the carbon sink effect of subaquatic vegetation photosynthesis[J]. Acta Geologica Sinica, 2012, **86**(4): 973-979.
- [5] Jiang Y J, Hu Y J, Schirmer M. Biogeochemical controls on daily cycling of hydrochemistry and  $\delta^{13}\text{C}$  of dissolved inorganic carbon in a karst spring-fed pool [J]. Journal of Hydrology, 2013, **478**: 157-168.
- [6] 陈波, 杨睿, 刘再华, 等. 水生光合生物对茂兰拉桥泉及其下游水化学和  $\delta^{13}\text{C}\text{-DIC}$  昼夜变化的影响 [J]. 地球化学,

- 2014, **43**(4): 375-385.
- [ 7 ] Tamoooh F, Meysman F J R, Borges A V, *et al.* Sediment and carbon fluxes along a longitudinal gradient in the lower Tana River ( Kenya ) [ J ]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2014, **119**(7): 1340-1353.
- [ 8 ] Oviedo-Vargas D, Genereux D P, Dierick D, *et al.* The effect of regional groundwater on carbon dioxide and methane emissions from a lowland rainforest stream in Costa Rica [ J ]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2015, **120**(12): 2579-2595.
- [ 9 ] Lu G, Zheng C, Donahoe R J. Controlling processes in a CaCO<sub>3</sub> precipitating stream in Huanglong Natural Scenic District, Sichuan, China [ J ]. *Journal of Hydrology*, 2000, **230**(1-2): 34-54.
- [ 10 ] 周小萍. 岩溶溪流水化学特征变化规律的控制因素及其碳汇意义 [ D ]. 重庆: 西南大学, 2013.
- [ 11 ] Liu H, Liu Z H, Macpherson G L, *et al.* Diurnal hydrochemical variations in a karst spring and two ponds, Maolan Karst Experimental Site, China: biological pump effects [ J ]. *Journal of Hydrology*, 2015, **522**: 407-417.
- [ 12 ] Roland M, Serrano-Ortiz P, Kowalski A S, *et al.* Atmospheric turbulence triggers pronounced diel pattern in karst carbonate geochemistry [ J ]. *Biogeosciences*, 2013, **10**(7): 5009-5017.
- [ 13 ] 李双, 王雨春, 操满, 等. 三峡库区库中干流及支流水体夏季二氧化碳分压及扩散通量 [ J ]. *环境科学*, 2014, **35**(3): 885-891.
- [ 14 ] 王亮, 肖尚斌, 刘德富, 等. 香溪河库湾夏季温室气体通量及影响因素分析 [ J ]. *环境科学*, 2012, **33**(5): 1471-1475.
- [ 15 ] von Schiller D, Marcé R, Obrador B, *et al.* Carbon dioxide emissions from dry watercourses [ J ]. *Inland Waters*, 2014, **4**(4): 377-382.
- [ 16 ] 莫雪, 蒲俊兵, 袁道先, 等. 亚热带典型岩溶区地表溪流溶解无机碳昼夜变化特征及其影响因素 [ J ]. *第四纪研究*, 2014, **34**(4): 873-880.
- [ 17 ] Wigley T M L. WATSPEC: a computer program for determining the equilibrium speciation of aqueous solutions [ C ]. Norwich, England: Geo Abstracts for the British Geomorphological Research Group, 1977.
- [ 18 ] 中国地质科学院岩溶地质研究所. 一种便携式水陆两用温室气体采集设备 [ P ]. 中国专利: CN 201420363633, 2014-11-05.
- [ 19 ] 李建鸿, 蒲俊兵, 孙平安, 等. 不同地质背景水库区夏季水-气界面温室气体交换通量研究 [ J ]. *环境科学*, 2015, **36**(11): 4032-4042.
- [ 20 ] Laruelle G G, Lauerwald R, Rotschi J, *et al.* Seasonal response of air-water CO<sub>2</sub> exchange along the land-ocean aquatic continuum of the northeast North American coast [ J ]. *Biogeosciences*, 2015, **12**(5): 1447-1458.
