

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.10
第40卷 第10期

目次

京津冀区域重污染期间 PM_{2.5} 垂直分布及输送 肖致美, 徐虹, 李鹏, 唐遵, 陈魁, 杨宁, 郑乃源, 杨文, 邓小文 (4303)

肇庆市一次典型污染天气的污染物来源解析 常树诚, 廖程浩, 曾武涛, 杨柳林, 俞绍才, 陈雪, 郑剑平 (4310)

聊城市冬季 PM_{2.5} 中水溶性化合物的昼夜变化特征及来源解析 衣雅男, 侯战方, 孟静静, 燕丽, 王心培, 刘晓迪, 伏梦璇, 魏本杰 (4319)

沈阳市国三和国四排放标准不同车型柴油车 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 排放因子及碳组分源谱 赵雪艳, 王静, 祝胜男, 卞思思, 张宇, 王歆华, 殷宝辉, 杨文, 白志鹏 (4330)

城市生活垃圾露天焚烧排放 PM_{2.5} 中重金属污染特征及其暴露健康风险 程轲, 季婉婉, 郝炜伟, 王艳, 易鹏, 支国瑞, 张佳羽, 张洋, 张诗澜 (4337)

某工业城市大气颗粒物中 PAHs 的粒径分布及人体呼吸系统暴露评估 王娟, 郭观林, 秦宁, 侯荣, 杨敏, 康艺瑾, 段小丽 (4345)

南京城市大气氨-铵的高频演化及其气粒转化机制 邵生成, 常运华, 曹芳, 林煜棋, 范美益, 谢锋, 洪一航, 章炎麟 (4355)

广州地区大气棕色碳气溶胶吸收特性 李铸杰, 谭浩波, 郑军 (4364)

郑州市春季大气挥发性有机物污染特征及源解析 张翼翔, 尹沙沙, 袁明浩, 张瑞芹, 张猛, 于世杰, 李一丹 (4372)

基于原料类型及末端治理的典型溶剂使用源 VOCs 排放系数 梁小明, 陈来国, 孙西勃, 赵伟, 卢清, 孙家仁, 陈朋龙, 叶代启 (4382)

北京市典型溶剂使用行业 VOCs 成分谱 方莉, 刘明文, 陈丹妮, 李国昊, 王迪, 邵霞, 聂磊 (4395)

民用固体燃料源的 IVOCs 排放特征及燃烧温度的影响 卢雅静, 冯艳丽, 钱哲, 韩勇, 陈颖军 (4404)

利用地面观测资料和 AIRS 卫星资料评估 MACC 再分析臭氧数据中国地区的适用性 王闰芳, 马晓丹, 赵天良, 王红磊, 丁涵, 郑小波 (4412)

镁铝水滑石衍生复合氧化物的 COS 水解性能 魏征, 张鑫, 张凤莲, 蒋国霞, 张雨萌, 周化兵, 郝郑平, 解强 (4423)

长江源区大气降水化学特征及离子来源 汪少勇, 何晓波, 吴锦奎, 丁永建, 胡召富, 王利辉, 杨贵森 (4431)

连续极端降雨对东江流域水质影响分析 车蕊, 林澍, 范中亚, 李文静, 曾凡棠, 毛本健, 石雷, 黄志伟 (4440)

基于湖泊与出入湖水水质关联性研究: 以鄱阳湖为例 黄冬凌, 倪兆奎, 赵爽, 张波涛, 冯明雷, 陈宏文, 李晓秀, 王圣瑞 (4450)

金泽水库上游来水及库区水质变化时空分布特征 刘明坤, 童俊, 胡波, 朱慧峰, 白晓慧 (4461)

太湖不同介质电导率时空变化特征 王瑞, 代丹, 张弛, 邓义祥, 何成达, 于涛 (4469)

大型浅水湖泊磷模型参数不确定性及敏感性分析 施媛媛, 李一平, 程月, 程一鑫 (4478)

基于 MODIS 影像的洪泽湖水生植被覆盖时空变化特征及影响因素分析 李娜, 施坤, 张运林, 龚志军, 查勇, 张毅博 (4487)

草型湖区沉积物营养盐分布与污染评价 张杰, 汪院生, 郭西亚, 朱金格, 邓建才 (4497)

太湖草型湖区沉积物中生物易降解物质组成与分布规律 祁闯, 方家琪, 张利民, 司泽君, 黄和笑, 王卓森, 李翔, 王磊, 王国祥 (4505)

淀山湖浮游动物群落时空分布特征及其与环境因子的关系 杜彩丽, 杨丽, 赵诣, 吴晓敏, 徐慕, 王丽卿, 张玮 (4513)

岩溶区不同土地利用地下水碳同位素地球化学特征及生态意义 任坤, 潘晓东, 曾浩, 焦友军, 彭聪, 梁嘉鹏 (4523)

岩溶地下水化学对城镇化进程的时序响应 杨应增, 何守阳, 吴攀, 吴起鑫, 韩志伟, 罗维 (4532)

巴中北部岩溶山区地下水化学特征及演化分析 唐金平, 张强, 胡漾, 邵江, 何文君, 张宇 (4543)

δ-MnO₂/沸石纳米复合材料同时去除地下水中的铁锰氨氮 马文婕, 陈天虎, 陈冬, 刘海波, 程鹏, 张泽鑫, 陶琼, 张玉珠 (4553)

不同香蒲预处理方式对水平潜流人工湿地脱氮的强化效果 熊家晴, 卢学斌, 郑于聪, 王晓昌 (4562)

不同控制策略下短程硝化启动及运行工况优化 刘安迪, 赵凯亮, 刘宏, 黄利, 倪蓉, 陈永志 (4569)

