

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第9期

Vol.37 No.9

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

1960~2013年我国霾污染的时空变化	符传博,唐家翔,丹利,何媛 (3237)
太原大气颗粒物中水溶性无机离子质量浓度及粒径分布特征	王璐,温天雪,苗红妍,高文康,王跃思 (3249)
石家庄秋季一次典型霾污染过程水溶性离子粒径分布特征	刘景云,刘子锐,温天雪,魏俊龙,黄小娟,乔宝文,王莉莉,杨洋,徐仲均,王跃思 (3258)
南京北郊大气颗粒物的粒径分布及其影响因素分析	吴丹,曹双,汤莉莉,夏俊荣,陆建刚,刘刚,杨孟,李凤英,盖鑫磊 (3268)
南京北郊黑碳气溶胶污染特征及影响因素分析	肖思晗,于兴娜,朱彬,何稼祺 (3280)
上海崇明地区大气分形态汞污染特征	李舒,高伟,王书肖,张磊,李智坚,王龙,郝吉明 (3290)
三峡库区典型农田系统大气汞浓度及不同自然界面释汞通量	王永敏,赵铮,孙涛,王娅,薛金平,张成,王定勇 (3300)
长白山背景站大气 VOCs 浓度变化特征及来源分析	吴方堃,孙杰,余晔,唐贵谦,王跃思 (3308)
铅冶炼厂无组织排放源不同颗粒物中铅含量特征	刘大钧,汪家权 (3315)
祁连山东段降水的水化学特征及离子来源研究	贾文雄,李宗省 (3322)
三峡库区(重庆—宜昌段)沉积物中钒的污染特征及生态风险评价	郭威,殷淑华,徐建新,徐东昱,高丽,郝红,高博 (3333)
太湖不同富营养化水域磷的分布特征及其环境影响因素	车霏霏,王大鹏,甄卓,颜昌宙,王灶生 (3340)
太湖表层沉积物中 PPCPs 的时空分布特征及潜在风险	张盼伟,周怀东,赵高峰,李昆,刘巧娜,任敏,赵丹丹,李东佼 (3348)
岩溶地下河系统中有机氯的分布特征与来源分析	张媚,孙玉川,谢正兰,余琴,徐昕 (3356)
西南典型岩溶地下河系统水文地球化学特征对比:以重庆市青木关、老龙洞为例	詹兆君,陈峰,杨平恒,任娟,张海月,刘黛薇,蓝家程,张宇 (3365)
不同水源补给情形的溪流沟渠沉积物磷形态及释放风险分析	李如忠,秦如彬,黄青飞,耿若楠 (3375)
滇池柱状沉积物磷形态垂向变化及对释放的贡献	李乐,王圣瑞,焦立新,余佑金,丁帅,王跃杰 (3384)
荧光光谱结合平行因子分析研究夏季周村水库溶解性有机物的分布与来源	黄廷林,方开凯,张春华,周石磊,曾明正,刘飞,夏超,丛海兵 (3394)
富营养化水体中黑水团的吸收及反射特性分析	张思敏,李云梅,王桥,朱利,王旭东,温爽 (3402)
基于微生物生物完整性指数的地下水生态系统健康评价:以包钢稀土尾矿库周边地下水生态系统为例	安新丽,陈廷廷,赵晗,张又弛,侯艳伟,蔡超 (3413)
于桥水库水源地水体沉积物重金属空间分异与景观格局的关系	王祖伟,王伟玮,侯迎迎,包姗姗,王子璐,王倩倩 (3423)
人工湿地构型对水产养殖废水含氮污染物和抗生素去除影响	刘佳,易乃康,熊永娇,黄翔峰 (3430)
共生细菌对盐生小球藻富集和转化硝酸盐的影响	许平平,刘聪,王亚,郑燕恒,张春华,葛滢 (3438)
模拟水体硝态氮对黄菖蒲生长及其氮吸收的影响	王兵,温奋翔,肖波 (3447)
对羟基联苯在黄河兰州段底泥上的吸附行为	周琦,蒋煜峰,孙航,慕仲锋,张振国,展惠英 (3453)
多级 A/O 工艺强化处理城市污水的效果研究	尹子华,盛晓琳,刘锐,陈吕军,张永明 (3460)
某微污染水源自来水管网的纳滤深度处理效果研究	吴玉超,陈吕军,兰亚琼,刘锐 (3466)
Fe ⁰ -PRB 去除Cr(VI)反应动力学及影响机制	卢欣,李森,唐翠梅,辛佳,林朋飞,刘翔 (3473)
EDTA-nSiO ₂ 纳米颗粒对 Cd ²⁺ 的吸附	蒋顺成,秦睿,李满林,李荣华,张增强,Amjad Ali,梁文 (3480)
硝酸-PPy/AQDS 联合处理改善阳极性能的分析表征	沈伟航,朱能武,尹富华,吴平霄,张彦鸿 (3488)
人工合成水铁矿对含磷废水的吸附性能	崔蒙蒙,王殿升,黄天寅,刘锋 (3498)
生物沸石人工湿地处理分散养猪冲洗水性能	牟锐,沈志强,周岳溪,陈学民,伏小勇,谭蕾蕾,瞿畏 (3508)
甘油基混合培养物合成 PHA 及其与 OUR 的关系	刘东,张小婷,张代钧,曾善文,卢培利 (3518)
光催化体系中噻虫胺降解动力学及机制	胡倩,阳海,石妮,胡乐天,易兵 (3524)
宁夏干旱地区工业区对农田土壤重金属累积的影响	王美娥,彭驰,陈卫平 (3532)
北方某大型钢铁企业表层土壤中多环芳烃污染特征与健康风险评价	董捷,黄莹,李永霞,张厚勇,高甫威 (3540)
红壤剖面重金属分布特征及对有机碳响应	贾广梅,马玲玲,徐殿斗,成杭新,周国华,杨国胜,罗敏,路雨楠,刘志明 (3547)
外源锌刺激下水稻对土壤镉的累积效应	辜娇峰,杨文骏,周航,张平,彭佩钦,廖柏寒 (3554)
改性生物炭材料对稻田原状和外源镉污染土钝化效应	杨兰,李冰,王昌全,刘倾城,张庆沛,肖瑞,李一丁 (3562)
生物淋滤联合类 Fenton 反应去除污染土壤中重金属的效果	周普雄,严颀,余震,王跃强,朱艺,周顺桂 (3575)
长期石油污染对盐碱化土壤中微生物群落分子生态网络的影响	赵慧慧,肖娴,裴孟,赵远,梁玉婷 (3582)
应用 PLFA 法分析氮沉降对缙云山马尾松林土壤微生物群落结构的影响	曾清苹,何丙辉 (3590)
三江平原不同退化阶段小叶章湿地土壤真菌群落结构组成变化	隋心,张荣涛,许楠,刘赢男,柴春荣,王继丰,付晓玲,钟海秀,倪红伟 (3598)
外源氮、硫添加对闽江河口湿地 CH ₄ 、CO ₂ 排放的短期影响	胡敏杰,任鹏,黄佳芳,仝川 (3606)
模拟条件下侵蚀-沉积部位土壤 CO ₂ 通量变化及其影响因素	杜兰兰,王志齐,王蕊,李如剑,吴得峰,赵慢,孙棋棋,高鑫,郭胜利 (3616)
太原晋祠地区果园土壤呼吸的年际变化及其温度敏感性	严俊霞,郝忠,荆雪镨,李洪建 (3625)
生物炭对壤土土壤温室气体及土壤理化性质的影响	王月玲,耿增超,王强,尚杰,曹胜磊,周凤,李鑫,刘福义,张萍 (3634)
氮沉降对臭氧胁迫下青杨光合特性和生物量的影响	辛月,尚博,陈兴玲,冯兆忠 (3642)
冠层辐射温度对冬小麦生态系统碳通量的影响	李洪建,杨艳,严俊霞 (3650)
堆肥过程水溶性有机物组成和结构演化研究	李丹,何小松,席北斗,高如泰,张慧,黄彩红,党秋玲 (3660)
酸碱改性活性炭及其对甲苯吸附的影响	刘寒冰,杨兵,薛南冬 (3670)
《环境科学》征订启事 (3517) 《环境科学》征稿简则 (3561) 信息 (3289,3321,3422)	

西南典型岩溶地下河系统水文地球化学特征对比:以重庆市青木关、老龙洞为例

詹兆君^{1,2}, 陈峰^{1,2}, 杨平恒^{1,2*}, 任娟^{1,2}, 张海月^{1,2}, 刘黛薇^{1,2}, 蓝家程^{1,2}, 张宇^{1,2}

(1. 西南大学地理科学学院, 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400715; 2. 国土资源部岩溶生态环境-重庆南川野外基地, 重庆 408435)