- [ 21 ] 王海静, 刘再华, 曾成, 等. 四川黄龙沟源头黄龙泉泉水及其下游溪水的水化学变化研究 [ J ]. *地球化学*, 2009, **38**(3): 307-314.
- [ 22 ] 刘再华, Groves C, 袁道先, 等. 水-岩-气相互作用引起的水化学动态变化研究——以桂林岩溶试验场为例 [ J ]. *水文地质工程地质*, 2003, **30**(4): 13-18.
- [ 23 ] 韩军, 刘再华, 李强. 广西弄拉兰电堂岩溶泉水化学动态变化 [ J ]. *世界地质*, 2009, **28**(1): 75-81.
- [ 24 ] 刘再华, 李强, 孙海龙, 等. 云南白水台钙华水池中水化学日变化及其生物控制的发现 [ J ]. *水文地质工程地质*, 2005, **32**(6): 10-15.
- [ 25 ] Telmer K, Veizer J. Carbon fluxes, pCO<sub>2</sub> and substrate weathering in a large northern river basin, Canada: carbon isotope perspectives [ J ]. *Chemical Geology*, 1999, **159**(1-4): 61-86.
- [ 26 ] 刘再华, Dreybrodt W, 王海静. 一种由全球水循环产生的可能重要的 CO<sub>2</sub> 汇 [ J ]. *科学通报*, 2007, **52**(20): 2418-2422.
- [ 27 ] Clark I D, Fritz P. *Environmental isotopes in hydrogeology* [ M ]. Boca Raton, FL: Lewis Publishers, 1997. 352.
- [ 28 ] 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.
- [ 29 ] Wang F S, Wang B L, Liu C Q, *et al.* Carbon dioxide emission from surface water in cascade reservoirs-river system on the Maotiao River, southwest of China [ J ]. *Atmospheric Environment*, 2011, **45**(23): 3827-3834.
- [ 30 ] Wang S L, Yeager K M, Wan G J, *et al.* Carbon export and HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> fate in carbonate catchments: a case study in the karst plateau of southwestern China [ J ]. *Applied Geochemistry*, 2012, **27**(1): 64-72.
- [ 31 ] Aucour A M, Sheppard S M F, Guyomar O, *et al.* Use of <sup>13</sup>C to trace origin and cycling of inorganic carbon in the Rhône river system [ J ]. *Chemical Geology*, 1999, **159**(1-4): 87-105.
- [ 32 ] Doctor D H, Kendall C, Sebestyen S D, *et al.* Carbon isotope fractionation of dissolved inorganic carbon ( DIC ) due to outgassing of carbon dioxide from a headwater stream [ J ]. *Hydrological Processes*, 2008, **22**(14): 2410-2423.