启动三级 PN/A 颗粒污泥反应器处理高浓度氨氮废水 吉晓庆, 齐泽坤, 钱飞跃, 沈耀良, 王建芳 (4578)

聚丙烯环生物滴滤塔去除实际市政污水厂硫化氢性能及微生物群落分析 孙事昊, 贾沛沛, 陈凯琦, 彭永臻, 张亮 (4585)

典型工业区土壤多环芳烃污染特征及影响因素 冉宗信, 陈靖宇, 王亚婷, 邢智, 魏威, 余江 (4594)

5 种典型有机磷酸酯在水-土壤界面吸附特征及影响因素 何明靖, 杨志豪, 魏世强 (4604)

Cu²⁺ 和 Pb²⁺ 在 BS-12 两性修饰膨润土上的吸附及其交互作用 卜帅宾, 孟昭福, Sambath Yek, 张梦飞, 王腾, 任爽, 张凌恺 (4611)

滇东南峰丛洼地土壤重金属含量、来源及潜在生态风险评价 洪涛, 孔祥胜, 岳祥飞 (4620)

贵州罗甸北部喀斯特地区耕地土壤镉含量特征与风险评价 唐启琳, 刘秀明, 刘方, 汪花, 王世杰 (4628)

渝西地区镉轻度污染稻田安全利用技术 李娜, 贺红周, 冯爱煊, 李伟, 蒋珍茂, 魏世强 (4637)

不同作物对土壤中 Cd 的富集特征及低累积品种筛选 陈小华, 沈根祥, 白玉杰, 郭春霞, 钱晓雍, 顾海蓉, 胡双庆, 赵庆节, 王振旗, 付侃 (4647)

小麦和水稻对纳米硒的吸收和转运 王雅琦, 朱丽娜, 李奎, 王琪, 王康, 郭岩彬, 李花粉 (4654)

微塑料对小麦生长及生理生化特性的影响 廖苑辰, 娜孜依古丽·加合甫别克, 李梅, 王晓琳, 蒋丽娟 (4661)

药渣生物炭基质联合麦饭石对土壤-黑麦草体系的调控与机制 肖亮亮, 丁园 (4668)

磺胺甲噁唑污染土壤中微生物群落结构与抗生素抗性基因的分布特征 张海丰, 史明明, 孙艳梅, 程首涛, 高浩泽, 王旭明 (4678)

生活垃圾渗滤液处理过程中抗生素抗性基因的变化特征 黄福义, 周曙仝聃, 颜一军, 苏建强, 朱永官, 张炯 (4685)

有机肥施用量对土壤有机碳组分和团聚体稳定性的影响 邵慧芸, 李紫玥, 刘丹, 李熠凡, 鲁璐, 王旭东, 张阿凤, 王彦丽 (4691)

灌水和生物炭施用对水稻土呼吸温度敏感性的影响 周鹏, 祁乐, 牛海东, 王子芳, 高明 (4700)

柑橘/大蒜盖套作下土壤 CO₂ 排放及其效率对秸秆还田量的响应 游璟, 倪九派, 黄容, 张洋, 谢德体 (4708)

增温及秸秆施用对豆-麦轮作土壤微生物量碳氮及细菌群落结构的影响 张婷婷, 陈书涛, 王君, 王朝辉, 胡正华 (4718)

O₃ 胁迫下冬小麦总初级生产力的损耗模拟 徐静馨, 郑有飞, 王圣, 王立稳, 赵秀勇, 麦博儒 (4725)

2000~2015 年中国地级市化肥使用量的时空变化特征 潘晓东, 李品, 冯兆忠, 段昌群 (4733)

《环境科学》征订启事 (4394) 《环境科学》征稿简则 (4449) 信息 (4584, 4593, 4653)

岩溶地下水化学对城镇化进程的时序响应

杨应增^{1,2}, 何守阳^{1,2*}, 吴攀^{1,2}, 吴起鑫^{1,2}, 韩志伟^{1,2}, 罗维³

(1. 贵州大学自然资源部喀斯特环境与地质灾害重点实验室, 贵阳 550025; 2. 贵州大学资源与环境工程学院, 贵阳 550025; 3. 贵州省地质环境监测院, 贵阳 550004)

摘要: 利用 25 年地下水观测与遥感解译数据研究地下河对城镇化进程的水化学时序响应, 结果表明, 随着城镇化的进行, 地下河的矿化度逐渐上升; 水化学类型时序演变从枯水期单一的 $\text{HCO}_3 \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{Ca} \cdot \text{Mg}$ 型和丰水期 $\text{HCO}_3 \cdot \text{Ca} \cdot \text{Mg}$ 型向 $\text{HCO}_3 \cdot \text{Cl} \cdot \text{Ca}$ 型、 $\text{HCO}_3 \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{Ca}$ 型、 $\text{HCO}_3 \cdot \text{Ca}$ 和 $\text{HCO}_3 \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{Ca} \cdot \text{Mg}$ 型等多类型演化, 快速城镇化时期水化学类型多变. 受地表降水输入影响, 地下河枯水期与丰水期 $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}]$ 和 $[\text{HCO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ (摩尔比) 变化较大, 城镇化前地下河水化学受水岩相互作用、农业活动和酸雨入渗共同影响, 两者均值分别为 0.86 和 29.34; 2001 年城镇化后农业活动和酸雨输入贡献减少, 丰水期城镇化输入 (居民生活和工业排污) 明显增加, 两者出现突变特征, 分别降低至 0.38 与 6.01. 1990~1995、1996~2010 和 2011~2015 年不同时期的主要地球化学敏感阳离子分别为 Ca^{2+} 及 Mg^{2+} 、 Na^+ 和 NH_4^+ , 阴离子则分别为 HCO_3^- 、 HCO_3^- 及 SO_4^{2-} 和 Cl^- . 地下河对城镇化进程的水化学响应应具有明显的阶段性和时序性.