摘要: 为探究不同土地利用类型和人类活动方式下西南典型岩溶地下河的水文地球化学特征, 以地质背景相似的重庆青木关和老龙洞地下河为例, 从月动态、单场降雨动态两个尺度, 利用独立样本 t 检验、主成分分析 (PCA) 等方法对两岩溶地下河出口姜家泉、老龙洞的水文地球化学特征及其影响因素进行对比研究。结果表明, 姜家泉与老龙洞的 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 NO_3^- 、 Na^+ 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、电导率等差异显著, 姜家泉 K^+ 、 NO_3^- 的月动态变化幅度和浓度均值大于老龙洞, Na^+ 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 的月动态变化幅度和浓度均值则小于老龙洞。由 PCA 分析可知, 水-岩作用对两岩溶地下河水的水化学特征及变化都起重要作用, 但青木关主要受农业活动影响, 老龙洞则主要受城镇活动、工业活动影响。由于人类活动影响方式和程度的差异, 两岩溶地下河对单场降雨的响应也不同, 姜家泉各指标变化与流量变化高度一致, 老龙洞各指标的变化相对无序。青木关水化学特征的动态变化受水土流失、农业活动影响较大, 水-岩作用次之。老龙洞则主要受到水-岩作用的影响, 受城镇活动、工业活动、水土流失作用的影响也较明显。

关键词: 地下河; 水文地球化学; 独立样本 t 检验; 主成分分析; 青木关; 老龙洞

中图分类号: X131.2; X523 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)09-3365-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.2016.09.015

Comparison on the Hydrogeochemical Characteristics of Typical Karst Groundwater System in Southwest China, a Case of Qingmuguan and Laolongdong in Chongqing

ZHAN Zhao-jun^{1,2}, CHEN Feng^{1,2}, YANG Ping-heng^{1,2*}, REN Juan^{1,2}, ZHANG Hai-yue^{1,2}, LIU Dai-wei^{1,2}, LAN Jia-cheng^{1,2}, ZHANG Yu^{1,2}

(1. Key Laboratory of Eco-Environments in Three Gorges Reservoir, Ministry of Education, School of Geographical Sciences, Southwest University, Chongqing 400715, China; 2. Field Scientific Observation & Research Base of Karst Eco-environments at Nanchuan in Chongqing, Ministry of Land and Resources, Chongqing 408435, China)

Abstract: To study the hydrogeochemical characteristics of southwestern typical karst underground river influenced by different land-use types and human activities, underground rivers of Qingmuguan and Laolongdong, which have similar geological background in Chongqing, were contrastively analyzed from the scale of monthly and rainfall event variation. By the means of independent t -test and principal component analysis (PCA), the results showed that ions of Ca^{2+} , HCO_3^- , Mg^{2+} , K^+ , NO_3^- , Na^+ , SO_4^{2-} , Cl^- and conductivity were distinctly different at the outlet of the two observed underground rivers, Jiangjia spring and Laolongdong. Compared with Laolongdong, Jiangjia spring showed larger monthly variation range and mean concentrations of K^+ , NO_3^- , but ions of Na^+ , SO_4^{2-} , Cl^- showed an opposite trend. Water-rock interaction played an important role in the hydrogeochemical characteristics and variations of two observed karst underground rivers. Qingmuguan underground river was mainly affected by agricultural activities, while Laolongdong underground river was dominantly influenced by urban and industrial activities. Owing to the difference in manner and intensity of human activities, the two observed karst underground river systems responded differently during a single rainfall event. The variation of water chemical indicators that highly corresponded to discharge at Jiangjia spring were relatively disordered at Laolongdong. It was shown that the hydrogeochemical characteristic of Qingmuguan was primarily influenced by soil erosion and agricultural activities, followed by water-rock interaction, while the hydrochemical characteristic of Laolongdong was dominantly influenced by water-rock interaction, followed by urban activities, industrial activities and soil erosion.

Key words: underground river; hydrogeochemistry; independent t -test; principal component analysis; Qingmuguan; Laolongdong

收稿日期: 2016-01-29; 修订日期: 2016-04-13

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41103068); 重庆市国土房管科技项目 (CQGT-KJ-2014056); 中央高校基本科研业务费专项 (XDJK2014A016, XDJK2016E023); 重庆市院士专项 (cstc2013jcyjys20001)

作者简介: 詹兆君 (1993 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为岩溶水文地质, E-mail: xnzj1499246985@163.com

* 通讯联系人, E-mail: balance@swu.edu.cn

岩溶地下水资源在国家社会经济发展中具有举足轻重的地位. 我国岩溶地下水资源量达2 039.67 亿 $\text{m}^3 \cdot \text{a}^{-1}$, 约占地下水资源量的1/4^[1]. 西南地区为我国主要岩溶区, 其岩溶地下水资源量达1 786.53 亿 $\text{m}^3 \cdot \text{a}^{-1}$, 约占岩溶地下水资源量的4/5^[2]. 随着西南地区社会经济的快速发展, 对岩溶地下水的开发利用不断加强, 一些岩溶地下河也受到工业、农业、城市等多重污染, 目前总体呈现出污染源多样化, 污染由点向面发展, 有机污染与无机污染并存的特点^[3], 直接威胁着居民的身体健康, 制约经济发展, 形势严峻.

岩溶地下水水文地球化学特征能够反映各种外界因素对地下水系统的影响, 通常被用来研究地下水系统的成因、补给来源、水-岩相互作用等^[4~6], 了解地下水水文地球化学特征对地下水系统的评价、开发、利用以及区域生态环境保护都有重要意义. 近年来, 学者们分别从不同时间尺度, 对典型岩溶地下河水化学指标的动态变化, 及其对环境敏感性的反应等进行了细致而全面的研究^[7~11], 并利用微量元素、同位素、微生物、重金属等探讨了各自流域内人类活动对水文地球化学特征的影响^[12~15]. 然而地下水系统各影响因素间是相互关联的, 前人的研究多忽视了这种关联性. 因此, 目前亟需进行在不同时间尺度、不同人类活动方式影响下, 关于不同地下河系统水文地球化学特征的整体研究.

本研究以水文地质背景相似的典型岩溶地下河系统——青木关和老龙洞为例, 从月动态和单场降雨两个时间尺度, 通过比较不同土地利用类型下岩溶地下河的水文地球化学特征, 分析其动态变化的影响因素, 掌握不同土地利用类型和人类活动方式对地下河水文地球化学特征的影响, 以期为因地制宜地开发利用、保护和治理岩溶地下水资源, 及岩溶区土地利用规划提供理论依据.

1 研究区概况

重庆青木关地下河流域地处沙坪坝区、北碚区和璧山县的交界处, 范围为 $29^{\circ}41' \sim 29^{\circ}46' \text{N}$, $106^{\circ}17' \sim 106^{\circ}20' \text{E}$, 位于川东平行岭谷区华蓥山青木关背斜上; 南山老龙洞地下河流域地处重庆市南岸区与巴南区境内, 范围为 $29^{\circ}28'30'' \sim 29^{\circ}33'12'' \text{N}$, $106^{\circ}34'45'' \sim 106^{\circ}38'30'' \text{E}$, 位于川东平行岭谷区铜锣山长江南岸南温泉背斜上. 两流域背斜轴部受溶蚀作用多形成“一山二岭一槽”或“一山三岭两槽”的岩溶槽谷地貌景观, 槽谷均呈NNE向狭长带状展

布(图1). 两流域均属于亚热带季风气候, 多年平均气温分别约 18.5°C 、 17°C , 多年平均降水量分别约1 250 mm、1 081.7 mm. 两流域内均发育地带性黄壤和非地带性土壤石灰土, 植被主要为亚热带常绿阔叶林和旱生喜钙型灌木.

