

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2019

Vol.40 No.6

第40卷 第6期

目 次

北京城区大气金属元素干湿沉降特征	张国忠, 潘月鹏, 田世丽, 王永宏, 熊秋林, 李广, 顾梦娜, 吕雪梅, 倪雪, 何月欣, 黄威, 刘博文, 王跃思 (2493)
北京城郊 PM _{2.5} 中金属元素的污染特征及潜在生态风险评价	徐静, 李杏茹, 张兰, 陈曦, 杨阳, 刘永桥, 赵清 (2501)
上海城区二次气溶胶的形成: 光化学氧化与液相反应对二次气溶胶形成的影响	高杰, 乔利平, 楼晟荣, 严茹莎, 周敏, 刘瑜存, 冯加良, 黄丹丹 (2510)
天津市 2017 年重污染过程二次无机化学污染特征分析	徐虹, 肖致美, 陈魁, 李立伟, 杨宁, 高璟赞, 李源, 孔君, 毕温凯, 邓小文 (2519)
典型非金属矿物制造工艺过程源成分谱特征	赵雪艳, 于高峰, 王信梧, 张向炎, 殷宝辉, 刘盈盈, 王歆华, 杨文, 赵若杰 (2526)
垃圾焚烧厂排放颗粒物组分粒径分布特征	余卓君, 吴建会, 张裕芬, 张进生, 冯银厂, 李蒲 (2533)
天津市春季样方法道路扬尘碳组分特征及来源分析	马妍, 姬亚芹, 国纪良, 赵静琦, 李越洋, 王士宝, 张蕾 (2540)
霾天气下城市气溶胶吸湿性的观测	杨素英, 田芷洁, 张铁凝, 于兴娜, 李艳伟, 安俊琳, 赵秀勇, 李岩, 王梓航, 吴尚 (2546)
宁东能源化工基地大气 PM _{2.5} 中硝基多环芳烃污染特征及呼吸暴露风险	刘攀亮, 剧媛丽, 毛蒲萱, 黄韬, 高宏, 马建民 (2556)
2014 ~ 2016 年间郑州市控制 PM ₁₀ 和 PM _{2.5} 污染的健康效益评估	韩士杰, 王佳, 燕启社, 杨留明, 赵庆炎, 王申博, 李晨, 张轶舜, 张瑞芹 (2565)
1990 ~ 2017 年中国地区气溶胶光学厚度的时空分布及其主要影响类型	刘莹, 林爱文, 覃文敏, 何利杰, 李霄 (2572)
北京春季一次霾-沙天气污染特性与成因分析	王耀庭, 李青春, 郑祚芳, 窦有俊 (2582)
江苏省内河船舶大气污染物排放清单及特征	徐文文, 殷承启, 许雪记, 张玮 (2595)
亚热带稻区大气 NO ₂ 、HNO ₃ 及硝态氮污染特征及干湿沉降	欧阳秀琴, 王波, 沈健林, 朱潇, 王杰飞, 李勇, 吴金水 (2607)
长江源区降水氢氧稳定同位素特征及水汽来源	汪少勇, 王巧丽, 吴锦奎, 何晓波, 丁永建, 王利辉, 胡召富 (2615)
基于高山湖泊沉积记录的贵州北部大气重金属污染历史重建	梁梦瑶, 刘恩峰, 张恩楼, 纪明, 李小林 (2624)
青岛 4 个海水浴场微塑料的分布特征	罗雅丹, 林千惠, 贾芳丽, 徐功娣, 李锋民 (2631)
鄱阳湖湿地候鸟栖息地微塑料污染特征	刘淑丽, 简敏菲, 周隆胤, 李文华, 吴希恩, 饶丹 (2639)
三峡库区消落带土壤溶解性有机质溯源: 基于氮/碳比值的线性双端元源负荷分析	江韬, Joeri Kaal, 梁俭, 刘江, 张耀玲, 王定勇, 魏世强, 赵铮 (2647)
水生生物光合作用对雪玉洞岩溶水体中 CDOM 的影响	范佳鑫, 蒋勇军, 贺秋芳, 王家楠, 何瑞亮, 张彩云, 马丽娜, 汪啟容 (2657)
水化学和环境同位素对济南东源饮用水源地地下水演化过程的指示	张雅, 苏春利, 马燕华, 刘伟江 (2667)
崇左响水地区地下水水质分析及健康风险评价	周巾枚, 蒋忠诚, 徐光黎, 覃小群, 黄奇波, 张连凯 (2675)
云南荞麦地流域地下水水化学特征及物质来源分析	张勇, 郭纯青, 朱彦光, 于爽 (2686)
鄱阳湖流域多尺度 C、N 输送通量及其水质参数变化特征	陆瑶, 高扬, 贾珺杰, 宋贤威, 陈世博, 马明真, 郝卓 (2696)
合流制面源污染传输过程与污染源解析	房金秀, 谢文霞, 朱玉玺, 沈雷, 马玉坤, 李佳, 姜智绘, 李叙勇, 赵洪涛 (2705)
强化浅基质层干植草沟对道路径流的脱氮效果	段进凯, 李田, 张佳炜 (2715)
水源水库暴雨径流过程水体锰的迁移及其影响	邓立凡, 黄廷林, 李楠, 李凯, 吕晓龙, 毛雪静 (2722)
巢湖十五里河沉积物磷吸收潜力及对外源碳的响应	李如忠, 鲍琴, 张瑞钢, 陈慧 (2730)
金盆水库沉积物磷的来源及分布特征	毛雪静, 黄廷林, 李楠, 徐金兰, 苏露, 吕晓龙, 邓立凡 (2738)
水库水体热分层的水质及细菌群落分布特征	王禹冰, 王晓燕, 庞树江, 杨晓明, 刘洋 (2745)
不同水温分层水库沉积物间隙水营养盐垂向分布与细菌群落结构的关系	王慎, 张思思, 许尤, 官卓宇, 杨正健, 刘德富, 马骏 (2753)
表面流人工湿地长期运行后的底泥营养盐累积特征与释放规律	朱伊梦, 姜翠玲, 朱立琴, 杜观超, 高旭, 陈红卫, 李峰东, 张海阔, 张雪, 秦文凯, 李一平 (2764)
针铁矿改性生物炭对砷吸附性能	朱司航, 赵晶晶, 尹英杰, 商建英, 陈冲, 瞿婷 (2773)
改性稻壳生物炭对水溶液中甲基橙的吸附效果与机制	史月月, 单锐, 袁浩然 (2783)
厌氧膜生物反应器处理含盐废水运行效能及膜污染特性	闫欢沙, 许振钰, 金春姬, 邵梦雨, 郭亮, 赵阳国 (2793)
污水处理厂出水有机磷污染特征及强化去除	王小东, 王子文, 陈明飞, 王燕, 王硕, 李激 (2800)
碱度对沸石序批式反应器亚硝化的影响	王瑞鑫, 陈婧, 汪晓军, 胡浩林, Karasuta Chayangkun (2807)
活性污泥物理结构对呼吸过程的影响	郭耀, 李志华, 杨成建, 王慧娟, 李亚明, 姜阳 (2813)
好氧颗粒污泥处理畜禽养殖沼液污染物的特性	廖杰, 叶嘉琦, 曾志超, 刘琳, 徐开钦, 刘超翔 (2821)
快速城市化区河流温室内空气排放的时空特征及驱动因素	刘婷婷, 王晓峰, 袁兴中, 龚小杰, 侯春丽 (2827)
生物炭对潜流人工湿地污染物去除及 NO ₃ -N 排放影响	邓朝仁, 梁银坤, 黄磊, 方丹丹, 陈玉成, 杜刚 (2840)
曾用抗生素磺胺二甲嘧啶对稻田 N ₂ O 排放的影响及其微生物机制	吴杰, 李志琳, 徐佳迎, 王珏, 蒋静艳 (2847)
不同施氮水平对紫花苜蓿草地土壤呼吸和土壤生化性质的影响	胡伟, 张亚红, 李鹏, 张鹏, 李满友, 尤璟涛, 田水泉 (2858)
典型城市化区域土壤重金属污染的空间特征与风险评价	何博, 赵慧, 王铁宇, 孟晶, 肖荣波, 刘胜然, 周云桥, 史斌 (2869)
西南高锡地质背景区农田土壤与农作物的重金属富集特征	刘意章, 肖唐付, 熊燕, 宁增平, 双燕, 李航, 马良, 陈海燕 (2877)
基于 GIS 和受体模型的枸杞地土壤重金属空间分布特征及来源解析	白一茹, 张兴, 赵云鹏, 王幼奇, 钟艳霞 (2885)
喀斯特地区小尺度农业土壤砷的空间分布及污染评价	汪花, 刘秀明, 刘方, 唐启琳, 王世杰 (2895)
黄土高原不同植被带人工刺槐林土壤团聚体稳定性及其化学计量特征	瞿晴, 徐红伟, 吴旋, 孟敏, 王国梁, 薛蓑 (2904)
秸秆还田配施氮肥对喀斯特农田微生物群落及有机碳矿化的影响	徐学池, 苏以荣, 王桂红, 刘坤平, 胡亚军, 陈香碧, 郑小东, 何寻阳 (2912)
生物炭施用及老化对紫色土中抗生素吸附特征的影响	阴文敏, 关卓, 刘琛, 何杨, 杨飞, 唐翔宇 (2920)
稳定性同位素 DNA-SIP 示踪中性紫色土的氨氧化过程	刘天琳, 王智慧, 闫小娟, 赵永鹏, 贾仲君, 蒋先军 (2930)
纳米银和银离子对土壤中硝化微生物及其氨氧化速率的影响	伍玲丽, 张旭, 舒慧慧, 张丽, 司友斌 (2939)
农田沟道土壤中锰氨氧化 (Mn-ANAMMOX) 过程的探究	陈湜, 李正魁, 覃云斌, 丁帮环, 陈志浩 (2948)
污泥四环素含量对蚯蚓堆肥中氨氧化菌群的影响	吴颖, 黄魁, 夏慧, 陈景阳 (2954)
《环境科学》征订启事 (2929) 《环境科学》征稿简则 (2947) 信息 (2646, 2656, 2857)	