关键词: 地下河; 城镇化; 水化学响应; 地球化学敏感性; 贵阳市

中图分类号: X142; X523 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)10-4532-11 DOI: 10.13227/j.hjxx.201901057

Temporal Response of Subterranean Karst Stream Hydrochemistry to Urbanization

YANG Ying-zeng^{1,2}, HE Shou-yang^{1,2*}, WU Pan^{1,2}, WU Qi-xin^{1,2}, HAN Zhi-wei^{1,2}, LUO Wei³

(1. Key Laboratory of Karst Environment and Geohazard of Ministry of Natural Resources, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 2. College of Resource Environmental Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 3. Guizhou Institute of Geo-Environmental Monitoring, Guiyang 550004, China)

Abstract: The hydrochemical responses of underground rivers to urbanization were studied using a 25-year groundwater observation dataset and remote sensing. We found that as urbanization progresses, the mineralization degree of underground rivers gradually increases; time-series data for dominant hydrochemical indicators changed from $\text{HCO}_3 \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{Ca} \cdot \text{Mg}$ during the dry season and $\text{HCO}_3 \cdot \text{Ca} \cdot \text{Mg}$ during flood season to $\text{HCO}_3 \cdot \text{Cl} \cdot \text{Ca}$, $\text{HCO}_3 \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{Ca}$, $\text{HCO}_3 \cdot \text{Ca}$, and $\text{HCO}_3 \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{Ca} \cdot \text{Mg}$. Influenced by surface precipitation input, the groundwater chemistry of underground rivers varies greatly during the dry season and the flood season. Prior to urbanization, $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}]$ and $[\text{HCO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ molar ratios are affected by water-rock interactions, agricultural activities, and acid rain infiltration, the average values of which were 0.86 and 29.34, respectively. After urbanization, agricultural activities and the contribution from acid rain decreased gradually. During the periods 1990-1995, 1996-2010, and 2011-2015, the main sensitive geochemical cations were Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , and NH_4^+ , and the main anions were HCO_3^- , HCO_3^- , and SO_4^{2-} , and Cl^- . The hydrochemical response of underground rivers to urbanization was characterized by clear temporal phases.

Key words: subterranean stream; urbanization; hydrochemical responses; geochemical sensitivity; Guiyang

城镇化是社会和经济发展的必然结果, 也是国家现代化进程的必由之路, 随着经济的发展, 城镇化的推进, 其中最为直接和明显的是土地利用方式的改变, 其中农业用地转变为建设用地成为人类对土地利用的重要作用方式之一^[1]. 作为一种剧烈的人类活动表现形式, 城镇化导致了城市出现了不同程度的水资源紧缺、水环境污染加剧和生态环境破坏等问题, 制约着城市经济社会的进一步发展^[2-5].

地下水作为国民经济和社会发展的基础支撑资源, 受到城镇化的影响是不可避免的, 城镇化等人类活动逐渐成为干扰和影响地下水环境演化的重要外营力, 天然状态下的地下水环境的演化逐渐被人工活动干扰控制明显, 地下水环境质量退化, 局部出现恶化现象^[6,7]. 同时, 无论是掠夺式地开采还

是缺乏环保意识的肆意排放都会破坏地下水的均衡^[8,9], 使城市的可持续发展严重受阻. 岩溶地下水是中国西南岩溶区人畜饮水、灌溉和工业用水的主要供水水源, 甚至是某些区域唯一的淡水水源^[10]. 岩溶地区以其独特的地质背景, 高度发育的岩溶管道和地表、地下二元结构, 使地表污染物极易进入地下岩溶系统并随裂隙和管道扩散, 加快了系统中地表水与地下水之间的转换^[11], 使地下河具有明显开放性和高度的脆弱性, 对自然过程和人

收稿日期: 2019-01-06; 修订日期: 2019-04-23

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41763019, 41863004, 41501018); 贵州省自然科学基金项目 (黔科合 JZ 字 [2014]2006 号); 贵州省生态学国内一流学科建设基金项目 (GNYL[2017]007)

作者简介: 杨应增 (1993~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为岩溶地下水环境演化, E-mail: 1025047350@qq.com

* 通信作者, E-mail: syhe@gzu.edu.cn

类活动的影响表现出高敏感性^[12~15]。长期以来,围绕城镇化对地下水水化学的影响研究已经在全球不同地区开展,土地利用变化、工业、商业、农业等人类活动被认为是主因^[16~18],人类活动对岩溶地下水系统的影响及其演化始终是岩溶学术界长期关注的热点^[19~22],但国内关于城镇化等人类活动影响下岩溶地下水系统水化学演化研究多集中于北方岩溶区^[23~25]。南方岩溶地下水系统在国际岩溶学术界具有特殊的地位,尤其是西南岩溶地下水系统的地位更为突出,以往研究报道多集中于岩溶地下水污染物特征、污染源解析、迁移转化和环境效应等方面^[26~29],存在区域性和长时间尺度下岩溶地下水系统水化学对城镇化进程响应和演化的系统性表达薄弱问题。