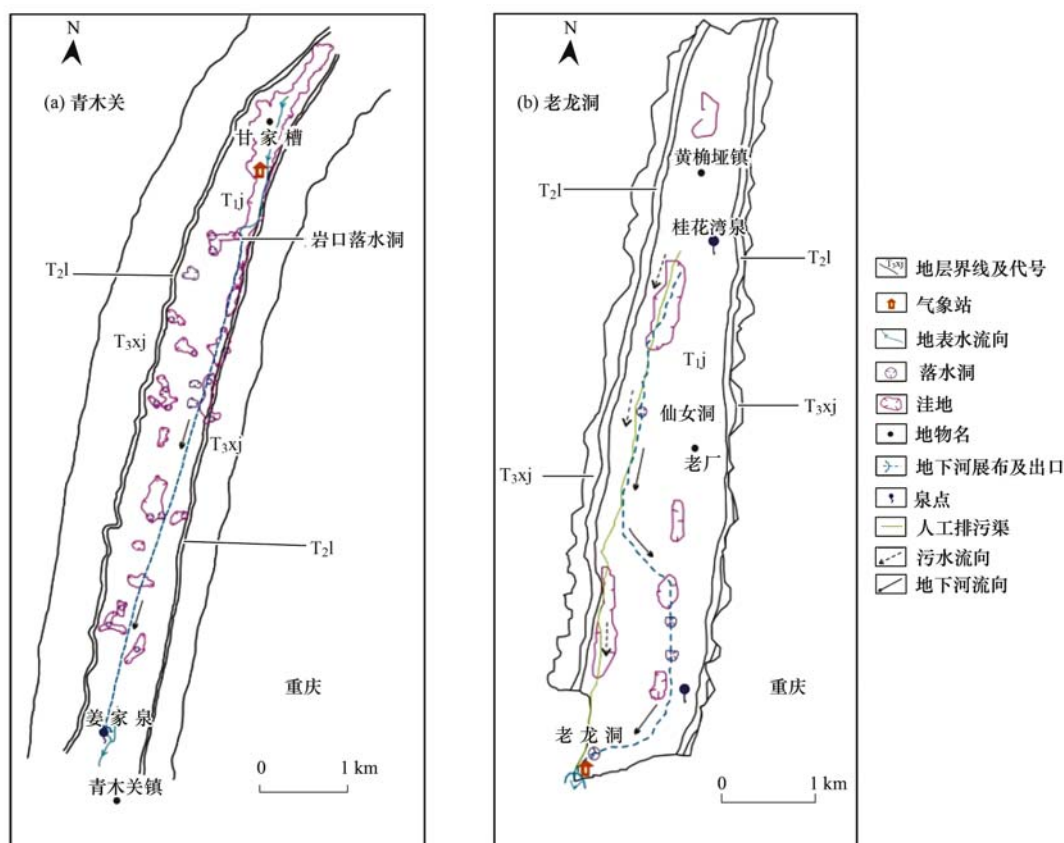
重庆青木关和老龙洞背斜轴部都以下三叠统嘉陵江组(T_1j)碳酸盐岩地层为主, 岩层厚度均大于500 m, 岩性主要为厚层块状灰岩以及白云岩、白云质灰岩夹角砾状灰岩. 背斜两翼均分布中三叠统雷口坡组(T_2l)碳酸盐岩和上三叠统须家河组(T_3xj)长石石英砂岩、泥质粉砂岩、泥岩并夹有煤层(图1). 两背斜轴部岩溶槽谷内地下河系统发育. 青木关地下河以姜家泉出露, 流域面积约 13.4 km^2 , 其流量季节变化大, 最大流量 $4\,360 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$, 枯水季节可能断流^[11]; 老龙洞地下河沿背斜轴部南北纵向发育, 流域面积约 12.6 km^2 , 最大流量 $13\,000 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$, 最小流量 $0.6 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[16].

青木关地下河流域居住人口少, 以大小不等的居民点分布. 本区主要土地利用类型为林地、旱地、水田, 分别占流域面积的64%、28%、6%^[10]. 旱地主要分布于流域上游的甘家槽洼地, 水田主要分布于流域中游. 流域内还分布有养鱼塘、养猪场、养鸭场, 基本无大型工业. 老龙洞流域人口较多, 集中分布于流域北部, 城镇化水平较高. 该区土地利用类型多样, 居民建设用地、厂矿用地、农业用地分别占流域面积的35.7%、19.8%、15.9%, 其余的为林地、未利用和难于利用土地^[9]. 流域中部有水泥厂、石材厂等厂矿^[13], 南端的地下河出口已开发为老龙洞岩溶风景区, 流域上游排放的生活污水、工业废水可以直接从人工排污渠进入落水洞, 最终从该出口排出^[16](图1).

2 研究方法

2.1 数据获取

分别采集两研究点月动态、单场降雨期间的水化学样品, 取样间隔各为1个月、2 h. 阳离子、阴离子水样分别用经硝酸浸泡的50 mL、500 mL高密度聚乙烯瓶采集(阳离子水样加入若干滴1:1 HNO_3 酸化至pH值 <2), 后密封于暗箱, 4°C 保存至检测. 取样期间, 分别使用硬度计、碱度计(德国Aquanmerck)测试两研究点 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 质量浓度, 精度分别为 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. 使用Multi3430便携式多参数水质分析仪(德国WTW公司)测定水温、电导率、pH值等指标, 其精度分别



根据参考文献[10,13]修改

图1 青木关、老龙洞水文地质示意

Fig. 1 Sketched map of hydrogeology at the study sites of Qingmuguan and Laolongdong

为 0.1°C 、 $1\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 、 0.001pH 单位。

阳离子浓度检测采用 ICP-OES Optima 2100DV (美国 PerkinElmer 公司) 完成, 仪器 1h 内相对标准偏差 $\leq 0.5\%$ 。阴离子测试方法参考文献[18]。

分别在青木关地下河上游的虎头村、老龙洞地下河出口使用 HOBO 小型气象站、Watchdog2000 小型气象站自动记录降雨数据(图1), 精度分别为 0.2 mm 、 0.1 mm , 记录间隔 15 min 。采用分辨率为 1 mm 的 WGZ-1 型光电水位计(重庆华正水文仪器有限公司)测量降雨期间两地下河出口的水位。其中, 姜家泉修建有矩形堰, 通过流量-水位关系曲线计算其流量。

两研究点的月动态水样采集、现场数据测定始于 2010 年 9 月中旬, 止于 2011 年 9 月中旬, 二者 2011 年 9 月中旬的电导率和 NO_3^- 数据均缺失。姜家泉暴雨期间的水样采集和数据监测时段为 2011 年 5 月 1 日 22:00 ~ 5 月 4 日 00:00, 老龙洞为 2011 年 8 月 4 日 14:00 ~ 8 月 6 日 12:00。

2.2 数据分析

从科学统计的角度, 以姜家泉、老龙洞的月动

态水化学数据为分析对象, 在对单样本 Kommogorov-Smirnov 检验通过的条件下^[19], 利用 SPSS 中的独立样本 t 检验功能, 以定量地判断二者的水化学指标是否存在差异, 以及其差异的显著程度。主成分分析法(PCA)通过降维的思想, 可解析一些化学组分的来源问题, 因此被广泛用于地球科学的研究^[8, 20]。在 KMO 度量和 Bartlett 球形度检测通过的条件下, 对两研究点的月动态、单场降雨水化学数据进行主成分分析, 以解释其水化学特征的形成机制, 辨别其化学组分变化的主控因子。

3 结果与分析

3.1 地下河出口月动态水文地球化学特征差异分析

3.1.1 水文地球化学特征对比研究

图2为2010年9月~2011年9月姜家泉和老龙洞水化学指标的月动态变化, 以下分别对两研究点各水化学指标进行分析。

水温、pH 值、 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 、 Mg^{2+} : 两研究点水温都表现为夏秋高, 冬春低(图2)。重庆是国际著名的酸雨区之一^[21, 22], 加之雨季土壤中微生物呼吸

作用产生大量的 CO_2 , 随降雨渗入地下河^[23], 因此其 pH 值雨季降低, 旱季升高, 在其影响下, 两研究点 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 、 Mg^{2+} 浓度均值总体表现为雨季较高, 旱季较低(图 2). 两研究点在水温、pH 值上的显著性系数(P)分别为 0.082、0.696(表 1), 大于 0.05, 说明二者无显著差异; Ca^{2+} 、 HCO_3^- 、 Mg^{2+} 的 P 值分别为 0.009、0.005、0(表 1), 均小于 0.01, 说明其浓度差异极显著. 姜家泉 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 的浓度均值分别比老龙洞高出 $12.96 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $42.47 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Mg^{2+} 浓度均值比老龙洞低 $3.02 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (表 1), 这种差异性可能与石灰岩、白云岩中不同造岩矿物的溶解和水-岩作用差异有关^[24]. 有研究表明老龙洞地下河的流量、流速都较青木关大^[17],

因此其河水更替周期较短, 对水中的离子起到稀释作用, 而青木关地下水在管道中的滞留时间相对较长, 水-岩作用更充分, 因此其 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 浓度均值高于老龙洞. 老龙洞地下水中 Mg^{2+} 除来源于地层岩性外, 可能还有其他来源^[25], 诸如生活污水、工业废水中氯化镁、硫酸镁等含镁化合物的作用^[26], 因此 Mg^{2+} 浓度高于青木关.