## CONTENTS

|                                                                                                                                                                                       |                                                                    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| Concentration Characteristics of PM <sub>2.5</sub> in Beijing During Two Red Alert Periods .....                                                                                      | CHENG Nian-liang, ZHANG Da-wei, CHEN Tian, <i>et al.</i> (2409)    |
| Response of Human Respiratory Height PM <sub>2.5</sub> Variation Characteristics to Meteorological Factors During Winter Haze Days in Beijing .....                                   | ZHANG Nan, XIONG Hei-gang, GE Xiu-xiu, <i>et al.</i> (2419)        |
| Pollutional Characteristics and Sources Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Atmospheric Fine Particulate Matter in Lanzhou City .....                                     | LI Ying-hong, RAO Zhi-guo, TAN Ji-hua, <i>et al.</i> (2428)        |
| Determination and Source Apportionment of Aromatic Acids in PM <sub>2.5</sub> from the Northern Suburb of Nanjing in Winter .....                                                     | ZHANG Ya-fei, MA Yan, QI Lu, <i>et al.</i> (2436)                  |
| Impact of Marine-atmospheric Process on Aerosol Number Size Distribution in the South China Sea .....                                                                                 | KONG Ya-wen, SHENG Li-fang, LIU Qian, <i>et al.</i> (2443)         |
| Assessment of Heavy Metals Pollution and Its Health Risk of Atmospheric Dust Fall from East Part of Junggar Basin in Xinjiang .....                                                   | YANG Chun, Tashpolat Tiyp, HOU Yan-jun, <i>et al.</i> (2453)       |
| Variations of Stable Isotope in Precipitation and Its Atmospheric Circulation Effect in Chongqing .....                                                                               | WEN Yan-ru, WANG Jian-li (2462)                                    |
| Temporal Dynamics of Stable Isotopic Composition in Lake Taihu and Controlling Factors .....                                                                                          | XU Jing-zheng, XIAO Wei, XIAO Qi-tao, <i>et al.</i> (2470)         |
| Geochemical Characteristics of Lateral Hyporheic Zone Between the River Water and Groundwater, a Case Study of Maanxi in Chongqing .....                                              | ZHANG Yu, YANG Ping-heng, WANG Jian-li, <i>et al.</i> (2478)       |
| Variations of CO <sub>2</sub> Exchange Fluxes Across Water-air Interface and Environmental Meaning in a Surface Stream in Subtropical Karst Area, SW China .....                      | LI Li, PU Jun-bing, LI Jian-hong, <i>et al.</i> (2487)             |
| Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter (DOM) Releases from Soils of Typical Water-Level Fluctuation Zones of Three Gorges Reservoir Areas; UV-Vis Spectrum .....        | LIANG Jian, JIANG Tao, LU Song, <i>et al.</i> (2496)               |
| Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter (DOM) Releases from Soils of Typical Water-Level Fluctuation Zones of Three Gorges Reservoir Areas; Fluorescence Spectra .....   | LIANG Jian, JIANG Tao, LU Song, <i>et al.</i> (2506)               |
| Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Thirteen Sulfonamides Antibiotics in a Drinking Water Source in East China .....                                           | JIN Lei, JIANG Lei, HAN Qi, <i>et al.</i> (2515)                   |
| Concentrations of Ketamine and Norketamine in the Water Environment in Beijing .....                                                                                                  | ZHANG Hua-fang, YANG Jun, DU Peng, <i>et al.</i> (2522)            |
| Distribution Characteristics and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Water of Yuqiao Reservoir Watershed During the Water Delivery Period .....                | CHANG Sheng, ZHAO Xing-ru, FU Qing, <i>et al.</i> (2530)           |
| Concentrations and Partitioning of Halogenated Flame Retardants in Industrial Water of Dongjiang River .....                                                                          | HE Ming-jing, LI Qi, ZHAO Jia-yuan, <i>et al.</i> (2539)           |
| Distribution Characteristics and Source Identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Fatty Acids in Water of Karst Underground River .....                                     | XIE Zheng-lan, SUN Yu-chuan, ZHANG Mei, <i>et al.</i> (2547)       |
| Pollution Characteristics of Snowmelt Runoff on Different Underlying Surface in Main Urban Area of Harbin .....                                                                       | SUN Xi-han, LIU Shuo, WAN Lu-he, <i>et al.</i> (2556)              |
| Impact of Precipitation on Fenghe River Water and Aquatic Microorganisms .....                                                                                                        | LU Si-dan, SUN Yu-jiao, ZHAO Xuan, <i>et al.</i> (2563)            |