水化学和环境同位素对济南东源饮用水源地地下水演化过程的指示

张雅¹, 苏春利^{1*}, 马燕华², 刘伟江^{1,3}

(1. 中国地质大学环境学院, 武汉 430074; 2. 海南省环境科学研究院, 海口 570026; 3. 生态环境部环境规划院长江经济带生态环境联合研究中心, 北京 100012)

摘要: 济南东源水源地属于岩溶裂隙水, 是济南市的主要供水水源。以济南市东源水源地为研究区, 通过对研究区地下水和地表水的主要离子含量、氢氧同位素比值分析, 揭示了东源饮用水源地地下水的补给来源、地表水的影响及水岩作用过程。结果表明, 区内地下水水化学类型相似, 阳离子以 Ca^{2+} 为主, 阴离子以 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 离子为主; 大气降水是该地区地下水和河水的主要补给来源, 且经历了不同程度的蒸发作用。地下水化学组分主要受水-岩作用的控制, 方解石和石膏等贫镁矿物的溶解沉淀以及上覆第四系地层硅酸盐矿物的水解是区内地下水水化学组分的主要来源; 部分地段河水污染渗漏补给地下水, 造成地下水污染, 主要超标指标为总硬度、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、Fe 和 Mn。

关键词: 地下水; 水化学特征; 环境同位素; 水岩作用; 东源水源地

中图分类号: X523 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)06-2667-08 DOI: 10.13227/j.hjx.201810211

Indicators of Groundwater Evolution Processes Based on Hydrochemistry and Environmental Isotopes: A Case Study of the Dongyuan Drinking Water Source Area in Ji'nan City

ZHANG Ya¹, SU Chun-li^{1*}, MA Yan-hua², LIU Wei-jiang^{1,3}

(1. School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China; 2. Hainan Academy of Environmental Sciences, Haikou 570026, China; 3. United Center for Eco-Environment in Yangtze River Economic Belt, Chinese Academy for Environmental Planning, Beijing 100012, China)

Abstract: The Dongyuan groundwater source area, which is the main drinking water source of Ji'nan City, is karst fissure water. To identify groundwater recharge sources, the influence of surface water, hydrochemical evolution, hydrochemical and isotopic components (^2H and ^{18}O) of groundwater and surface water samples collected from the Dongyuan groundwater source were investigated. The results showed that the hydrochemical characteristics of groundwater were similar, and the main ions were Ca^{2+} , HCO_3^- , and SO_4^{2-} . The groundwater, which suffered evaporation to varying degrees, was recharged mainly by precipitation. The hydrochemical composition of regional groundwater is mainly controlled by water-rock interactions, including dissolution/precipitation of carbonate minerals in the limestone aquifers and hydrolysis of silicates minerals in the quaternary aquifers, above the limestone aquifers. In some areas, groundwater was polluted by infiltration of river water. The main indicators of groundwater pollution that exceeded groundwater quality standards were total hardness, NO_3^- , NH_4^+ , SO_4^{2-} , Fe, and Mn.

Key words: groundwater; hydrogeochemical characteristic; environmental isotope; water-rock interaction; Dongyuan groundwater source

济南泉域岩溶发育, 是北方岩溶的典型代表, 因其特有的地质-水文地质条件及单斜地质构造特征, 岩溶地下水资源非常丰富。岩溶地下水一直是济南地区工业、农业及生活用水的主要供水水源^[1]。但近年来, 由于社会经济的发展, 市内河流和地下水遭受了不同程度的污染^[2, 3]。根据2013年环境统计数据库, 济南市东源水源地范围内分布着91家工业企业, 位于补给区3家, 位于径流区77家, 位于排泄区的11家, 主要集中在济南高新区的中心区和东部新区。工业废水排放量达1 348万 t, 废水回用率约95%。这些工业污染源和城市生活污水是区域地下水的潜在风险源。目前, 济南市地表水污染依然比较严重, 三大流域干流75%以上的控

制断面和支流60%以上的控制断面仍超过V类水体标准, 被污染的河水有可能通过侧渗等方式进入地下水系统, 对地下水造成污染。东源水源地补、径、排范围(图1)内, 特别是东郊地区是工业集中区, 小清河各支流水质均较差, 对地下水系统有较大影响。

环境同位素在地下水循环和演化过程研究中应用广泛, 常采用的环境同位素有 $\delta^{18}\text{O}$ 、 δD 、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 、 ^{13}C 等。氢氧稳定同位素($\delta^{18}\text{O}$ 和 δD)是研究地下水来

收稿日期: 2018-10-26; 修订日期: 2018-12-17

基金项目: 全国地下水基础环境状况调查评估项目(2018A179)

作者简介: 张雅(1993~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为水文地球化学与地下水污染防治, E-mail: nanasazy@163.com

* 通信作者, E-mail: chl.su@cug.edu.cn

源及演化规律的理想天然示踪剂^[4-8]. 锶同位素及其比值($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)可用以指示地下水中水-岩作用强度、含水岩组的岩石类型^[9-11]; Sr、Ca、Mg 等元素及其组合也广泛用于分析地下水的循环与演化^[12-14], 判断地表或地下水及其水化学组分的来源, 分析地下水化学组分的影响因素及水-岩作用程度等^[15, 16]. 为了客观认识该地区地下水的循环模式及人类开发利用对地下水循环的影响, 本文以济南东源水源地为研究区, 通过地下水及地表水水化学类型、主要离子含量、氢氧同位素分析, 识别了区域地下水补给来源、地表水和地下水的相互作用以及主要的水-岩作用控制过程, 以期为区域地下水污染防治和饮用水安全提供技术支持.

1 研究区概况

研究区位于济南高新区, 介于东经 $117.057^{\circ} \sim 117.289^{\circ}$, 北纬 $36.657^{\circ} \sim 36.882^{\circ}$ 之间, 总面积为 266 km^2 (图 1). 研究区总体地势南高北低, 依次为南部山地丘陵带、中部山前平原带、北部临黄冲积平原带. 该区域属于暖温带大陆性半湿润季风气候区, 年降雨多集中在夏季. 年平均气温 14.3°C , 最冷月为 1 月 (多年平均气温 -0.3°C), 最热月为 7 月 (多年平均气温 27.7°C); 年平均相对湿度 59%, 年平均降水量 651.2 mm , 年降水量集中在 6 ~ 9 月, 约占全年降水量的 75%.