K^+ 、 NO_3^- : 两研究区 K^+ 、 NO_3^- 的 P 值分别为 0.005、0(表 1), 浓度差异极显著. 有研究表明, 农业活动中农药和钾肥、氮肥等有机化肥的施用及人、畜粪便的排放是地下水中的 K^+ 、 NO_3^- 的主要来源^[11,12,15,27,28]. 青木关流域以农业活动为主, 老龙洞地下河流域农业活动较少, 只在上游分布有部分

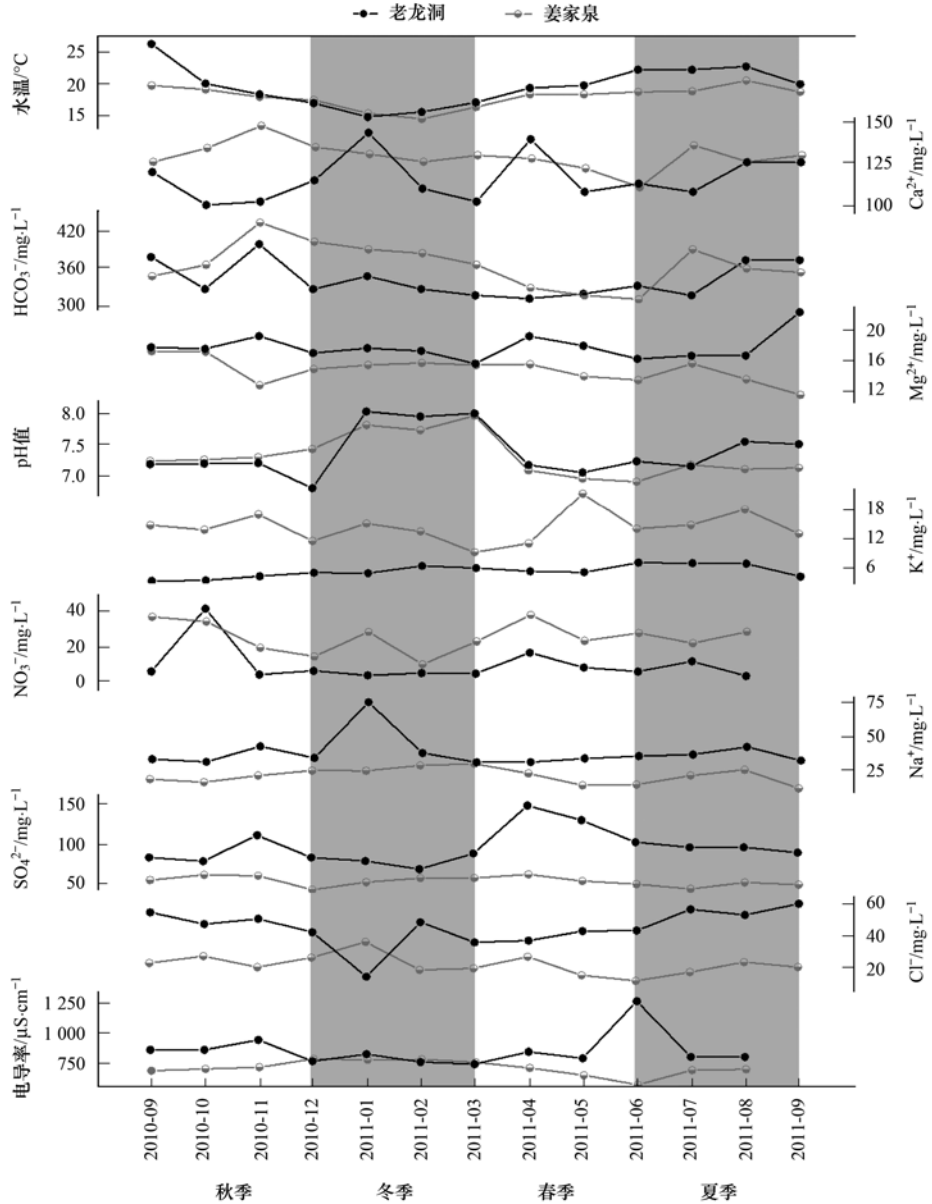


图 2 姜家泉、老龙洞水文地球化学特征月变化

Fig. 2 Hydrogeochemical monthly variation of the groundwater at Jiangjia spring and Laolongdong

农业用地^[13],故姜家泉 K^+ 、 NO_3^- 浓度较高,其均值分别比老龙洞高出 $6.01\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $17.05\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (表 1),且季节变化较老龙洞大. 在青木关地下河流域,农耕期(5 月)的大规模施肥,使农田中的化肥残留增加^[29,30],在雨水的冲刷淋溶作用下,姜家泉 K^+ 、 NO_3^- 浓度在春季显著升高(图 2);夏季,雨水冲刷作用虽增强,但其稀释作用占主导, K^+ 、 NO_3^- 浓度稍有降低(图 2);秋季新一轮的播种开始后,水中 K^+ 、 NO_3^- 浓度再次上升(图 2);秋末以后,随着施肥停止、降雨减少,二者的浓度又呈下降趋势(图 2).

Na^+ 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- : 两研究点 Na^+ 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 的

P 值均为 0(表 1),其浓度差异极为显著. 老龙洞 Na^+ 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 的浓度均值较姜家泉分别高出 30.16 、 42.67 、 $22.97\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (表 1),且季节变化大于姜家泉,老龙洞 Na^+ 浓度冬季有明显升高, SO_4^{2-} 、 Cl^- 浓度春、夏季较高,秋、冬季较低(图 2). 两地下河中 Na^+ 基本不受基岩溶解作用的影响,主要来源于生活污水和农业施肥等^[17], SO_4^{2-} 可能主要来源于区域含煤地层中石膏的溶解、生活污水及酸雨^[16,31], Cl^- 可能来源于工业废水和生活污水^[13],青木关流域人口、工业活动均较少,而老龙洞流域工业和城市活动强度较大,导致相关离子出现显著差异.

表 1 姜家泉、老龙洞水化学指标独立样本 t 检验结果¹⁾

Table 1 Independent t -test results of water chemical indicators at Jiangjia spring and Laolongdong

指标	pH 值	电导率 / $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	水温 / $^{\circ}\text{C}$	K^+ / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Na^+ / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Ca^{2+} / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Mg^{2+} / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	HCO_3^- / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Cl^- / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	SO_4^{2-} / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	NO_3^- / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
姜家泉平均值	7.33	703.92	17.95	20.13	5.36	129.43	14.73	365.53	21.82	54.68	26.68
老龙洞平均值	7.38	860.50	19.79	14.13	35.52	116.46	17.75	323.07	44.78	97.35	9.63
平均差值	0.06	156.58	1.84	6.01	30.16	12.96	3.02	42.47	22.97	42.67	17.05
t	-0.396	-3.426	-1.812	3.217	-8.811	2.822	-4.498	3.127	-6.111	-6.564	4.186
P	0.696	0.003	0.082	0.005	0.000	0.009	0.000	0.005	0.000	0.000	0.000

1) $P < 0.05$ 表示两研究点该指标差异显著, $P < 0.01$ 表示两研究点该指标差异极显著; 姜家泉 $n = 13$, 老龙洞 $n = 13$ (电导率、 NO_3^- 的 $n = 12$)

电导率: 两研究点电导率 P 值为 0.003(表 1), 差异极为显著. 姜家泉全年变幅不大, 老龙洞电导率夏秋季高于冬春季, 6 月出现短暂的突增现象(图 2). 温度、掺杂程度是水溶液电导率的主要影响因素, 进入雨季, 雨水溶解围岩的能力增强, 同时携带老龙洞流域内高浓度的污染物质进入地下河, 使水体掺杂程度增大, 电导率总体升高, 秋冬季降雨逐渐减少, 电导率整体降低. 青木关流域以农业活动为主, 人口较少, 其地表污染物质的输入对地下河的影响较小. 因此姜家泉的电导率均值较老龙洞低 $156.58\text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (表 1), 且变化幅度较老龙洞小.

3.1.2 基于 PCA 分析的水文地球化学特征主控因子对比

选取姜家泉特征值 > 1 的 3 组主成分(PC1、PC2、PC3), 其方差贡献率分别为 41.3%、21.1%、14.3%, 累积方差贡献率为 76.7%(表 2). 选取老龙洞特征值 > 1 的 4 组主成分(PC1、PC2、PC3、PC4), 其方差贡献率分别为 28.4%、19.9%、15.6%、10%, 累积方差贡献率为 73.9%(表 2).

由分析结果可知, 姜家泉 PC1 中, HCO_3^- 、 Ca^{2+} 的载荷较高, 分别为 0.765、0.572(表 2), 说明水-岩作用主要影响姜家泉的水文地球化学特征. 电导

率是水-岩作用程度的直接表现^[6], pH 值的大小也与灰岩的溶解密切相关, 因此二者的载荷最高, 分别为 0.96、0.884(表 2). Na^+ 与 PC1 的关系也较为密切, 其载荷为 0.829(表 2), 这也体现了研究区农业施肥活动、养殖业的粪便排放等对地下水的影响. NO_3^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 K^+ 在姜家泉 PC2 中占有较高载荷, 分别为 0.725、0.619、0.535、-0.834(表 2), 可见 PC2 反映了农业和生活污水对岩溶地下河水的共同影响. Ca^{2+} 、 HCO_3^- 与 PC3 密切负相关, 其载荷分别为 -0.692、-0.600(表 2), 体现了雨水的稀释效应.

与老龙洞 PC1 密切相关的有 Na^+ 、 Cl^- 、pH 值, 其载荷分别为 -0.781、0.843、-0.772(表 2), 可见 PC1 指示了城镇和工业活动对地下水的影响. Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 在老龙洞 PC2 中载荷较高, 分别为 0.509、0.665、0.633(表 2), 说明水-岩作用对老龙洞地下水有重要影响. K^+ 在 PC2 中也有较高载荷(0.637), 体现了老龙洞上游小范围农业活动对地下水的影响. SO_4^{2-} 在老龙洞 PC3 中的载荷为 -0.645, 体现了雨水对来自含煤地层、生活污水中 SO_4^{2-} 的稀释作用. 老龙洞 PC4 的方差贡献率较小, 不具有代表性, 在此忽略不计.