| Response of <i>Microcystis aeruginosa</i> Growth to Arsenate Under Different Phosphorus Regimes .....                                                                                 | WANG Zhen-hong, ZHANG Han-peng, LUO Zhuan-xi (2570)                |
| Removal Behavior of Ibuprofen and Diclofenac in Different Constructed Wetlands .....                                                                                                  | JING Rui-ying, YANG Yang, DAI Yu-ni, <i>et al.</i> (2577)          |
| Influence of Chemical Pre-oxidation on Chloral Hydrate Formation of Threonine .....                                                                                                   | CAI Guang-qiang, FU Xue-min, LIU Li-jun, <i>et al.</i> (2586)      |
| Activated Carbon Supported Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Catalysts to Activate Peroxymonosulfate for Orange G Degradation .....                                                      | WANG Zhong-ming, CHEN Jia-bin, ZHANG Li-ming, <i>et al.</i> (2591) |
| Kinetics for Degradation of Orange G with Peroxymonosulfate Activated by Carbon Nanotubes .....                                                                                       | ZHANG Li-ming, CHEN Jia-bin, LI Wen-wei, <i>et al.</i> (2601)      |
| Removal of Chloramphenicol in Wastewater by Electrochemical Reduction with Carbon Nanotubes-Modified Electrode .....                                                                  | DENG Fei, TANG Bo-bin, ZHANG Jin-zhong, <i>et al.</i> (2610)       |
| Removal of AOX, Chroma and TOC in Chemical Dye-stuff Wastewater with Iron Scraps-Fenton-Coagulation Combined Process .....                                                            | SHU Xiao-ming, XU Can-can, WEN Xiao-gang, <i>et al.</i> (2618)     |
| Removal of AOX in Activated Sludge of a Chemical Pharmaceutical Industry with Fenton Oxidation .....                                                                                  | CHEN Si, XU Can-can, LIU Rui, <i>et al.</i> (2625)                 |
| Performance Evaluation of a Pilot-scale Microbubble-aerated Biofilm Reactor .....                                                                                                     | LIU Chun, ZHANG Jing, ZHANG Jing, <i>et al.</i> (2632)             |
| Nitrogen Removal Performance of Novel HABR Reactor over CANON Process .....                                                                                                           | BAO Lin-lin, CHEN Wan-qiu (2639)                                   |
| Characteristics of a Combined Heterotrophic and Sulfur Autotrophic Denitrification Technology for Removal of High Nitrate in Water .....                                              | LI Xiang, MA Hang, HUANG Yong, <i>et al.</i> (2646)                |
| Characteristics of Microbial Community in Each Compartment of ABR ANAMMOX Reactor Based on High-throughput Sequencing .....                                                           | CHEN Chong-jun, ZHANG Hai-qin, WANG Yao-qi, <i>et al.</i> (2652)   |
| Nitrogen Removal and the Characteristics of Denitrification Bacteria Using NUA-DAS Ecofilter .....                                                                                    | WANG Long-mian, QIU Hao-yu, CHE Yu-xiao, <i>et al.</i> (2659)      |
| Coupling of Hydrocarbon Accumulation and Cobalt Removal During Treatment of Cobalt Enriched Industrial Wastewater with <i>Botryococcus braunii</i> Biofilm Attached Cultivation ..... | CHENG Peng-fei, WANG Yan, YANG Qi-yong, <i>et al.</i> (2666)       |
| Isolation of <i>Raoultella</i> sp. sarI01 and Its Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Characteristics .....                                                           | YAN Wei-zhi, HAO Jian, SUN Jun-song, <i>et al.</i> (2673)          |
| Screening and Nitrogen Removing Characteristics of Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Bacteria SLWX <sub>2</sub> from Sea Water .....                                | CHENG Yu, LI Qiu-fen, FEI Yu-tao, <i>et al.</i> (2681)             |
| Biodiversity of Thiocyanate-degrading Bacteria in Activated Sludge from Coking Wastewater .....                                                                                       | XU Wei-chao, MENG Xiao-jun, YIN Li, <i>et al.</i> (2689)           |
| Responses of Plankton Microeukaryotic Community to Increasing Temperatures Created by Power Plant Thermal Discharges .....                                                            | DAI Wen-fang, YANG Shi-ye, QUE Zhi-jia, <i>et al.</i> (2696)       |
| Characteristics of Soil Microbial Community Structure in the Rhizospheric Soil of <i>Ammopiptanthus mongolicus</i> by Phospholipid Fatty Acid (PLFA) .....                            | ZUO Yi-ling, HE Xue-li, WANG Shao-jie, <i>et al.</i> (2705)        |
| Response of Soil Respiration to Extreme Precipitation in Semi-arid Regions .....                                                                                                      | ZHAO Man, WANG Rui, LI Ru-jian, <i>et al.</i> (2714)               |
| Features and Influencing Factors of N <sub>2</sub> O Emissions from Drawdown Area in the Three Gorges Reservoir .....                                                                 | LI Rui, LEI Li-guo, JIANG Chang-sheng, <i>et al.</i> (2721)        |