东源水源地属于济南泉域地下水系统, 出露地层主要是奥陶系灰岩、燕山期的岩浆岩及第四系地层. 奥陶系灰岩裂隙岩溶较发育, 大部分地区被第

四系所覆盖, 零星裸露地表外. 区内地下水可分为松散岩类孔隙裂隙水、碳酸盐岩裂隙岩溶水、碎屑岩类裂隙水和基岩裂隙水. 第四系以冲洪积岩为主, 岩性以黏质沙土居多, 覆盖深度由南向北逐渐增大, 南部厚 6 ~ 20 m, 北部厚 20 ~ 40 m. 区域主要含水层为奥陶系下马家沟组二段的质纯灰岩及由岩浆岩侵入变质的大理岩, 以石灰岩为主, 其岩性富水性较好. 古老变质岩系组成的泰山山脉为区域地表水和地下水的分水岭, 古生界寒武系、奥陶系碳酸盐岩地层呈单斜状覆盖于变质岩系之上, 与地形倾向基本一致, 向北倾斜, 至北部隐伏于山前第四系地层之下. 济南泉域北部及东、西郊有燕山期火成岩体大面积分布. 西部玉符河以西沿黄河地带, 奥陶系埋藏于石炭、二叠系之下, 呈北西—东南向分布. 这一特定的地形、地质、构造条件控制了该区含水层的空间分布规律、地下水运动、循环及富水条件.

东源水源地地下水的补给主要来自南部和东南部的地下水径流补给, 同时也接受大气降水直接入渗补给. 深层地下水的径流方向受地质构造与地形控制, 东部由东南向西北方向流, 西部由西南向东北方向流, 水力坡度为 2.5‰. 深层水的排泄方式主要是人工开采及径流排泄.

研究区属于小清河流域, 共有 7 条小清河主要支流分布于该区域内, 由西向东分别是全福河、大辛河、小汉峪沟、石河、刘公河、杨家石河及巨野河 (图 1). 全福河和大辛河常年有水, 且未做防渗措施, 预计河水下渗对东源水源地水质有潜在影

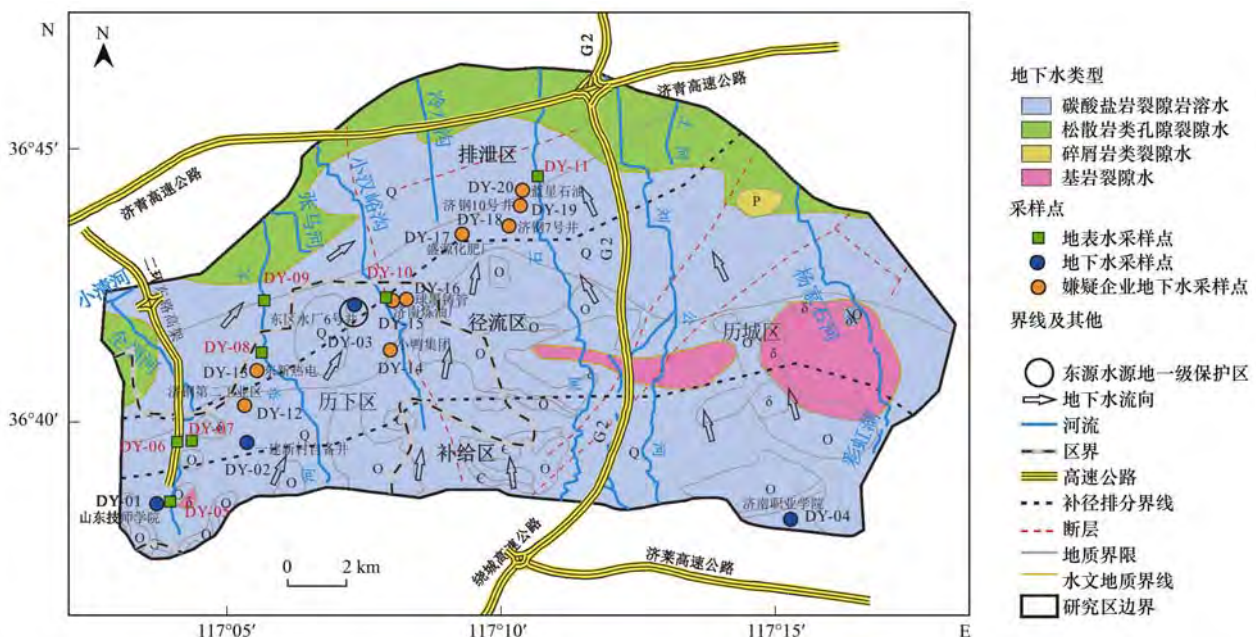


图 1 济南东源水源地采样点分布及补、径、排分区分布

Fig. 1 Distribution of sampling points, recharge area, runoff area, and discharge area in the Jinan Dongyuan groundwater source area

响;小汉峪沟、石河、刘公河和杨家石河位于非强渗漏带或做河底防渗,预计河水下渗对地下水水质影响不大。

研究区内的重点工业企业排放的特征污染物有石油类、砷、氰化物、总铬和挥发酚,这些产生特征污染物的企业是影响研究区内地下水水质的潜在风险源。根据相关历史资料,确定钢铁厂、炼油厂、化肥厂等企业为地下水嫌疑污染源(图1)。

2 样品采集与测试

为了解济南东源水源地地下水的水化学背景及其污染情况,于2016年8月对济南东部地区不同深度的地下水和地表水进行了系统采样,共采集地表水样7件,地下水样(井深80~368 m)13件,包括潜在污染企业(济钢、济南炼油厂、盛源化肥厂等)供水井及下游河流(图1)。采用HACH便携式多参数分析仪(型号HQ40d)野外现场测定水温、pH值、电导率(electrical conductivity, EC),采用HACH便携式可见光分光光度计(型号DR2800)野外现场测定 Fe^{2+} 、 NH_4^+ 氧化还原敏感组分,并于24 h内采用滴定法测定碱度。

样品采用预清洗干净的高密度聚乙烯瓶采集,取样前均用待取水样润洗3次。采集的所有水样经0.45 μm 的醋酸纤维滤膜过滤,然后分别用于主量、微量元素的分析。用于金属元素分析的水样加酸酸化至pH值<2。

阴离子采用离子色谱仪(型号ICS-1100)测试;阳离子采用电感耦合等离子体发射光谱仪[型号ICP-OES(ICAP6300)]测试;微量元素采用电感耦合等离子体质谱仪[型号ICP-MS(Agilent 7700)]测试。所有元素分析误差控制在5%以内,测试精度为 $\pm 0.001 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

氢氧同位素[$\delta\text{D}(\text{‰})$ 和 $\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$]采用液态水同位素分析仪(型号IWA-35-EP,美国LGR公司)测定,测试精度分别为 $\pm 0.6\text{‰}$ 和 $\pm 0.2\text{‰}$ 。以上分析均在中国地质大学(武汉)生物地质与环境地质国家重点实验室完成。

3 结果与讨论

3.1 区域地下水水质和水化学特征

东源水源地地下水和地表水水化学指标统计见表1。区域地下水和地表水的pH均呈近中性,EC值、溶解性总固体(total dissolved solids, TDS)、总硬度在补径排3个区域的变化范围较大,且地表水变化幅度高于地下水。地下水EC值的变化范围为648~1432 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,平均值分别为1040、1067和

988 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$;TDS的变化范围为168~744 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,平均值分别为456、411和389 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$;总硬度的变化范围为368.4~845.2 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,平均值分别为606.8、571.7和514.0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。 Ca^{2+} 含量较高,变化范围为125.7~279.2 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Mg^{2+} 含量较低,变化范围为13.20~35.91 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; Na^+ 含量较低,变化范围为10.79~73.61 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,平均值分别为28.58、40.74和42.01 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。 SO_4^{2-} 含量的变化范围为98.1~302.9 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,平均值分别为204.1、151.1和155.7 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; NO_3^- 浓度与区域污染有关,含量变化范围相对较大,最高达145.6 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。所采的13个地下水样品中,TDS、 Cl^- 、Be、Ba、Cd、Pb、As、Cu、Zn、Cr、Se、Mo、Hg、Ni和Co等指标均满足地下水Ⅲ类水标准要求,一建新村、济钢等企业内地下水水样的 NO_3^- 、 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、总硬度、Fe及Mn含量存在超过地下水质量标准^[17]Ⅲ类限值要求的现象。

相比地下水,地表水由于污染和蒸发作用影响,pH值和TDS略高。地表水pH为7.10~9.12,平均值为7.78。 HCO_3^- 变化范围为99.8~451.5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,平均值为220.0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,略低于地下水;TDS较高,变化范围为165~1183 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,平均值为477 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,明显高于地下水。地表水硫酸根含量变化范围较大,为0.2~522.2 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,平均值为217.4 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, NO_3^- 平均含量较低,个别水样低于检出限($<0.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$);其它离子 Mg^{2+} 、 Na^+ 和 K^+ 含量高于地下水。