表 2 姜家泉、老龙洞月动态水文地球化学指标主成分分析结果¹⁾

Table 2 Principal component analysis results of monthly hydrogeochemical indicators at Jiangjia spring and Laolongdong

指标	姜家泉(<i>n</i> = 13)			老龙洞(<i>n</i> = 13)			
	PC1	PC2	PC3	PC1	PC2	PC3	PC4
水温	-0.726	0.296	-0.252	0.734	0.205	0.274	0.292
pH 值	0.884	-0.050	0.225	-0.772	-0.188	0.307	-0.028
电导率*	0.960	0.071	0.102	0.279	0.248	0.111	0.760
Ca ²⁺	0.572	0.317	-0.692	-0.530	0.509	-0.291	0.270
Mg ²⁺	0.372	0.421	0.544	0.125	0.665	-0.487	-0.375
HCO ₃ ⁻	0.765	-0.013	-0.600	0.100	0.633	0.597	-0.164
K ⁺	-0.039	-0.834	0.278	0.247	0.637	0.257	-0.298
Na ⁺	0.829	-0.234	0.287	-0.781	0.462	0.193	-0.018
NO ₃ ⁻ *	-0.526	0.725	0.231	0.338	-0.327	-0.456	-0.204
Cl ⁻	0.528	0.619	0.037	0.843	-0.093	0.360	-0.197
SO ₄ ²⁻	0.149	0.535	0.317	0.326	0.465	-0.645	0.162
特征值	3.883	2.326	2.228	3.121	2.192	1.716	1.1
方差贡献率/%	41.3	21.1	14.3	28.4	19.9	15.6	10.0
累积方差贡献率/%	41.3	62.4	76.7	28.4	48.3	63.9	73.9

1) * 表示两研究点该指标样本数 *n* = 12

据上述分析,青木关岩溶地下河水化学月动态特征受农业活动影响较大,老龙洞地下河水则主要受城镇和工业活动影响,水-岩作用对两研究点水文地球化学的月动态特征都起重要作用。

3.2 降雨条件下地下河出口水文地球化学特征差异分析

3.2.1 水文地球化学特征对比研究

青木关在 2011 年 5 月 1~3 日的集中降雨约持续 18 h,降雨总量为 25.5 mm;老龙洞 2011 年 8 月 4 日~6 日的集中降雨约持续 8 h,降雨总量为 24.8 mm。总体而言,两研究点的 16 种水化学指标依据变化状况均可分为 4 个阶段(图 3、图 4)。

(1)缓慢变化阶段 青木关流域集中于 5 月 1 日 22:00~5 月 2 日 08:00(图 3),老龙洞流域集中于 8 月 4 日 14:00~8 月 4 日 22:00(图 4)。此阶段两研究点均出现最大降雨量(图 3、图 4),大部分水化学指标整体变化平稳。姜家泉的 pH 值总体呈下降趋势。老龙洞全 Fe、全 Mn、Al³⁺、pH 值、HCO₃⁻、NO₃⁻ 浓度开始上升,水土流失作用显现。

(2)显著变化阶段 青木关流域集中于 5 月 2 日 8:00~5 月 2 日 18:00(图 3),老龙洞流域集中于 8 月 4 日 22:00~8 月 5 日 06:00(图 4)。此阶段两流域降雨过程逐渐停止,各水化学指标变化显著,体现了降雨对地下水影响的持续性和滞后性。姜家泉各水化学指标变化与流量高度一致, Ca²⁺、HCO₃⁻、全 Fe、全 Mn、Al³⁺、电导率、K⁺、Na⁺、NO₃⁻、SO₄²⁻ 等均随流量增大而迅速上升并达到峰值,而后逐渐减小(图 3)。老龙洞各水化学指标的变化相对

无序, Ca²⁺、HCO₃⁻、Mg²⁺ 浓度随着水位持续上涨而增大; NO₃⁻、SO₄²⁻ 浓度先随水位上涨而升高,之后随着降雨停止而降低;电导率、K⁺、Na⁺ 浓度首先受降雨稀释作用而降低,随着降雨停止又快速升高(图 4)。

(3)稳定变化阶段 青木关流域集中于 5 月 2 日 18:00~5 月 3 日 12:00(图 3),老龙洞流域集中于 8 月 5 日 06:00~8 月 5 日 22:00(图 4)。此阶段两地降雨基本停止,大部分指标总体变化平稳。姜家泉水温、pH 值、溶解氧、电导率、K⁺、Na⁺ 等水化学指标均趋于稳定(图 3),可见降雨对青木关地下河的影响已基本消失。老龙洞的溶解氧、pH 值、K⁺、Na⁺ 等均呈现缓慢而持续的下降(图 4),说明水-岩作用、水土流失作用对地下河的影响减弱。

(4)特殊变化阶段 青木关流域集中于 5 月 3 日 12:00~5 月 4 日 00:00(图 3),老龙洞流域集中于 8 月 5 日 22:00~8 月 6 日 12:00(图 4)。此阶段是降雨响应的特殊阶段,两研究点降雨完全停止, K⁺、Na⁺、Mg²⁺、HCO₃⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻、pH 值等指标都呈现总体回升趋势(图 3、图 4)。

3.2.2 基于 PCA 分析的水文地球化学特征主控因子对比

选取姜家泉特征值 > 1 的 3 组主成分(PC1、PC2、PC3),其方差贡献率分别为 45.1%、29.8%、10.5%,累积方差贡献率达 85.4%(表 3)。选取老龙洞特征值 > 1 的 3 组主成分(PC1、PC2、PC3),其方差贡献率分别为 32.8%、26.4%、21.5%,累积方差贡献率为 80.7%(表 3)。

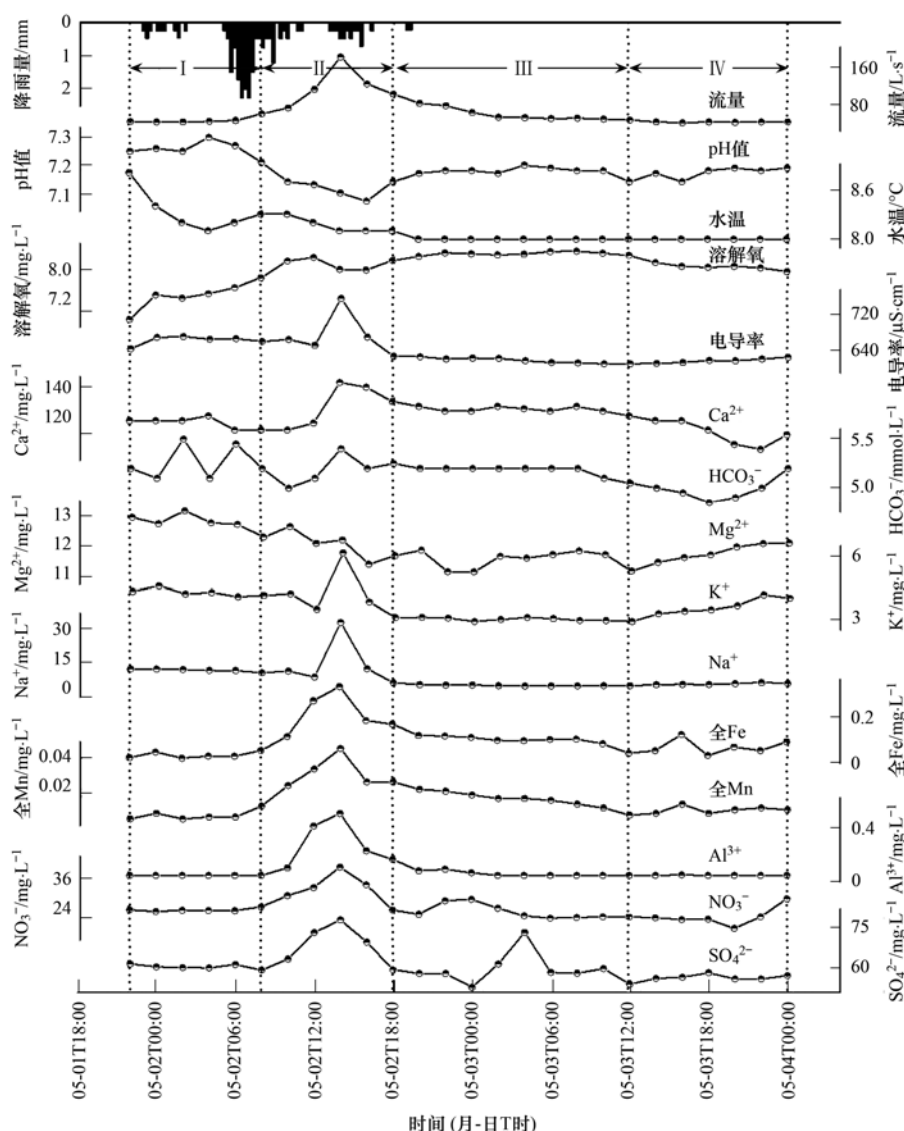


图3 2011年降雨期间姜家泉水文地球化学特征

Fig. 3 Hydrogeochemical characteristics of Jiangjia spring during rainfall event in 2011