| Denitrification Loss and N <sub>2</sub> O Emission from Different Carbon Inputs in Orchard Drains Sediments .....                                                                     | GAO Xue-mei, SHE Dong-li, YAN Xiao-yuan, <i>et al.</i> (2731)      |
| Emissions Characteristics of Greenhouse Gas from Sewage Sludge Composting Process in Winter .....                                                                                     | YI Jian-ting, YANG Yu-han, ZHANG Cheng, <i>et al.</i> (2738)       |
| Distribution and Source Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Organochlorine Pesticides (OCPs) in Soils from Shergyla Mountain, Southeast Tibetan Plateau .....     | LUO Dong-xia, ZHANG Shu-juan, YANG Rui-qiang (2745)                |
| Applications of Geostatistical Analyses and Stochastic Models to Identify Sources of Soil Heavy Metals in Wuqing District, Tianjin, China .....                                       | SONG Zhi-ting, ZHAO Yu-jie, ZHOU Qi-wen, <i>et al.</i> (2756)      |
| Effects of Soil Moisture and Temperature Variations on Organic Carbon Mineralization of Purple Soil in the Hydro-fluctuation Belt of the Three Gorges Reservoir .....                 | DING Chang-huan, WANG Lian-ge, TANG Jiang, <i>et al.</i> (2763)    |
| Reduction Effect of Reduced Phosphorus Fertilizer and Combining Organic Fertilizers on Phosphorus Loss of Purple Soil Sloping Field .....                                             | HAN Xiao-fei, GAO Ming, XIE De-ti, <i>et al.</i> (2770)            |
| Transformation and Migration of Sulfur Speciation in the Rhizosphere and Bulk Soil of Paddy Soil .....                                                                                | DU Guang-hui, RAO Wei, LI Xin, <i>et al.</i> (2779)                |
| Comparison of the Persistence of a Combined Amendment Stabilizing Pb, Cd, Cu and Zn in Polluted Paddy Soil .....                                                                      | WU Yu-jun, ZHOU Hang, YANG Wen-tao, <i>et al.</i> (2791)           |
| Bio-inspired Recovery of Platinum Nanoparticle and Its Mechanism .....                                                                                                                | SHANG Ru, ZHU Neng-wu, KANG Nai-xin, <i>et al.</i> (2799)          |
| Preparation of $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Catalyst by Heat Treatment of Natural Limonite for Selective Catalytic Reduction of NO by NH <sub>3</sub> .....               | XU Bin, CHEN Tian-hu, LIU Hai-bo, <i>et al.</i> (2807)             |

# 《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 赵进才

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  
赵进才 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞  
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2016年7月15日 第37卷 第7期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 7 Jul. 15, 2016

|         |                                                                                                                                                                     |                  |    |                                                                                                                                                                                                                         |
|---------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|----|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 主 管     | 中国科学院                                                                                                                                                               | Superintended    | by | Chinese Academy of Sciences                                                                                                                                                                                             |
| 主 办     | 中国科学院生态环境研究中心                                                                                                                                                       | Sponsored        | by | Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences                                                                                                                                             |
| 协 办     | (以参加先后为序)<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     | 赵进才                                                                                                                                                                 | Editor-in -Chief |    | ZHAO Jin-cai                                                                                                                                                                                                            |
| 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. sciencep. com                                                                                                | Distributed      | by | Science Press<br>Tel:010-64017032<br>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   | 中国国际图书贸易集团有限公司<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  
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