由于整个调查区范围聚集钢铁制造、炼油、化工、造纸等各种类型的工业企业,区内4条河流除了生活污水外还受纳工业废水。大辛河2个采样点(DY-08、DY-09)的氨氮浓度分别为2.36 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和3.56 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,超过地表水环境质量标准^[18]Ⅰ类水限值(0.15 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)14.73倍和22.73倍;石河采样点(DY-11)的氯化物和硫酸盐浓度分别为295.9 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和478.8 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,超过地表水环境质量标准限值(分别为250 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和250 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)0.18倍和0.92倍;全福河附近砚池(DY-07)的硫酸盐浓度为522.2 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,超标1.09倍。

区内地下水水化学类型相似,阳离子基本以 Ca^{2+} 为主,其质量分数约占60%~80%;阴离子主要以 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 离子为主,两者的质量分数和占阴离子总量的70%以上,水化学类型主要呈 $\text{HCO}_3\cdot\text{SO}_4\text{-Ca}$ 型(图2)。沿地下水径流方向,由西南部补给区向东北部排泄区, Ca^{2+} 所占毫克当量百分比减小, Na^+ 毫克当量百分比增加, Mg^{2+} 、 HCO_3

和 SO_4^{2-} 变化不明显, Cl^- 所占毫克当量百分比增加. HCO_3^- 含量高表明地下水有一定侵蚀能力, 在溶滤作用下碳酸盐矿物可被溶解进入地下水中. 地表水在 Piper 三线图(图 2)中的位置较为分散, 且无明显规律性, 说明地表水的水化学成分、含量变化较大, 易受大气降水及人为活动的影响.

3.2 地下水补给来源

地表水和不同层位地下水的不同氢氧同位素组成, 可以指示其补给来源和所经历的水循环过程的差异, 并在一定程度上反映其间的相互作用关系^[19, 20]. 研究区大部分地下水和地表水的稳定同位素 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 含量变化范围较小, 分布集中(表 2 和图 3). 除 DY-19 和 DY-08 之外, 大部分水样主要分布于我国大气降水线 (Chinese Meteoric WaterLine, CMWL: $\delta\text{D} = 7.90 \times \delta^{18}\text{O} + 8.20$)^[21] 附近, 并向右侧偏移, 靠近斜率为 4.77 的蒸发线 ($\delta\text{D} = 4.77 \times \delta^{18}\text{O} - 20.61$). 这说明大气降水是该地区

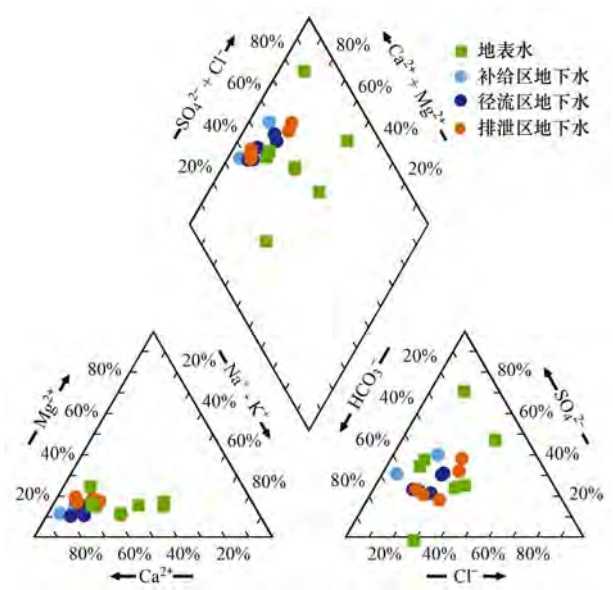


图 2 济南东源水源地地下水 and 地表水 Piper 三线图

Fig. 2 Piper diagram of groundwater and surface water samples in the Dongyuan groundwater source area

表 1 东源水源地地下水和地表水主要水化学指标统计

Table 1 Statistics for the hydrochemical parameters of groundwater and surface water from the Dongyuan groundwater source area

项目	补给区地下水(n=2)			径流区地下水(n=5)			排泄区地下水(n=6)			地表水(n=7)		
	最小值	最大值	平均值	最小值	最大值	平均值	最小值	最大值	平均值	最小值	最大值	平均值
温度/℃	24.0	24.1	24.1	21.4	28.0	24.4	20.8	27.1	24.5	26.6	31.9	28.9
pH	7.11	7.31	7.21	6.71	7.18	7.03	6.80	7.21	7.04	7.10	9.12	7.78
EC/μS·cm ⁻¹	648	1 432	1 040	818.0	1 540	1 067	789	1 382	988.0	2	1 504	820
TDS/mg·L ⁻¹	168	744	456	226	728	411	236	671	389	165	1 183	477
总硬度(CaCO ₃ 计)/mg·L ⁻¹	368.4	845.2	606.8	449.9	808.7	571.7	430.9	639.3	514.0	1 077	1 852	1 445
K ⁺ /mg·L ⁻¹	0.60	0.80	0.70	0.57	1.86	0.98	0.65	3.58	1.38	5.41	29.68	11.87
Na ⁺ /mg·L ⁻¹	10.79	46.36	28.58	23.16	73.61	40.74	19.32	70.04	42.01	31.98	232.8	84.99
Ca ²⁺ /mg·L ⁻¹	125.7	279.2	202.4	143.0	273.7	189.2	135.5	202.0	159.9	56.7	177.2	120.2
Mg ²⁺ /mg·L ⁻¹	13.20	35.91	24.56	17.49	30.33	24.08	21.70	34.53	27.84	15.89	53.17	27.95
NH ₄ ⁺ /mg·L ⁻¹	0.02	0.02	0.02	0.01	0.05	0.03	<0.01	3.97	0.69	0.10	>4.00	2.41
Fe ²⁺ /mg·L ⁻¹	0.24	0.83	0.54	0.13	0.54	0.25	<0.01	0.59	0.18	0.03	1.59	0.50
HCO ₃ ⁻ /mg·L ⁻¹	252.6	342.3	297.5	285.8	387.8	315.7	273.1	316.1	285.7	99.8	451.5	220.0
SO ₄ ²⁻ /mg·L ⁻¹	109.9	298.3	204.1	100.9	248.3	151.1	98.1	302.9	155.7	0.2	522.2	217.4
NO ₃ ⁻ /mg·L ⁻¹	15.2	145.6	80.4	24.7	140.3	64.7	25.3	53.7	37.9	<0.1	8.7	1.7
Cl ⁻ /mg·L ⁻¹	18.00	104.8	61.39	55.40	150.0	95.85	53.89	168.5	104.6	45.24	295.9	118.14
Str/mg·L ⁻¹	0.19	0.42	0.30	0.31	0.69	0.42	0.35	0.63	0.50	0.25	1.18	0.56

地下水和河水的主要补给来源, 且经历了不同程度的蒸发作用. 地表水样品均分布于大气降水线附近, 或者大气降水线的下方, 说明主要来自当地或流域内的降水补给, 并受到蒸发作用和季节变化的影响. 大辛河东新热电厂下游河水采样点 DY-08 位于我国大气降水线上(图 3), 但其 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值相对于其它地表水及地下水采样点明显贫化, 说明除了现代降雨补给外, 还存在深部岩溶地下水补给以及上游东新热电厂深层地下水源冷却水排放的潜在影响. 样品 DY-06、DY-09 和 DY-10 代表当地夏季降水补给特征. 除了 DY-08 样品外, 其余地表水样点实际

上呈近似直线分布(图 3), 其原因可能和当地降水补给的季节性有关, 但因只有一次取样, 数据不足, 目前尚不能进一步探讨.

结合地形和水文条件来看, 全福河上游采样点 DY-05 与位于补给区的地下水样品 DY-02 同位素含量特征相近, 下游采样点 DY-06 以及分别位于大辛河下游的和汉峪沟下游 DY-09 和 DY-10 与之相比, 重同位素富集, 显示了蒸发作用的影响. 从水文学角度和同位素分馏角度均很好理解.