贵阳市地处全球岩溶地貌集中连片分布面积最大、岩溶类型最齐全、发育最复杂的东亚岩溶典型区域中心,其城镇化率由 1990 年的 43.91% 增长到 2015 年的 73.25%,随着城镇化和工业化建设的推进,城市各类地表污染源通过岩溶裂隙、天窗和漏斗等各种途径进入地下水环境。部分地下河系统所处区域经历了由郊区-城郊-城区的发展过程,地下水水质受城镇化的影响干扰明显^[30]。为此,本文选取城镇化进程与岩溶地下河高度融合的典型——贵阳上寨岩溶地下河系统为研究对象,具有一定的代表性,结合地球化学敏感性指数和地球化学敏感性等值线、Piper 三线图和离子比例系数等传统经典研究方法,探讨岩溶地下河系统的敏感响应因子与水化学演化规律,找出岩溶地下河系统对城镇化进程的水化学响应关系,以期为城市区域岩溶地下水环境保护提供科学依据。

1 研究区概况

研究区位于贵阳市西北部的白云区艳山红村与观山湖区上寨村之间,左邻白云公园,右接长岭坡森林公园,地理坐标为: E106°38'13" ~ 106°39'50", N26°39'19" ~ 26°40'41", 地下河出口位于研究区内最低位置,地理坐标为: E106°38'56", N26°39'22" (如图 1), 面积为 4.69 km², 是贵阳市主要饮用水源地之一的阿哈湖水库支流金钟河源头所在区域。上寨地下河主管道主要发育于三叠系松子坎组二段 (T_2s^2), 地层岩性为灰白色、灰黄色薄层状灰岩、白云岩夹泥岩。含水层主要为松子坎组三段 (T_2s^3)、一段 (T_2s^1), 安顺组三段 (T_2a^3)、一段 (T_2a^1) 与杨柳井组一段 (T_2y^1), 以上地层岩性主要以灰岩和白云岩为主, 其中松子坎组一段 (T_2s^1) 泥晶白云岩中含 2 ~ 3 层石膏。区域属亚热带湿润温

和型气候, 平均海拔 1 300 m, 年平均温度 15℃, 年平均降雨量 1 121 mm。

研究区总体地势北高南低, 连串溶丘分布于东西两侧, 中部为宽阔谷地与洼地, 落水洞呈串珠状。地下河流向由北向南流动, 主管道位于艳山红村—烂坝—上寨一线, 其余 3 条分管道在烂坝一带发育, 区内中北部、东西部分布 3 条季节性明流, 大气降雨主要通过落水洞进入地下河或 3 条伏流入口集中灌入式补给岩溶地下河, 并于上寨村朱家龙潭口排出。地下水主要赋存于溶蚀管道和溶蚀裂隙为主的含水介质中, 通过几条溶蚀管道集中汇流进入地下河出口。区域内早期主要以农业活动为主, 2001 年以来随着城镇化的快速推进, 人类活动方式发生明显转变, 地下河中上游区域主要为艳山红村居民和工业企业聚集地, 下游出口区域已开发为城市居民住宅区, 当前正经历快速城镇化阶段, 处于郊区向城郊、城区快速转变的阶段, 城镇化进程与岩溶地下河高度融合, 是研究地下河对城镇化进程水化学响应的典型样地。

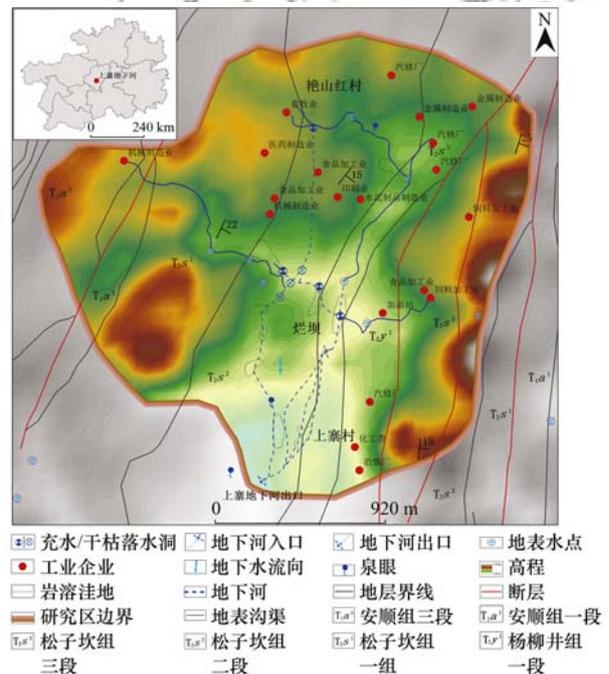


图 1 研究区水文地质示意

Fig. 1 Hydrogeological sketch of the study region

2 材料与方法

2.1 数据来源及处理

地下河水化学数据主要来源于贵州省地质环境监测院 1990 ~ 2015 年近 25 年对朱家龙潭枯水期和丰水期的水质监测数据, 主要监测指标为 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^- 、pH 和矿化度等。研究区早期 1990、1995、2000 和 2005 年的土地利用矢量数据由中国科学院资源环境科学数

平总体上呈现出持续增长趋势,但是在不同时间段内增长速率表现出明显的阶段性特征,2001年以前城镇化进程较为缓慢,城镇化率由1990年的25.21%上升到2000年的34.09%,10年间城镇化水平提升了8.88%,城镇化率年平均水平仅为0.89%。2001年后由于金阳新区开发建设以及日后的解决贵阳市缓解老城区拥堵问题,不断拓展城市发展空间,加快推进了观山湖区城市建设,区内长岭北路、白金大道、白云大道、金朱东路和东林寺路等主干道和居民住宅区相继建成,城镇化进程快速推进,城镇化率从2000年的34.09%增长到2015年的59.22%,16年内城镇化率提升了25.13%,年平均城镇化率为1.57%,为2001年前城镇化水平的2.75倍,尤其是2005年后的10年间城镇化飞速发展,区域内城镇化水平显著提升。