流量、全Fe、全Mn、 Al^{3+} 在姜家泉PC1中载荷较高,分别为0.948、0.939、0.936、0.953(表3),后三者主要来源于母质中铝、铁、锰的残留成分^[7],其在PC1中的较高载荷反映了降雨导致的水土流失作用。 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 在PC1中载荷也较高,分别为0.848、0.751(表3),体现了降雨期间农业活动、生活污水对地下河水文地球化学特征的影响。pH值与姜家泉PC1呈密切负相关,其载荷为-0.709(表3),说明水-岩作用和酸雨对地下河pH值的影响。 Mg^{2+} 在姜家泉PC2中的载荷为0.921(表3),可见PC2反映了降雨期间白云质灰岩溶解的增强。 K^+ 、 Na^+ 与PC2也密切相关,载荷分别为0.823、0.640(表3),研究区大范围的农业活动是其主要影响因素。电导率、水温、溶解氧在姜家泉

PC2中的载荷也较高。PC3中占较高载荷的是 Ca^{2+} 、 HCO_3^- ,分别为0.684、0.876(表3),可见水-岩作用对姜家泉水文地球化学特征和动态变化的重要影响。

与老龙洞PC1密切正相关的指标有 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 、电导率,其载荷依次为0.940、0.931、0.766、0.882(表3),说明了降雨期间水-岩作用的重要影响。 SO_4^{2-} 也与PC1高度相关,其载荷为0.665(表3),体现了含煤地层石膏的溶解、生活污水、酸雨对地下水 SO_4^{2-} 的影响。由于温度较低的雨水对地下水有致冷作用,因此水温与PC1呈负相关,其载荷为-0.770(表3)。 K^+ 、 Na^+ 、全Fe、全Mn在老龙洞PC2中载荷较高,分别为0.894、0.692、0.699、0.589(表3),说明了研究区城镇活

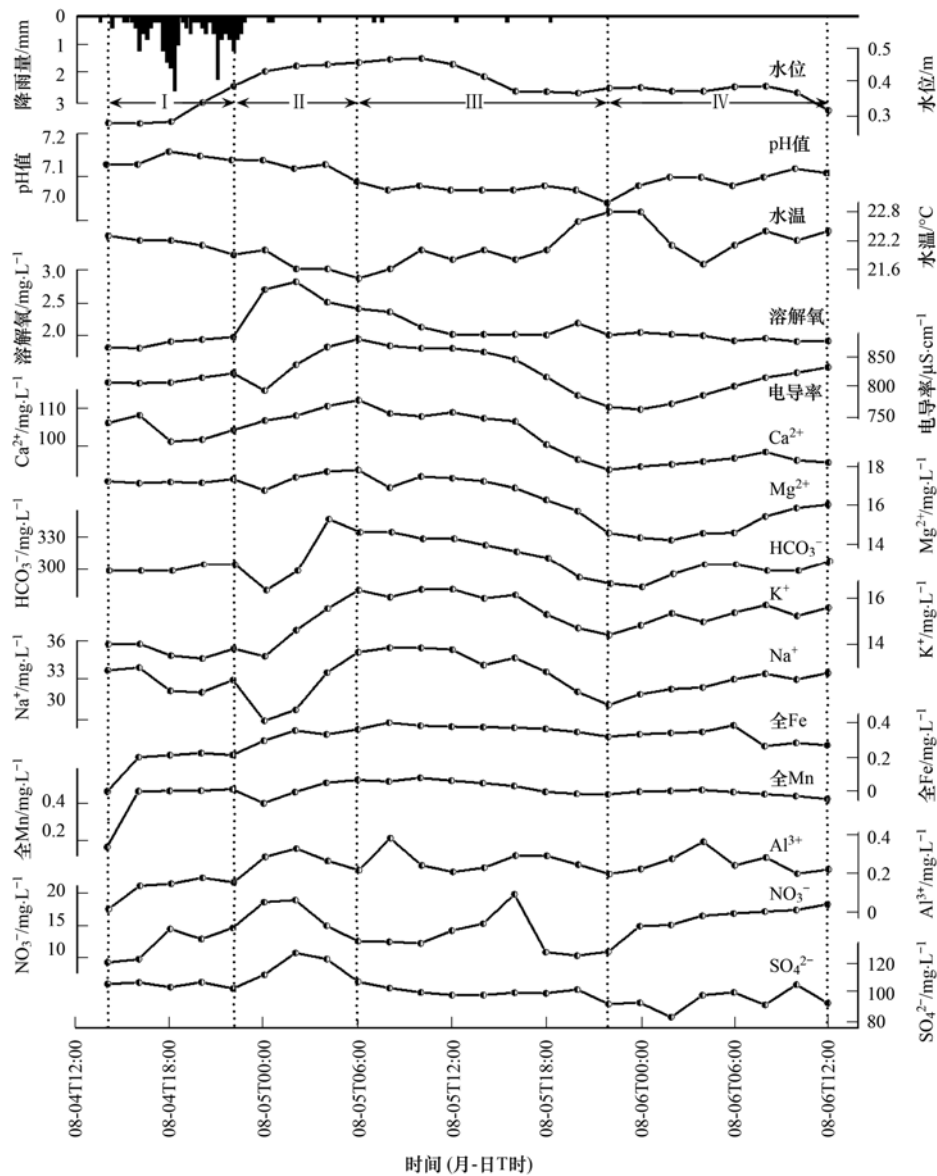


图4 2011年降雨期间老龙洞水文地球化学特征

Fig. 4 Hydrogeochemical characteristics of Laolongdong during rainfall event in 2011

动、工业活动和降雨引起的水土流失对地下水水质的影响。与老龙洞 PC3 密切相关的是溶解氧、 Al^{3+} 、 NO_3^- 、水位,其载荷分别为 0.803、0.807、0.612、0.653(表3),这反映出降雨期间水土流失以及小范围农业活动对地下水的影响。

可见,降雨条件下姜家泉水文地球化学特征主要受水土流失、农业活动的影响,水-岩作用的影响次之。老龙洞则主要受到水-岩作用的影响,城镇活动、工业活动和水土流失作用对其影响也较为明显。

4 结论

(1)月动态尺度上,姜家泉和老龙洞水温、pH

值差异较小,但 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 NO_3^- 、 Na^+ 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、电导率差异显著;姜家泉 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 的浓度均值大于老龙洞, Mg^{2+} 的浓度均值小于老龙洞;姜家泉 K^+ 、 NO_3^- 的季节变化和浓度均值大于老龙洞, Na^+ 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 的季节变化和浓度均值则小于老龙洞。经 PCA 分析,水-岩作用对两岩溶地下河水化学特征及变化都起重要作用,但青木关地下河水化学特征受农业活动影响较大,老龙洞地下河水则主要受城镇和工业活动影响。

(2)单场降雨期间,两研究点各水化学指标的动态变化均可以分为缓慢变化→显著变化→稳定变化→特殊变化这4个阶段,但各阶段的变化趋势、强度有所差别。姜家泉各水化学指标变化与流量变

表 3 姜家泉、老龙洞降雨期间水文地球化学指标主成分分析结果¹⁾

Table 3 Principal component analysis of hydrogeochemical indicators at Jiangjia spring and Laolongdong during rainfall event

指标	姜家泉 (n = 26)			老龙洞 (n = 24)		
	PC1	PC2	PC3	PC1	PC2	PC3
流量/水位 *	0.948	-0.013	0.236	0.385	0.463	0.653
pH 值	-0.709	0.551	0.173	0.269	-0.806	-0.090
水温	-0.027	0.776	0.028	-0.770	-0.140	-0.382
溶解氧	0.235	-0.907	-0.079	0.398	-0.173	0.803
电导率	0.637	0.678	0.251	0.882	0.384	0.051
Ca ²⁺	0.514	-0.256	0.684	0.940	-0.010	0.049
Mg ²⁺	-0.121	0.921	0.035	0.931	-0.181	-0.112
HCO ₃ ⁻	0.147	0.290	0.876	0.766	0.559	0.004
K ⁺	0.456	0.823	-0.046	0.245	0.894	0.121
Na ⁺	0.668	0.640	0.206	0.539	0.692	-0.420
全 Fe	0.939	-0.202	0.104	-0.014	0.699	0.662
全 Mn	0.936	-0.199	0.121	0.195	0.589	0.453
Al ³⁺	0.953	0.092	0.074	-0.059	0.415	0.807
NO ₃ ⁻	0.848	0.217	0.239	-0.080	-0.035	0.612
SO ₄ ²⁻	0.751	0.246	0.225	0.665	-0.518	0.353
特征值	6.766	4.468	1.575	4.927	3.961	3.228
方差贡献率/%	45.1	29.8	10.5	32.8	26.4	21.5
累积方差贡献率/%	45.1	74.9	85.4	32.8	59.2	80.7

1) * 表示姜家泉为流量指标,老龙洞为水位指标

化高度一致,老龙洞各指标变化的规律性相对较差.说明降雨期间,两岩溶地下河系统对不同程度人类活动干扰的响应不同.青木关地下水水文地球化学特征主要受水土流失、农业活动的影响,水-岩作用的影响次之.老龙洞地下水主要受到水-岩作用的影响,城镇活动、工业活动、水土流失作用的影响也较为明显.