补给、径流和排泄区的地下水样点位于蒸发线

表 2 济南东源水源地地下水及地表水氢氧同位素分析结果

Table 2 Analytical results for hydrogen and oxygen isotopes of groundwater and surface water in the Dongyuan groundwater source area				
样品	采样点位置	井深/m	$\delta D(V-SMOW)/\text{‰}$	$\delta^{18}O(V-SMOW)/\text{‰}$
DY-01	山东技师学院	160	-59.4	-8.2
DY-02	一建新村自备井	170	-59.3	-8.0
DY-03	东区水厂 6 号井	200	-59.5	-8.3
DY-04	山东济南职业学院	300	-54.8	-7.6
DY-12	济钢第二工业区	— ¹⁾	-61.1	-7.7
DY-13	东新热电门口	160	-61.0	-8.4
DY-14	小鸭集团东门	80	-57.4	-7.6
DY-15	济南炼油厂供水井	300	-59.9	-8.4
DY-16	球墨铸管供水房内	300	-61.7	-8.6
DY-17	盛源化肥厂自备井	200	-60.3	-8.3
DY-18	济钢 7 号井	168	-58.9	-8.0
DY-19	济钢 10 号井	200	-37.7	-3.6
DY-20	蓝星石油	167	-57.4	-7.9
DY-05	全福河上游		-57.3	-8.9
DY-06	全福河下游		-52.9	-7.2
DY-07	全福河附近砚池		-60.3	-8.5
DY-08	大辛河东新热电下游		-92.1	-12.6
DY-09	大辛河祝舜路桥下		-47.5	-6.1
DY-10	小汉峪沟下游		-51.2	-7.3
DY-11	石河济钢排污口下游		-55.4	-8.1

1) “—”表示未测定或无相关资料

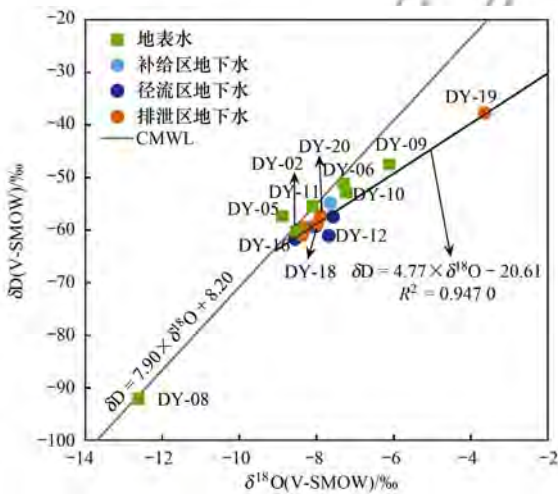


图 3 济南东源水源地地下水及地表水 δD 和 $\delta^{18}O$ 值关系
Fig. 3 Plot of oxygen and hydrogen isotopic compositions in groundwater and surface water

上,且同位素特征与附近河流相似,说明两者之间存在一定的水力联系.位于排泄区的地下水采样点济钢 7 号井 DY-18、济钢 10 号井 DY-19、蓝星石油供水井 DY-20 和石河下游济钢排污口的石河采样点 DY-11 位置接近, DY-18 (δD 和 $\delta^{18}O$ 值分别为 -58.9‰ 和 -8.0‰)、DY-11 (δD 和 $\delta^{18}O$ 值分别为 -55.4‰ 和 -8.1‰) 和 DY-20 (δD 和 $\delta^{18}O$ 值分别为 -57.4‰ 和 -7.9‰) 同位素特征近似,而 DY-19 (δD 和 $\delta^{18}O$ 值分别为 -37.7‰ 和 -3.6‰) 中同位素明显富集(图 1 和图 3).但是,采样点 DY-18、DY-19 和 DY-11 水化学类型均为 $SO_4 \cdot Cl \cdot HCO_3$ -Ca

型水, TDS 含量较高, SO_4^{2-} 含量分别高达 221.7 、 302.9 和 $478.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 而采样点 DY-20 为 $98.07 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 这说明地下水样 DY-18、DY-19 和河水 DY-11 三者之间存在着密切的水力联系,石河下游接受济钢污水排放等工业废水污染,附近济钢工业供水井 DY-18 和 DY-19 受河水渗漏的影响.由于岩溶地下水系统强烈的非均质性,采样点 DY-20 则未受明显影响,为低 TDS 的 HCO_3 -Ca 型水.

径流区济南炼油厂供水井 DY-15 采样点的 δD 和 $\delta^{18}O$ 值(分别为 -59.9‰ 和 -8.4‰)与附近供水井 DY-16 采样点(分别为 -61.7‰ 和 -8.6‰)相近,而与附近小汉峪沟河水 DY-10 的 δD 和 $\delta^{18}O$ 值(分别为 -51.2‰ 和 -7.3‰)相差较大,且地表水 DY-10 位于蒸发线附近,表明该区域地表水经历了较强的蒸发作用,但对地下水补给影响不大.

3.3 水-岩作用过程

对于离子起源的自然影响因素, Gibbs^[22] 根据世界河流、湖泊及主要海洋水 TDS 与 $Na^+/(Na^+ + Ca^{2+})$ 、TDS 与 $Cl^-/(Cl^- + HCO_3^-)$ 关系图能够确定天然水化学成分的 3 个主要来源:大气降水作用、风化作用、蒸发-结晶作用.依据 Gibbs 图(图 4),研究区地下水和地表水(河水)的 TDS 含量中等, $Na^+/(Na^+ + Ca^{2+})$ 或 $Cl^-/(Cl^- + HCO_3^-)$ 比值均 <0.5 ,说明地下水中阴阳离子的控制机制主要为岩石风化作用,少部分地下水样向蒸发浓缩方向偏移,说明其受一定蒸发浓缩作用的影响.地表水在

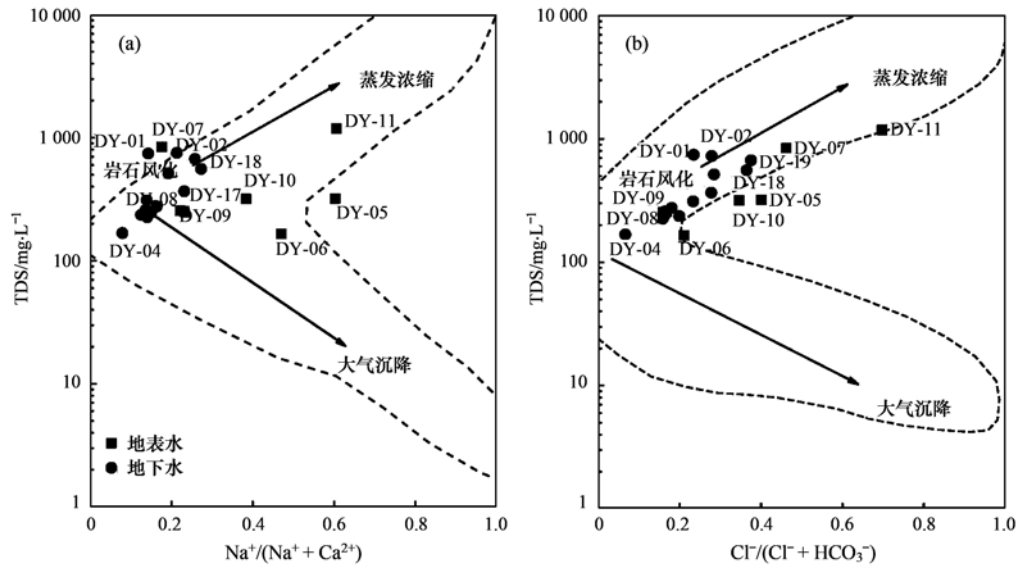


图 4 东源水源地地下水及地表水 Gibbs 图

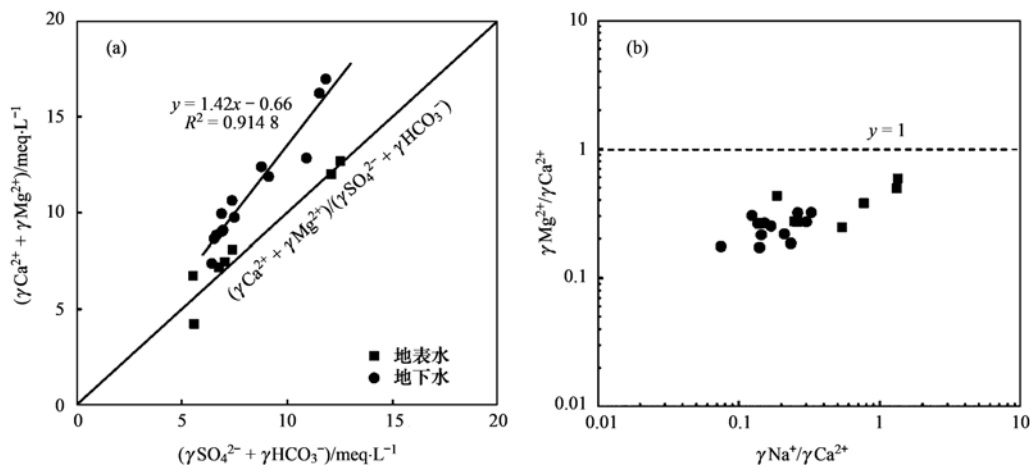
Fig. 4 Gibbs graph of water samples in the study area