3.2 水化学特征及其变化分析

岩溶地下水水化学特征受到地质背景、水岩相

相互作用过程、土壤与人类活动等因素的共同影响,其中水岩作用与人类活动是主要影响因素^[32,33]。研究区1990~2015年的水化学数据统计如表2所示。地下河丰水期pH在6.80~7.50之间,平均值为7.24,枯水期pH范围为6.70~7.54,平均值为7.15,总体呈弱碱性特征。地下河阴离子以 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 为主,丰水期阳离子以 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 为主,枯水期阳离子除 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 外,呈现 Na^+ 的输入迹象,水化学除受围岩的岩性控制外,城镇化进程中诸如 Na^+ 和 Cl^- 等离子的外源输入对地下水化学影响较为明显。城镇化进程中地下河部分离子含量波动性较大,从变异系数看,与人为活动密切相关的 NH_4^+ 、 NO_3^- 、 Cl^- 和 SO_4^{2-} 等离子变异系数在丰水期和枯水期均明显高于其他离子,在年际时间尺度上存在着较大差异,受人类活动影响特征较为明显。

矿化度是反映人类活动影响下地下水水质变化的一个重要指标^[34],研究区地下河矿化度随时间

表2 研究区地下水水化学特征统计

Table 2 Summary statistics for groundwater hydrochemical parameters in the study region

项目	枯水期				丰水期			
	极小值	极大值	均值	变异系数	极小值	极大值	均值	变异系数
pH值	6.70	7.54	7.15	0.03	6.80	7.50	7.24	0.02
矿化度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	268.53	1231.72	574.58	0.31	448.93	841.97	539.15	0.17
$\text{Ca}^{2+}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	44.93	133.69	85.99	0.21	65.20	145.29	81.43	0.25
$\text{Mg}^{2+}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	12.41	35.06	22.21	0.19	13.67	36.15	29.08	0.23
$\text{K}^+/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0.00	11.31	6.36	0.53	0.62	11.31	4.39	0.83
$\text{Na}^+/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0.00	59.99	23.28	0.62	1.40	44.00	13.47	1.02
$\text{NH}_4^+/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0.00	20.00	3.54	1.53	0.00	4.00	0.83	1.53
$\text{HCO}_3^-/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	107.82	387.48	250.27	0.28	209.53	389.96	319.70	0.14
$\text{SO}_4^{2-}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	70.00	653.89	153.22	0.76	12.00	232.00	63.28	0.92
$\text{Cl}^-/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	2.87	80.48	23.24	0.76	1.52	94.42	20.74	1.25
$\text{NO}_3^-/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0.00	18.00	6.46	0.95	0.00	24.00	6.22	1.14

变化的特征如图3所示。总体来看,丰水期和枯水期地下河的矿化度均呈升高趋势,但受丰水期降雨稀释影响,枯水期矿化度平均值高于丰水期。从矿

化度的时序演化来看,呈现出明显的阶段性特征,2001年前,丰水期矿化度年际波动较小,维持在 $480\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右,受外界影响较小。2001年后枯水

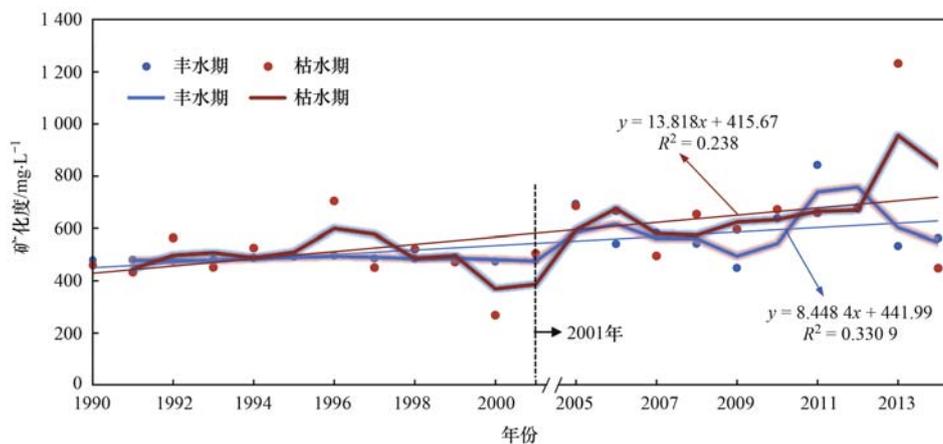
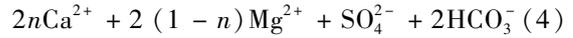
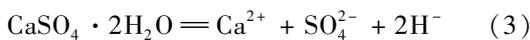
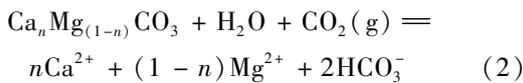


图3 城镇化进程中地下河矿化度时序变化

Fig. 3 Change in TDS content of subterranean streams in the research region over time

期与丰水期矿化度年际波动变幅增大, 主要受到 2001 年后快速地城镇化推进影响, 这与研究区城镇化进程具有高度相似的时序性. 2001 年后城镇化进程加快, 城区建设过程以及建成初期相关环保设施不完善, 区内生产生活排放的各种物质随大气降水形成的地表径流经过岩溶裂隙、漏斗等管道下渗入入地下河, 导致矿化度的增加且波动较为频繁. 2003 年后地下河开始出现如苯系物和苯并 a 芘等有机污染物, 2015 年首次出现苯并 a 芘超标现象^[30], 无机物质输入可直接或有机污染物降解可间接导致地下水矿化度升高^[35,36], 尤其城镇化快速推进时期更为明显, 矿化度的波动幅度增大.