(3)不同的土地利用方式和人类活动对岩溶地下水的地球化学特征影响不同,对岩溶地下水进行长时间、多尺度、高精度的观测,掌握不同土地利用方式和人类活动影响下,不同岩溶地下河的地球化学特征差异,对岩溶地下水资源的评估、开发利用、污染治理具有重要意义.

致谢:感谢西南大学地理科学学院余琴、孙喆在论文写作过程中的支持和帮助.

参考文献:

[1] 袁道先. 中国岩溶学[M]. 北京:地质出版社,1993. 149-150.

[2] 卢耀如. 中国西南地区岩溶地下水资源的开发利用与保护[A]. 见:2004年全国水文学学术讨论会论文集[C]. 南京:中国水利学会,2004. 541-546.

[3] 李晓明. 袁道先院士研究表明:西南岩溶区地下水环境告急[N]. 科学时报,2009-02-19(A1).

[4] Swarzenski P W, Reich C D, Spechler R M, *et al.* Using multiple geochemical tracers to characterize the hydrogeology of the submarine spring off Crescent Beach, Florida[J]. *Chemical Geology*, 2001, **179**(1-4): 187-202.

[5] Lang Y C, Liu C Q, Zhao Z Q, *et al.* Geochemistry of surface

and ground water in Guiyang, China: Water/rock interaction and pollution in a karst hydrological system [J]. *Applied Geochemistry*, 2006, **21**(6): 887-903.

[6] 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.

[7] Hess J W, White W B. Storm response of the karstic carbonate aquifer of southcentral Kentucky [J]. *Journal of Hydrology*, 1988, **99**(3-4): 235-252.

[8] Yang P H, Yuan D X, Yuan W H, *et al.* Formations of groundwater hydrogeochemistry in a karst system during storm events as revealed by PCA[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2010, **55**(14): 1412-1422.

[9] 任坤, 杨平恒, 江泽利, 等. 降雨期间岩溶城镇区地下水重金属变化特征及来源解析[J]. *环境科学*, 2015, **36**(4): 1270-1276.

[10] 杨平恒, 卢丙清, 贺秋芳, 等. 重庆典型岩溶地下水系统水文地球化学特征研究[J]. *环境科学*, 2014, **35**(4): 1290-1296.

[11] 杨平恒, 袁道先, 叶许春, 等. 降雨期间岩溶地下水化学组分的来源及运移路径[J]. *科学通报*, 2013, **58**(18): 1755-1763.

[12] Ling G, El-Kadi A I. A lumped parameter model for nitrogen transformation in the unsaturated zone [J]. *Water Resources Research*, 1998, **34**(2): 203-212.

[13] 任坤, 杨平恒, 杜伟, 等. 重庆老龙洞地下河间隙水重金属污染及毒性评估[J]. *中国岩溶*, 2014, **33**(2): 231-237.

[14] 蓝家程, 杨平恒, 任坤, 等. 重庆老龙洞地下河流域氮、磷及微生物污染调查研究[J]. *环境科学*, 2014, **35**(4): 1297-1303.

[15] 邱述兰. 利用多同位素($\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{15}\text{N}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$)方法示踪岩溶农业区地下水中硝酸盐和硫酸盐的污染——以重庆市青木关地下河系统为例[D]. 重庆:西南大学,2012.

- [16] 蒋勇军, 袁道先. 城市发展对岩溶地下水水质影响的地球化学示踪——以重庆南山老龙洞地下河系统为例[J]. 第四纪研究, 2014, **34**(5): 1044-1053.
- [17] 薛倩倩. 岩溶槽谷地下河系统动态变化及含水介质各向异性对比研究——以重庆青木关与南山老龙洞地下河为例[D]. 重庆: 西南大学, 2014.
- [18] GB/T 8538-2008, 饮用天然矿泉水检验方法[S].
- [19] 郭志刚. 社会统计分析方法——SPSS 软件应用[M]. 北京: 中国人民大学出版社, 1999.
- [20] Omo-Irabor O O, Olobaniyi S B, Oduyemi K, *et al.* Surface and groundwater water quality assessment using multivariate analytical methods: a case study of the Western Niger Delta, Nigeria[J]. Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C, 2008, **33**(8-13): 666-673.
- [21] Zhao D W, Seip H M, Zhao D W, *et al.* Pattern and cause of acidic deposition in the Chongqing region, Sichuan Province, China[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 1994, **77**(1-2): 27-48.
- [22] Xue H B, Schnoor J L. Acid deposition and lake chemistry in southwest China[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 1994, **75**(1-2): 61-78.
- [23] 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 CO₂ and dilution effects[J]. Journal of Hydrology, 2007, **337**(1-2): 207-223.
- [24] 刘丛强. 生物地球化学过程与地表物质循环——西南喀斯特流域侵蚀与生源要素循环[M]. 北京: 科学出版社, 2007. 265-375.
- [25] 郑洁, 李林立, 曹敏, 等. 典型岩溶槽谷区降雨条件下地下河水质短时间尺度变化过程研究——以重庆南山老龙洞地下河为例[J]. 西南大学学报(自然科学版), 2012, **34**(12): 130-136.
- [26] 宋丽英, 胡庆福, 胡晓湘. 工业镁化合物生产现状与展望[J]. 辽宁化工, 2010, **39**(7): 754-757.
- [27] 孙平安, 于爽, 莫付珍, 等. 不同地质背景下河流水化学特征及影响因素研究: 以广西大溶江、灵渠流域为例[J]. 环境科学, 2016, **37**(1): 123-131.
- [28] Mahler B J, Valdes D, Musgrove M, *et al.* Nutrient dynamics as indicators of karst processes: comparison of the Chalk aquifer (Normandy, France) and the Edwards aquifer (Texas, U. S. A.)[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2008, **98**(1-2): 36-49.
- [29] Bronson K F, Malapati A, Booker J D, *et al.* Residual soil nitrate in irrigated Southern High Plains cotton fields and Ogallala groundwater nitrate[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2009, **64**(2): 98-104.
- [30] Yadav S N. Formulation and estimation of nitrate-nitrogen leaching from corn cultivation[J]. Journal of Environmental Quality, 1997, **26**(3): 808-814.
- [31] 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.