Gibbs 图中分散于岩石风化和蒸发浓缩之间(图 4), 指示了地表水受蒸发浓缩作用影响较大。

利用 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/(\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$ 毫克当量浓度比例系数可以确定 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 离子的来源^[23, 24]。由图 5(a) 可以看出, 区域地表水的 $(\gamma\text{Ca}^{2+} + \gamma\text{Mg}^{2+})/(\gamma\text{HCO}_3^- + \gamma\text{SO}_4^{2-}) \approx 1$, 地下水的 $(\gamma\text{Ca}^{2+} + \gamma\text{Mg}^{2+})/(\gamma\text{HCO}_3^- + \gamma\text{SO}_4^{2-})$ 比值略大于 1, 表明该区地下水主要受碳酸盐矿物溶解控制, 又受硅酸盐矿物的溶解的影响。 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ 毫克当量浓度比值常用来区分溶质的大致来源, 反映地下水同时与方解石、白云石以及硫酸盐矿物之间发生的交换^[25]。以方解石溶解作用为主的地下水一般具有相对较低的 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ 比值; 以白云岩风化溶解作用为主的地下水具有较低的 $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ 比值和较高的

$\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 比值(约为 1)。东源水源地地下水中 $\gamma\text{Mg}^{2+}/\gamma\text{Ca}^{2+}$ 和 $\gamma\text{Na}^+/\gamma\text{Ca}^{2+}$ 均小于 1[图 5(b)], 表明东源水源地地下水化学组分主要受方解石和石膏等贫镁矿物的影响。

地下水中的 Ca^{2+} 主要来源于碳酸盐、石膏等矿物的溶解和少量硅酸盐矿物的水解, SO_4^{2-} 则主要来源于石膏等硫酸盐矿物的溶解^[26]。锶在岩石中的含量受造岩元素 Ca^{2+} 的制约, 因其与钙极易产生类质同象, 所以能进入到各种含钙的矿物中。锶在地下水中以 Sr^{2+} 的形式存在和迁移, 其含量与岩石中锶含量及地下水中钙含量有密切关系, 随岩石及地下水中钙含量的增高而增高, 因此, 锶可作为地下水重要组分 Ca 的示踪剂^[27, 28]。图 6 显示地下水中 $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 与 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 大体呈正相关关系($R^2 = 0.5739$), 说明地下水化学演化与方解石和石膏矿物的溶滤作用关系较大, 受含镁矿物溶滤作用的影

图 5 东源水源地地表水及地下水 $\gamma\text{SO}_4^{2-} + \gamma\text{HCO}_3^-$ 与 $\gamma\text{Ca}^{2+} + \gamma\text{Mg}^{2+}$ 、 $\gamma\text{Na}^+/\gamma\text{Ca}^{2+}$ 与 $\gamma\text{Mg}^{2+}/\gamma\text{Ca}^{2+}$ 关系Fig. 5 Ratio plots of $(\gamma\text{SO}_4^{2-} + \gamma\text{HCO}_3^-)/(\gamma\text{Ca}^{2+} + \gamma\text{Mg}^{2+})$ and the relationship between $\gamma\text{Na}^+/\gamma\text{Ca}^{2+}$ and $\gamma\text{Mg}^{2+}/\gamma\text{Ca}^{2+}$ for groundwater and surface water in the study area

响相对较小.同时,也说明地下水和地表水来源的一致性,并揭示了蒸发作用的影响(导致水中方解石过饱和沉淀析出, Ca^{2+} 含量降低).地表水样品在图6中分布较为分散,其中部分地表水样品分布位置与地下水分布点重合,指示了地表水与地下水的直接混合对地下水化学组成的影响.例如大辛河和小汉峪沟河水样品 DY-08、DY-09 和 DY-10 分布(图6)与地下水样品的 $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 与 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 摩尔比值近似.

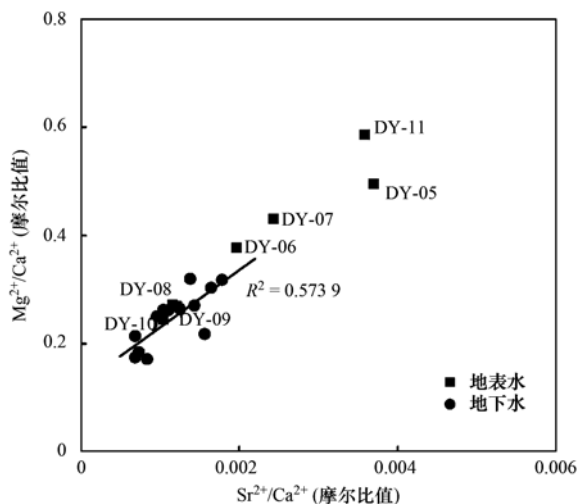


图6 东源水源地地表水及地下水 $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 与 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 比值关系

Fig. 6 Ratio relationship between $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ and $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ for groundwater and surface water in the study area

4 结论

(1)区内地下水水化学类型相似,阳离子基本以 Ca^{2+} 为主,阴离子主要以 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 离子为主,由补给区到排泄区, Na^+ 和 Cl^- 摩尔比增大.地表水易受人为活动的影响,水化学成分、含量变化复杂,河流除接纳生活污水外还接纳工业废水.区域地下水主要超标指标有总硬度、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、Fe 和 Mn.

(2)大气降水是该地区地下水和河水的主要补给来源,且经历了不同程度的蒸发作用.部分地区地下水和地表水之间水力联系密切,河水渗漏补给地下水,造成地下水污染.

(3)地下水化学演化受含镁矿物溶滤作用的影响相对较小,主要受方解石、石膏矿物的溶解-沉淀过程控制以及硅酸盐矿物水解的影响.地下水的化学组成也一定程度受地表水渗漏补给影响.

参考文献:

- [1] 殷秀兰,王庆兵,凤蔚. 济南岩溶泉域泉群区水化学与环境同位素研究[J]. 地质学报, 2017, **91**(7): 1651-1660.
- Yin X L, Wang Q B, Feng W. Hydro-chemical and isotopic

study of the karst spring catchment in Jinan[J]. Acta Geologica Sinica, 2017, **91**(7): 1651-1660.

- [2] 王东海,李春,高焰,等. 人类活动对济南泉域地下水水质的影响[J]. 中国环境监测, 2003, **19**(5): 18-21.
- Wang D H, Li C, Gao Y, et al. Effect on groundwater quality of Jinan spring region by human activity [J]. Environmental Monitoring in China, 2003, **19**(5): 18-21.
- [3] 高宗军,徐军祥,王世臣,等. 济南岩溶水微量元素分布特征及其水文地质意义[J]. 地学前缘, 2014, **21**(4): 135-146.
- Gao Z J, Xu J X, Wang S C, et al. The distribution characteristics and hydrogeological significance of trace elements in karst water, Jinan, China [J]. Earth Science Frontiers, 2014, **21**(4): 135-146.
- [4] Ako A A, Shimada J, Hosono T, et al. Flow dynamics and age of groundwater within a humid equatorial active volcano (Mount Cameroon) deduced by δD , $\delta^{18}\text{O}$, ^3H and chlorofluorocarbons (CFCs)[J]. Journal of Hydrology, 2013, **502**: 156-176.
- [5] Su C L, Wang Y X, Xie X J, et al. An isotope hydrochemical approach to understand fluoride release into groundwaters of the Datong Basin, Northern China [J]. Environmental Science: Processes & Impacts, 2015, **17**(4): 791-801.
- [6] 党慧慧,董军,董阳,等. 甘肃梨园河流域地下水水化学演化规律[J]. 兰州大学学报(自然科学版), 2015, **51**(4): 454-461.
- Dang H H, Dong J, Dong Y, et al. Evolution of the groundwater hydro-geochemistry of Liyuan River Basin in Gansu Province[J]. Journal of Lanzhou University (Natural Sciences), 2015, **51**(4): 454-461.
- [7] 许乃政,刘红樱,魏峰,等. 江苏洋口港地区地下水的环境同位素组成及其形成演化研究[J]. 环境科学学报, 2015, **35**(12): 3862-3871.
- Xu N Z, Liu H Y, Wei F, et al. Study on the environmental isotope compositions and their evolution in groundwater of Yoco port in Jiangsu Province, China [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2015, **35**(12): 3862-3871.
- [8] 马燕华,苏春利,刘伟江,等. 水化学和环境同位素在示踪枣庄市南部地下水硫酸盐污染源中的应用[J]. 环境科学, 2016, **37**(12): 4690-4699.
- Ma Y H, Su C L, Liu W J, et al. Identification of sulfate sources in the groundwater system of Zaozhuang: Evidences from isotopic and hydrochemical characteristics [J]. Environmental Science, 2016, **37**(12): 4690-4699.
- [9] 董维红,苏小四,谢渊,等. 鄂尔多斯白垩系盆地地下水-岩反应的锶同位素证据[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2010, **40**(2): 342-348.
- Dong W H, Su X S, Xie Y, et al. Groundwater-rock interaction in the Ordos Cretaceous groundwater basin: Strontium isotope evidence [J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2010, **40**(2): 342-348.
- [10] Xie X J, Wang Y X, Ellis A, et al. Delineation of groundwater flow paths using hydrochemical and strontium isotope composition: a case study in high arsenic aquifer systems of the Datong basin, northern China[J]. Journal of Hydrology, 2013, **476**: 87-96.
- [11] Bakari S S, Aagaard P, Vogt R D, et al. Strontium isotopes as tracers for quantifying mixing of groundwater in the alluvial plain of a coastal watershed, south-eastern Tanzania [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2013, **130**: 1-14.
- [12] 叶萍,金勤胜,周爱国,等. 河北平原地下水锶同位素形成机理[J]. 地球科学-中国地质大学学报, 2008, **33**(1): 137-144.