城镇化进程中丰水期和枯水期地下河的 $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}]$ (摩尔比) 变化特征见图 4(a), 比值范围在 0.25 ~ 1.18 之间, 表现出高 Ca^{2+} 、低 Mg^{2+} 的特点, 这主要受控于地下河所流经的地层与含水层岩性. 其中丰水期 $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}]$ 范围是 0.25 ~ 0.89, 1990 ~ 2001 年间丰水期平均比值为 0.86, 2001 年后平均比值则降为 0.38, 呈现明显的阶段性特征, 这主要受到石灰岩和白云岩中不同造岩矿物的风化溶蚀差异^[37] 和人为因素城镇化进程及土地利用改变影响. 碳酸盐岩的风化溶解过程可表示为式(2), 同时研究区含水层中有石膏岩层 ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) 溶解产生的硫酸 (H_2SO_4) 其过程如式(3), 加之研究区所在区域早期有一定的酸雨输入^[38], 使白云岩或石灰岩的溶解速度加快, 过程如式(4).



式中, n 和 $(1-n)$ 表示石灰岩或白云岩中钙镁比例, 当 $0 < n \leq 1/2$ 时, 矿物的溶解或水岩相互作用以白云岩中白云石 ($CaMgCO_3$) 为主, 当 $1/2 < n < 1$ 时, 矿物的溶解表现出以石灰岩和白云岩中的方解石和白云石共同作用特征, 当 $n = 1$ 时, 矿物的溶解或水岩相互作用以石灰岩中的方解石 ($CaCO_3$) 为主^[13]. 由 $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}]$ 比值可以得知, 研究区地下水系统矿物的溶解或水-岩相互作用以石灰岩和白云岩中的方解石和白云石共同作用为主.

另外研究区内 2001 年前农业活动强度大, 农业活动成为 Mg^{2+} 除碳酸盐岩溶解外的其他主要来源^[33,39], 虽然 1990 ~ 2001 年贵阳市酸雨输入逐渐减少甚至消失, 对酸雨参与下的碳酸盐岩风化溶蚀作用有所影响, 但随之而来的城镇化推进增加了源于工业废水、除冰盐、生活污水等多种来源的 Ca^{2+} 输入^[40], 弥补了农业活动输入的 Mg^{2+} 减少和酸雨输入减弱甚至消失引起的 $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}]$ 变化, 这使得 $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}]$ 比值在 2001 年后出现明显下降的突变特征. 枯水期 $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}]$ 比值在 0.27 ~ 0.50 之间, 比值波动较小, $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}]$ 比值未出现丰水期时的阶段性显著特征, 这因为枯水期大气降水减少, 二氧化硫主要以干沉降形式沉降地表, 城区地表物质难以形成酸雨或地表径流入渗入入地下河系统, $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}]$ 比值主要受地层中石灰岩和白云岩风化溶解与含水层石膏溶解控制, 未造成地下河中 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 浓度显著性变化, 进而引起 $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}]$ 比值突变现象. 由此可见, 城镇化进程中地下河蕴藏着丰富水化学记录信息.

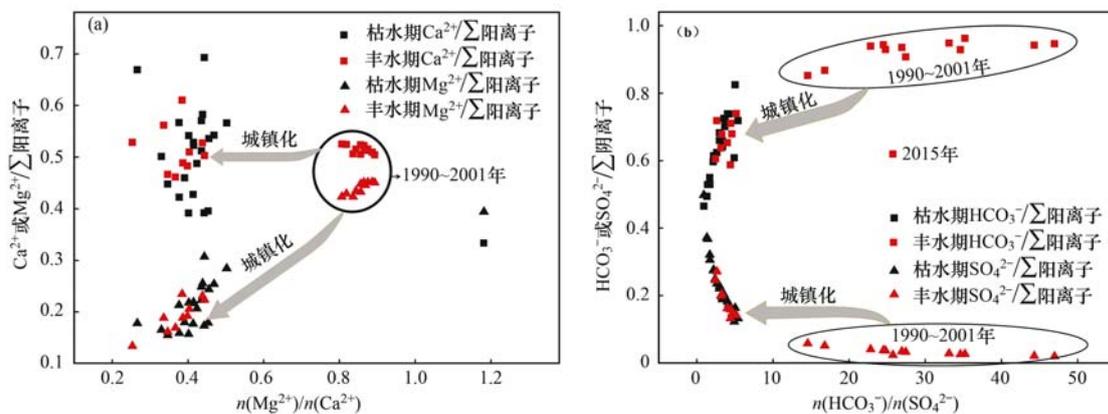


图 4 地下河 Ca^{2+} / \sum 阳离子和 Mg^{2+} / \sum 阳离子与 $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}]$ (摩尔比) 关系及 HCO_3^- / \sum 阴离子和 SO_4^{2-} / \sum 阴离子与 $[HCO_3^-]/[SO_4^{2-}]$ (摩尔比) 关系

Fig. 4 Relationships between Ca^{2+} / \sum anions, Mg^{2+} / \sum anions, Mg^{2+}/Ca^{2+} (molar) and HCO_3^- / \sum anions, SO_4^{2-} / \sum anions, HCO_3^-/SO_4^{2-} (molar) during low-water period and high-water periods