CONTENTS

Temporal and Spatial Variation of Haze Pollution over China from 1960 to 2013	FU Chuan-bo, TANG Jia-xiang, DAN Li, <i>et al.</i> (3237)
Concentrations and Size Distributions of Water-soluble Inorganic Ions in Aerosol Particles in Taiyuan, Shanxi	WANG Lu, WEN Tian-xue, MIAO Hong-yan, <i>et al.</i> (3249)
Characteristics of the Size Distribution of Water Soluble Inorganic Ions During a Typical Haze Pollution in the Autumn in Shijiazhuang	LIU Jing-yun, LIU Zi-rui, WEN Tian-xue, <i>et al.</i> (3258)
Variation of Size Distribution and the Influencing Factors of Aerosol in Northern Suburbs of Nanjing	WU Dan, CAO Shuang, TANG Li-li, <i>et al.</i> (3268)
Characteristics of Black Carbon Aerosol and Influencing Factors in Northern Suburbs of Nanjing	XIAO Si-han, YU Xing-na, ZHU Bin, <i>et al.</i> (3280)
Characteristics of Speciated Atmospheric Mercury in Chongming Island, Shanghai	LI Shu, GAO Wei, WANG Shu-xiao, <i>et al.</i> (3290)
Total Gaseous Mercury and Mercury Emission from Natural Surface at One Typical Agricultural Region in Three Gorges Reservoir	WANG Yong-min, ZHAO Zheng, SUN Tao, <i>et al.</i> (3300)
Variation Characteristics and Sources Analysis of Atmospheric Volatile Organic Compounds in Changbai Mountain Station	WU Fang-kun, SUN Jie, YU Ye, <i>et al.</i> (3308)
Characterization of Particle Size Distributions of the No-organized Lead Emission for a Lead and Zinc Smelter	LIU Da-jun, WANG Jia-quan (3315)
Hydrochemical Characteristics and Sources of Ions in Precipitation at the East Qilian Mountains	JIA Wen-xiong, LI Zong-xing (3322)
Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Vanadium in Sediments of the Three Gorges Reservoir (Chongqing-Yichang Section)	GUO Wei, YIN Shu-hua, XU Jian-xin, <i>et al.</i> (3333)
Distributions of Arsenic Species in Different Eutrophic Waters of Lake Taihu and Their Relations to Environmental Factors	CHE Fei-fei, WANG Da-peng, ZHEN Zhuo, <i>et al.</i> (3340)
Spatial, Temporal Distribution Characteristics and Potential Risk of PPCPs in Surface Sediments from Taihu Lake	ZHANG Pan-wei, ZHOU Huai-dong, ZHAO Gao-feng, <i>et al.</i> (3348)
Distribution Characteristics and Source Identification of Organochlorine Pesticides in the Karst Groundwater System	ZHANG Mei, SUN Yu-chuan, XIE Zheng-lan, <i>et al.</i> (3356)
Comparison on the Hydrogeochemical Characteristics of Typical Karst Groundwater System in Southwest China, a Case of Qingmuguan and Laolongdong in Chongqing	ZHAN Zhao-jun, CHEN Feng, YANG Ping-heng, <i>et al.</i> (3365)
Fractions and Release Risk of Phosphorus in Surface Sediments of Three Headwater Streams with Different Styles of Water Supply	LI Ru-zhong, QIN Ru-bin, HUANG Qing-fei, <i>et al.</i> (3375)
Vertical Variation of Phosphorus Forms in Lake Dianchi and Contribution to Release	LI Le, WANG Sheng-rui, JIAO Li-xin, <i>et al.</i> (3384)
Analysis of Distribution Characteristics and Source of Dissolved Organic Matter from Zhoucun Reservoir in Summer Based on Fluorescence Spectroscopy and PARAFAC	HUANG Ting-lin, FANG Kai-kai, ZHANG Chun-hua, <i>et al.</i> (3394)
Absorption and Reflection Characteristics of Black Water Blooms in the Eutrophic Water	ZHANG Si-min, LI Yun-mei, WANG Qiao, <i>et al.</i> (3402)
Assessment of Ecosystem Health of Baogang Tailings Groundwater Based on Microbiome Index of Biotic Integrity (M-IBI)	AN Xin-li, CHEN Ting-ting, ZHAO Han, <i>et al.</i> (3413)
Relationship Between Landscape Pattern and Spatial Variation of Heavy Metals in Aquatic Sediments in Headwaters Area of Yuqiao Reservoir	WANG Zu-wei, WANG Yi-wei, HOU Ying-ying, <i>et al.</i> (3423)
Effect of Constructed Wetland Configuration on the Removal of Nitrogen Pollutants and Antibiotics in Aquaculture Wastewater	LIU Jia, YI Nai-kang, XIONG Yong-jiao, <i>et al.</i> (3430)
Effects of a Symbiotic Bacterium on the Accumulation and Transformation of Arsenate by <i>Chlorella salina</i>	XU Ping-ping, LIU Cong, WANG Ya, <i>et al.</i> (3438)
Effects of Nitrate in Water on the Growth of <i>Iris pseudacorus</i> L. and Its Adsorption Capacity of Nitrogen in a Simulated Experiment	WANG Bing, WEN Fen-xiang, XIAO Bo (3447)
Adsorption Behavior of <i>p</i> -hydroxy Biphenyl onto Sediment of the Yellow River in Lanzhou	ZHOU Qi, JIANG Yu-feng, SUN Hang, <i>et al.</i> (3453)
Enhanced Pollutants Removal in a Municipal Wastewater Treatment Plant with Multistage A/O Process	YIN Zi-hua, SHENG Xiao-lin, LIU Rui, <i>et al.</i> (3460)
Performance of Nanofiltration for Improving the Drinking Water Quality in a Water Supply Plant with Micropolluted Water Resource	WU Yu-chao, CHEN Li-jun, LAN Ya-qiong, <i>et al.</i> (3466)
Reaction Kinetics and Impacting Mechanism of Cr(VI) Removal in Fe ⁰ -PRB Systems	LU Xin, LI Miao, TANG Cui-mei, <i>et al.</i> (3473)
Adsorption Cd ²⁺ from Solution by EDTA-modified Silicate Nanoparticles	JIANG Shun-cheng, QIN Rui, LI Man-lin, <i>et al.</i> (3480)
Analysis and Characterization of Multi-modified Anodes via Nitric Acid and PPY/AQDS in Microbial Fuel Cells	SHEN Wei-hang, ZHU Neng-wu, YIN Fu-hua, <i>et al.</i> (3488)
Adsorption Characteristics of Phosphorus Wastewater on the Synthetic Ferrihydrite	CUI Meng-meng, WANG Dian-sheng, HUANG Tian-yan, <i>et al.</i> (3498)
Performance of Bio-zeolite Constructed Wetland in Dispersed Swine Wastewater Treatment	MOU Rui, SHEN Zhi-qiang, ZHOU Yue-xi, <i>et al.</i> (3508)
Polyhydroxyalkanoate (PHA) Synthesis by Glycerol-based Mixed Culture and Its Relation with Oxygen Uptake Rate (OUR)	LIU Dong, ZHANG Xiao-ting, ZHANG Dai-jun, <i>et al.</i> (3518)
Kinetics and Mechanistic Investigation of the Photocatalytic Degradation of Clothianidin	HU Qian, YANG Hai, SHI Ni, <i>et al.</i> (3524)
Impacts of Industrial Zone in Arid Area in Ningxia Province on the Accumulation of Heavy Metals in Agricultural Soils	WANG Mei-e, PENG Chi, CHEN Wei-ping (3532)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Surface Soils of a Large Steel enterprise in the North of China	DONG Jie, HUANG Ying, LI Yong-xia, <i>et al.</i> (3540)
Vertical Distribution of Heavy Metals and Its Response to Organic Carbon in Red Soil Profile	JIA Guang-mei, MA Ling-ling, XU Dian-dou, <i>et al.</i> (3547)
Provoking Effects of Exogenous Zn on Cadmium Accumulation in Rice	GU Jiao-feng, YANG Wen-tao, ZHOU Hang, <i>et al.</i> (3554)
Effect of Modified Biochars on Soil Cadmium Stabilization in Paddy Soil Suffered from Original or Exogenous Contamination	YANG Lan, LI Bing, WANG Chang-quan, <i>et al.</i> (3562)
Performance of Bioleaching Combined with Fenton-like Reaction in Heavy Metals Removal from Contaminated Soil	ZHOU Pu-xiong, YAN Xie, YU Zhen, <i>et al.</i> (3575)
Effect of Long-term Oil Contamination on the Microbial Molecular Ecological Networks in Saline-alkali soils	ZHAO Hui-hui, XIAO Xian, PEI Meng, <i>et al.</i> (3582)
Effect of Nitrogen Deposition on Soil Microbial Community Structure Determined with the PLFA Method Under the Masson Pine Forest from Mt. Jinyun, Chongqing	ZENG Qing-ping, HE Bing-hui (3590)
Fungal Community Structure of Different Degeneration <i>Deyeuxia angustifolia</i> Wetlands in Sanjiang Plain	SUI Xin, ZHANG Rong-tao, XU Nan, <i>et al.</i> (3598)
Short-term Effects of Nitrogen and Sulfate Addition on CH ₄ and CO ₂ Emissions in the Tidal Marsh of Min River Estuary	HU Min-jie, REN Peng, HUANG Jia-fang, <i>et al.</i> (3606)
Variation of Soil CO ₂ Flux and Environmental Factors Across Erosion-Deposition Sites Under Simulation Experiment	DU Lan-lan, WANG Zhi-qi, WANG Rui, <i>et al.</i> (3616)
Interannual Variations of Soil Respiration and Its Temperature Sensitivity in an Orchard in Jinci Region of Taiyuan City	YAN Jun-xia, HAO Zhong, JING Xue-kai, <i>et al.</i> (3625)
Influence of Biochar on Greenhouse Gases Emissions and Physico-chemical Properties of Loess Soil	WANG Yue-ling, GENG Zeng-chao, WANG Qiang, <i>et al.</i> (3634)
Effects of Elevated Ozone and Nitrogen Deposition on Photosynthetic Characteristics and biomass of <i>Populus cathayana</i>	XIN Yue, SHANG Bo, CHEN Xing-ling, <i>et al.</i> (3642)
Effects of Canopy Temperature on Carbon Dioxide Exchange of Winter Wheat in Taiyuan Basin	LI Hong-jian, YANG Yan, YAN Jun-xia (3650)
Composition and Evolution Characteristics of Dissolved Organic Matter During Composting Process	LI Dan, HE Xiao-song, XI Bei-dou, <i>et al.</i> (3660)
Effects of Acidic and Basic Modification on Activated Carbon for Adsorption of Toluene	LIU Han-bing, YANG Bing, XUE Nan-dong (3670)

《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9月15日 第37卷 第9期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 9 Sep. 15, 2016

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

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行