- Ye P, Jin Q S, Zhou A G, *et al.* Formation mechanism of Sr isotopes in groundwater of Hebei Plain[J]. *Earth Science-Journal of China University of Geosciences*, 2008, **33**(1): 137-144.
- [13] Dogramaci S S, Herczeg A L. Strontium and carbon isotope constraints on carbonate-solution interactions and inter-aquifer mixing in groundwaters of the semi-arid Murray basin, Australia [J]. *Journal of Hydrology*, 2002, **262**(1-4): 50-67.
- [14] Harkness J S, Darrah T H, Warner N R, *et al.* The geochemistry of naturally occurring methane and saline groundwater in an area of unconventional shale gas development [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, **208**: 302-334.
- [15] Négrel P. Water-granite interaction: clues from strontium, neodymium and rare earth elements in soil and waters [J]. *Applied Geochemistry*, 2006, **21**(8): 1432-1454.
- [16] Min M Z, Peng X J, Zhou X L, *et al.* Hydrochemistry and isotope compositions of groundwater from the Shihongtan sandstone-hosted uranium deposit, Xinjiang, NW China [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2007, **93**(2): 91-108.
- [17] GB/T 14848-2017, 地下水质量标准[S].
- [18] GB 3838-2002, 地表水环境质量标准[S].
- [19] 宋献方, 刘相超, 夏军, 等. 基于环境同位素技术的怀沙河流域地表水和地下水转化关系研究[J]. *中国科学 D 辑*, 2007, **37**(1): 102-110.
- [20] Su C L, Wang Y X, Pan Y L. Hydrogeochemical and isotopic evidences of the groundwater regime in Datong Basin, Northern China[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2013, **70**(2): 877-885.
- [21] 郑淑蕙, 侯发高, 倪葆龄. 我国大气降水的氢氧稳定同位素研究[J]. *科学通报*, 1983, **28**(13): 801-806.
- [22] Gibbs R J. Mechanisms controlling world water chemistry [J]. *Science*, 1970, **170**(3962): 1088-1090.
- [23] Lakshmanan E, Kannan R, Kumar M S. Major ion chemistry and identification of hydrogeochemical processes of ground water in a part of Kancheepuram District, Tamil Nadu, India [J]. *Environmental Geosciences*, 2003, **10**(4): 157-166.
- [24] 安乐生, 赵全升, 叶思源, 等. 黄河三角洲浅层地下水化学特征及形成作用[J]. *环境科学*, 2012, **33**(2): 370-378.
- An L S, Zhao Q S, Ye S Y, *et al.* Hydrochemical characteristics and formation mechanism of shallow groundwater in the Yellow River Delta [J]. *Environmental Science*, 2012, **33**(2): 370-378.
- [25] 姜光辉, 郭芳, 于爽. 岩溶水系统的水化学曲线及其在水文地质研究中的应用[J]. *吉林大学学报(地球科学版)*, 2015, **45**(3): 899-907.
- Jiang G H, Guo F, Yu S. Chemographs of karst water system and its new application in hydrogeological survey [J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 2015, **45**(3): 899-907.
- [26] 李学礼, 孙占学, 刘金辉. 水文地球化学[M]. (第三版). 北京: 原子能出版社, 2010.
- [27] 曹昭华. 长江中下游地区地下水环境形成的控制因素[J]. *江西地质*, 1993, **7**(3): 211-222.
- [28] 苏春利, 李义连, 王焰新. 深圳市东湖矿泉水形成机理探讨[J]. *地质科技情报*, 2003, **22**(4): 85-90.
- Su C L, Li Y L, Wang Y X. Mechanism of form discussion of Donghu mineral water in Shenzhen city [J]. *Geological Science and Technology Information*, 2003, **22**(4): 85-90.