对于地下水化学中主要阴离子 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 而言, $[\text{HCO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 比值在 0.93 ~ 46.98 之间, 总地表现出高 HCO_3^- 、低 SO_4^{2-} 特点[图 4 (b)]. 其中丰水期 $[\text{HCO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 比值范围在 2.46 ~ 46.98 之间, 变化范围较大, 与 $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}]$ 比值一样, $[\text{HCO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 比值也存在明显的阶段性特征. 城镇化早期的 1990 ~ 2001 年, $[\text{HCO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 比值在 14.57 ~ 46.98 之间, 平均值为 29.34, 呈现出高比值特征, 2001 年后城镇化快速推进, 出现明显降低特征, 范围在 2.46 ~ 25.77 之间, 平均值为 6.01. 通常地下河中 SO_4^{2-} 的来源有自然和人为来源, 其中自然来源主要受地下水流经地层中黄铁矿风化、含石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 矿物的溶解和含硫矿物的氧化等^[37]; 而人为来源主要来自于人类活动产生的酸雨、生活污水、工业废水、含硫化肥和农药等随着大气降水经地表径流入渗或经岩溶裂隙或管道直接进入地下河^[41, 42]. 由于地下河所在区域无煤系地层出露, 因此 SO_4^{2-} 的自然来源中有可能源于三叠系中下统松子坎组一段 (T_2s^1) 中所含石膏层溶解, 溶解过程如式 (3) 和式 (4) 所示. 另外, 贵阳市 20 世纪 90 年代是典型的酸雨城市, 到 2001 年酸雨“摘帽”前, 地下河中的 SO_4^{2-} 的主要人为来源有贵阳市的酸雨输入与区内的农业活动, 酸雨输入逐渐减少甚至消失的同时, 城镇化却不断推进, 2001 年后 SO_4^{2-} 浓度继续升高, 而水岩作用产生的 SO_4^{2-} 有限^[43], 同时酸雨在后期输入减少甚至消失, 大气降雨并非贵阳市地下水中硫酸盐的主要来源^[44]. 随着城镇化进程加快, 原有部分农业区或村寨居民区转变为工业区和商住区, 大量居民增加, 工业和生活废水排放增加, 环保设施相对滞后, 丰水期易形成地表径流携带的 SO_4^{2-} 外源入渗输入进入地下河, SO_4^{2-} 的人为来源增加, 使 $[\text{HCO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 摩尔比继续降低而出现突变特征, 城市废水的排放渗漏已成为城镇区域内地下水中硫酸盐的主要来源之一^[44]. 而枯水期 $[\text{HCO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 比值在 0.93 ~ 5.42 之间, 变化范围较小且未出现阶段性突变特征, 主要原因是枯水期污染物难以形成地表径流且入渗量减少.

Piper 图反映了地下水化学组成及演变, 1981 ~ 1987 年枯水期地下水化学类型为 HCO_3^- - $\text{Ca} \cdot \text{Mg}$ 型, 1988 ~ 2003 年地下水化学类型为 $\text{HCO}_3^- \cdot \text{SO}_4$ - $\text{Ca} \cdot \text{Mg}$ 型, 2003 年后水化学类型以 $\text{HCO}_3^- \cdot \text{SO}_4$ - Ca 为主, 部分年代出现 $\text{HCO}_3^- \cdot \text{SO}_4$ - $\text{Ca} \cdot \text{Mg}$ 型、 HCO_3^- - Ca 型和 HCO_3^- - $\text{Ca} \cdot \text{Mg}$ 型, 水化学类型不稳定. 与枯水期类似, 1990 ~ 2001 年丰水期水化

学类型以 HCO_3^- - $\text{Ca} \cdot \text{Mg}$ 型, 2001 年后水化学类型主要以 $\text{HCO}_3^- \cdot \text{SO}_4$ - $\text{Ca} \cdot \text{Mg}$ 型和 $\text{HCO}_3^- \cdot \text{SO}_4$ - Ca 型为主, 部分年代出现 $\text{HCO}_3^- \cdot \text{Cl}$ - Ca 型和 $\text{HCO}_3^- \cdot \text{Cl}$ - $\text{Ca} \cdot \text{Mg}$ 型, 水化学类型波动明显. 总体来看, 地下水水化学类型受城镇化进程改造较为明显, 城镇化早期, 以自然条件下的水岩相互作用为主, 水化学受控地下河流经石灰岩和白云岩的碳酸盐岩地层, 类型以 HCO_3^- - $\text{Ca} \cdot \text{Mg}$ 型为主. 随着城镇化的推进, 工业生产与居民生活增加了 SO_4^{2-} 的输入, 水化学类型演变为 $\text{HCO}_3^- \cdot \text{SO}_4$ - $\text{Ca} \cdot \text{Mg}$ 型. 同时城镇化进程中的研究区内农业活动急剧减少, 农业活动对 Mg^{2+} 输入降低, 水化学类型演变为 $\text{HCO}_3^- \cdot \text{SO}_4$ - Ca 型. 而地下河所处区域 2001 年后进入快速城镇化时期, 水化学类型由于受其影响波动较大, 在部分年代出现城市生活污水排放输入和凝冻期间撒盐除冰等明显人为 Cl^- 输入特点, 水化学出现 $\text{HCO}_3^- \cdot \text{Cl}$ - Ca 型和 $\text{HCO}_3^- \cdot \text{Cl}$ - $\text{Ca} \cdot \text{Mg}$ 型, 如图 5 所示. 地下水化学类型时序上与城镇化进程也具有明显的一致性, 受城镇化影响明显.