CONTENTS

Concurrent Measurement of Wet and Bulk Deposition of Trace Metals in Urban Beijing	ZHANG Guo-zhong, PAN Yue-peng, TIAN Shi-li, <i>et al.</i> (2493)
Concentration and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in PM _{2.5} Collected in Urban and Suburban Areas of Beijing	XU Jing, LI Xing-ru, ZHANG Lan, <i>et al.</i> (2501)
Secondary Aerosol Formation in Urban Shanghai: Insights into the Roles of Photochemical Oxidation and Aqueous-Phase Reaction	GAO Jie, QIAO Li-ping, LOU Sheng-rong, <i>et al.</i> (2510)
Secondary Inorganic Pollution Characteristics During Heavy Pollution Episodes of 2017 in Tianjin	XU Hong, XIAO Zhi-mei, CHEN Kui, <i>et al.</i> (2519)
Characterization of PM ₁₀ and PM _{2.5} Source Profiles for Emissions from Nonmetal Mineral Products Manufacturing Processes	ZHAO Xue-yan, YU Gao-feng, WANG Xin-wu, <i>et al.</i> (2526)
Characteristics of Component Particle Size Distributions of Particulate Matter Emitted from a Waste Incineration Plant	YU Zhuo-jun, WU Jian-hui, ZHANG Yu-fen, <i>et al.</i> (2533)
Characteristics and Source Apportionment of Carbon Components in Road Dust PM _{2.5} and PM ₁₀ During Spring in Tianjin Derived by Using the Quadrat Sampling Method	MA Yan, JI Ya-qin, GUO Ji-liang, <i>et al.</i> (2540)
Urban Aerosol Hygroscopicity During Haze Weather	YANG Su-ying, TIAN Zhi-jie, ZHANG Tie-ning, <i>et al.</i> (2546)
Atmospheric Pollution Characteristics and Inhalation Exposure Risk of Nitrated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in PM _{2.5} at the Ningdong Energy and Chemical Industry Base, Northwest China	LIU Pan-liang, JU Yuan-li, MAO Xiao-xuan, <i>et al.</i> (2556)
Health Benefit Evaluation for PM ₁₀ and PM _{2.5} Pollution Control in Zhengzhou, China, 2014-2016	HAN Shi-jie, WANG Jia, YAN Qi-she, <i>et al.</i> (2565)
Spatial-temporal Distribution of Aerosol Optical Depth and Its Main Influence Types in China During 1990-2017	LIU Ying, LIN Ai-wen, QIN Wen-min, <i>et al.</i> (2572)
Research on the Pollution Characteristics and Causality of Haze-sand Air Pollution in Beijing in Spring	WANG Yao-ting, LI Qing-chun, ZHENG Zuo-fang, <i>et al.</i> (2582)
Vessel Emission Inventories and Emission Characteristics for Inland Rivers in Jiangsu Province	XU Wen-wen, YIN Cheng-qi, XU Xue-ji, <i>et al.</i> (2595)
Atmospheric Nitrogen Dioxide, Nitric Acid, Nitrate Nitrogen Concentrations, and Wet and Dry Deposition Rates in a Double Rice Region in Subtropical China	OUYANG Xiu-qin, WANG Bo, SHEN Jian-lin, <i>et al.</i> (2607)
Characteristics of Stable Isotopes in Precipitation and Moisture Sources in the Headwaters of the Yangtze River	WANG Shao-yong, WANG Qiao-li, WU Jin-kui, <i>et al.</i> (2615)
Historical Trends of Atmospheric Trace Metal Pollution in Northern Guizhou Province as Reconstructed from Alpine Lake Sediments	LIANG Meng-yao, LIU En-feng, ZHANG En-lou, <i>et al.</i> (2624)
Distribution Characteristics of Microplastics in Qingdao Coastal Beaches	LUO Ya-dan, LIN Qian-hui, JIA Fang-li, <i>et al.</i> (2631)
Pollution Characteristics of Microplastics in Migratory Bird Habitats Located Within Poyang Lake Wetlands	LIU Shu-li, JIAN Min-fei, ZHOU Long-yin, <i>et al.</i> (2639)
Use of the Nitrogen/Carbon Ratio (N/C) and Two End-Member Sources Mixing Model to Identify the Origins of Dissolved Organic Matter from Soils in the Water-Level Fluctuation Zones of the Three Gorges Reservoir	JIANG Tao, JOERI Kaal, LIANG Jian, <i>et al.</i> (2647)
Effects of Photosynthesis of Submerged Aquatic Plants on CDOM in a Karst Water System: A Case Study from Xueyu Cave, Chongqing, China	FAN Jia-xin, JIANG Yong-jun, HE Qiu-fang, <i>et al.</i> (2657)
Indicators of Groundwater Evolution Processes Based on Hydrochemistry and Environmental Isotopes: A Case Study of the Dongyuan Drinking Water Source Area in Ji'nan City	ZHANG Ya, SU Chun-li, MA Yan-hua, <i>et al.</i> (2667)
Water Quality Analysis and Health Risk Assessment for Groundwater at Xiangshui, Chongzuo	ZHOU Jin-mei, JIANG Zhong-cheng, XU Guang-li, <i>et al.</i> (2675)
Chemical Characteristics of Groundwater and Material Sources Analysis in Buckwheat Field, Yunnan Province	ZHANG Yong, GUO Chun-qing, ZHU Yan-guang, <i>et al.</i> (2686)
C and N Transport Flux and Associated Changes of Water Quality Parameters from a Multiscale Subtropical Watershed in the Poyang Lake Area	LU Yao, GAO Yang, JIA Jun-jie, <i>et al.</i> (2696)
Pollutant Transport Analysis and Source Apportionment of the Entire Non-point Source Pollution Process in Combined Sewer Systems	FANG Jin-xiu, XIE Wen-xia, ZHU Yu-xi, <i>et al.</i> (2705)
Nitrogen Removal Efficiencies from Road Runoff by Dry Grass Swales with a Shallow Substrate Layer	DUAN Jin-kai, LI Tian, ZHANG Jia-wei (2715)
Migration Characteristics of Manganese During Rainfall Events and Its Impacts on Water Quality in a Drinking Water Source Reservoir	DENG Li-fan, HUANG Ting-lin, LI Nan, <i>et al.</i> (2722)
Potential for Phosphorus Uptake by Bed Sediments and Its Response to Carbon Additions in the Shiwuli River, Chaohu Lake Basin	LI Ru-zhong, BAO Qin, ZHANG Rui-gang, <i>et al.</i> (2730)
Sources and Distribution of Phosphorus in Sediments of the Jinpen Reservoir	MAO Xue-jing, HUANG Ting-lin, LI Nan, <i>et al.</i> (2738)
Water Quality Characteristics and Distribution of Bacterial Communities During Thermal Stratification in the Miyun Reservoir	WANG Yu-bing, WANG Xiao-yan, PANG Shu-jiang, <i>et al.</i> (2745)
Relationship Between the Vertical Distribution of Nutrients and Bacterial Community Structures in Sediment Interstitial Waters of Stratified Reservoirs with Different Water Temperatures	WANG Shen, ZHANG Si-si, XU You, <i>et al.</i> (2753)
Accumulation Characteristics and Release Regularity of Nutrients in Sediments of a Surface-flow Constructed Wetland After Long-term Operation	ZHU Yi-meng, JIANG Cui-ling, ZHU Li-qin, <i>et al.</i> (2764)
Application of Goethite Modified Biochar for Arsenic Removal from Aqueous Solution	ZHU Si-hang, ZHAO Jing-jing, YIN Ying-jie, <i>et al.</i> (2773)
Effects and Mechanisms of Methyl Orange Removal from Aqueous Solutions by Modified Rice Shell Biochar	SHI Yue-yue, SHAN Riu, YUAN Hao-ran (2783)
Performance and Membrane Fouling Properties in an Anaerobic Membrane Bioreactor for Salty Wastewater	YAN Huan-xi, XU Zhen-yu, JIN Chun-ji, <i>et al.</i> (2793)
Pollution Characteristics and Enhanced Removal of Organic Phosphorus in Effluent from a Wastewater Treatment Plant	WANG Xiao-dong, WANG Zi-wen, CHEN Ming-fei, <i>et al.</i> (2800)
Effects of Alkalinity on Partial Nitrification in a Zeolite Sequencing Batch Reactor	WANG Rui-xin, CHEN Jing, WANG Xiao-jun, <i>et al.</i> (2807)
Effects of the Physical Structure of Activated Sludge on Respiration Processes	GUO Yao, LI Zhi-hua, YANG Cheng-jian, <i>et al.</i> (2813)
Performance of an Aerobic Granular Reactor Treating Biogas Slurry from Pig Farm	LIAO Jie, YE Jia-qi, ZENG Zhi-chao, <i>et al.</i> (2821)
Spatial-temporal Characteristics and Driving Factors of Greenhouse Gas Emissions from Rivers in a Rapidly Urbanizing Area	LIU Ting-ting, WANG Xiao-feng, YUAN Xing-zhong, <i>et al.</i> (2827)
Influences of Biochar on Pollutant Removal Efficiencies and Nitrous Oxide Emissions in a Subsurface Flow Constructed Wetland	DENG Chao-ren, LIANG Yin-kun, HUANG Lei, <i>et al.</i> (2840)
Effects of the Veterinary Antibiotic Sulfamethazine on N ₂ O Emissions and the Associated Microbiological Mechanism in a Rice Field	WU Jie, LI Zhi-lin, XU Jia-ying, <i>et al.</i> (2847)
Effects of Different Levels of Nitrogen Fertilization on Soil Respiration Rates and Soil Biochemical Properties in an Alfalfa Grassland	HU Wei, ZHANG Ya-hong, LI Peng, <i>et al.</i> (2858)
Spatial Distribution and Risk Assessment of Heavy Metals in Soils from a Typical Urbanized Area	HE Bo, ZHAO Hui, WANG Tie-yu, <i>et al.</i> (2869)
Accumulation of Heavy Metals in Agricultural Soils and Crops from an Area with a High Geochemical Background of Cadmium, Southwestern China	LIU Yi-zhang, XIAO Tang-fu, XIONG Yan, <i>et al.</i> (2877)
Spatial Distribution Characteristics and Source Apportionment of Soil Heavy Metals in Chinese Wolfberry Land Based on GIS and the Receptor Model	BAI Yi-ru, ZHANG Xing, ZHAO Yun-peng, <i>et al.</i> (2885)
Spatial Distribution and Pollution Assessment of As at a Small Scale in Agricultural Soils of the Karst Region	WANG Hua, LIU Xiu-ming, LIU Fang, <i>et al.</i> (2895)
Soil Aggregate Stability and Its Stoichiometric Characteristics in <i>Robinia pseudoacacia</i> Forest within Different Vegetation Zones on the Loess Plateau, China	QU Qing, XU Hong-wei, WU Xuan, <i>et al.</i> (2904)
Straw Returning Plus Nitrogen Fertilizer Affects the Soil Microbial Community and Organic Carbon Mineralization in Karst Farmland	XU Xue-chi, SU Yi-rong, WANG Gui-hong, <i>et al.</i> (2912)
Effects of Biochar Application and Ageing on the Adsorption of Antibiotics in Purple Soil	YIN Wen-min, GUAN Zhuo, LIU Chen, <i>et al.</i> (2920)
Ammonia Oxidation in a Neutral Purple Soil Measured by the ¹³ C-DNA-SIP Method	LIU Tian-lin, WANG Zhi-hui, YAN Xiao-juan, <i>et al.</i> (2930)
Effects of Silver Nanoparticles and Silver Ions on Soil Nitrification Microorganisms and Ammonoxidation	WU Ling-li, ZHANG Xu, SHU Kun-hui, <i>et al.</i> (2939)
Insight into the Process of Mn-ANAMMOX in Soils of Agricultural Drainage Ditches	CHEN Shi, LI Zheng-kui, QIN Yun-bin, <i>et al.</i> (2948)
Effects of Different Concentrations of Tetracycline in Sludge on Ammonia Oxidizers During Vermicomposting	WU Ying, HUANG Kui, XIA Hui, <i>et al.</i> (2954)