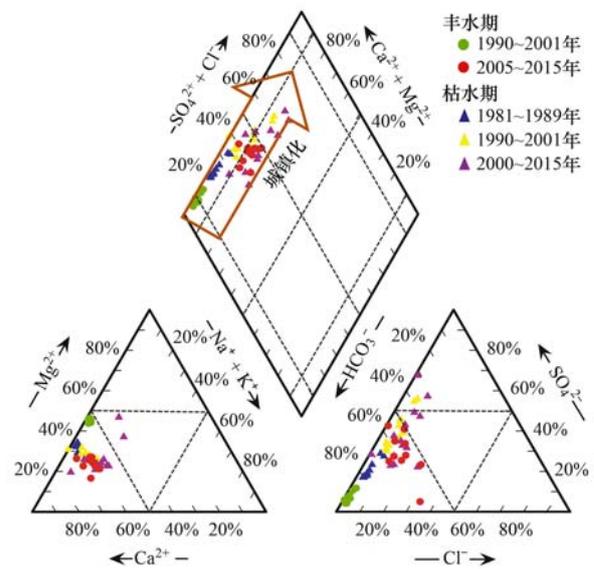


图 5 城镇化进程中地下水化学类型及其演变

Fig. 5 Hydrochemical types and their evolution in subterranean stream during the process of urbanization

3.3 水化学波动及演变

地下水的地球化学敏感性是地下水系统对自然和人类活动影响的敏感程度反映的固有属性^[13]. 运用文献[13]中方法计算出研究区城镇化进程中地下河中主量元素的水化学波动性并进行排序, 其结果见表 3 与表 4.

通常情况下, 岩溶地下水系统的波动敏感的阳离子常以 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 较为敏感; 阴离子则以 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 敏感性较强^[13, 14]. 研究区地下河中

表 3 地下河中主量元素地球化学敏感指数

Table 3 Geochemical susceptibility index for major elements in the subterranean stream system

	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺
阳离子(均值)	0~0.81(0.30)	0~0.65(0.28)	0~0.13(0.04)	0~1.17(0.39)	0~0.52(0.08)
	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	
阴离子(均值)	0~3.80(0.78)	0~1.63(0.34)	0~2.72(1.23)	0~0.20(0.06)	
主量元素地球化学敏感性	HCO ₃ ⁻ > SO ₄ ²⁻ > Na ⁺ > Cl ⁻ > Ca ²⁺ > Mg ²⁺ > NH ₄ ⁺ > NO ₃ ⁻ > K ⁺				

表 4 不同时期地下河中主量元素地球化学敏感性排序

Table 4 Sequencing of the geochemical susceptibility index for major elements in the subterranean stream system

年份	阳离子化学敏感性排序	阴离子化学敏感性排序
1990	Mg ²⁺ > Na ⁺ > Ca ²⁺ > K ⁺ > NH ₄ ⁺	HCO ₃ ⁻ > SO ₄ ²⁻ > Cl ⁻ > NO ₃ ⁻
1991	Mg ²⁺ > Ca ²⁺ > Na ⁺ > K ⁺ > NH ₄ ⁺	HCO ₃ ⁻ > SO ₄ ²⁻ > Cl ⁻ > NO ₃ ⁻
1992	Ca ²⁺ > Na ⁺ > Mg ²⁺ > K ⁺ > NH ₄ ⁺	SO ₄ ²⁻ > HCO ₃ ⁻ > Cl ⁻ > NO ₃ ⁻
1993	Mg ²⁺ > Na ⁺ > Ca ²⁺ > K ⁺ > NH ₄ ⁺	HCO ₃ ⁻ > SO ₄ ²⁻ > NO ₃ ⁻ > Cl ⁻
1994	Ca ²⁺ > Na ⁺ > Mg ²⁺ > K ⁺ > NH ₄ ⁺	HCO ₃ ⁻ > SO ₄ ²⁻ > Cl ⁻ > NO ₃ ⁻
1995	Na ⁺ > Mg ²⁺ > Ca ²⁺ > K ⁺ > NH ₄ ⁺	HCO ₃ ⁻ > SO ₄ ²⁻ > Cl ⁻ > NO ₃ ⁻
1996	Na ⁺ > NH ₄ ⁺ > Ca ²⁺ > Mg ²⁺ > K ⁺	SO ₄ ²⁻ > HCO ₃ ⁻ > Cl ⁻ > NO ₃ ⁻
1997	Na ⁺ > Mg ²⁺ > Ca ²⁺ > NH ₄ ⁺ > K ⁺	HCO ₃ ⁻ > SO ₄ ²⁻ > Cl ⁻ > NO ₃ ⁻
1998	Na ⁺ > Mg ²⁺ > Ca ²⁺ > K ⁺ > NH ₄ ⁺	HCO ₃ ⁻ > SO ₄ ²⁻ > Cl ⁻ > NO ₃ ⁻
1999	Na ⁺ > Mg ²⁺ > Ca ²⁺ > K ⁺ > NH ₄ ⁺	HCO ₃ ⁻ > SO ₄ ²⁻ > Cl ⁻ > NO ₃ ⁻
2000	Mg ²⁺ > Ca ²⁺ > Na ⁺ > K ⁺ > NH ₄ ⁺	HCO ₃ ⁻ > SO ₄ ²⁻ > NO ₃ ⁻ > Cl ⁻
2001	Na ⁺ > Mg ²⁺ > Ca ²⁺ > K ⁺ > NH ₄ ⁺	HCO ₃ ⁻ > SO ₄ ²⁻ > Cl ⁻ > NO ₃ ⁻
2005	Na ⁺ > Ca ²⁺ > NH ₄ ⁺ > Mg ²⁺ > K ⁺	Cl ⁻ > HCO ₃ ⁻ > SO ₄ ²⁻ > NO ₃ ⁻
2006	Na ⁺ > Ca ²⁺ > Mg ²⁺ > NH ₄ ⁺ > K ⁺	HCO ₃ ⁻ > SO ₄ ²⁻ > Cl ⁻ > NO ₃ ⁻
2007	Ca ²⁺ > Mg ²⁺ > K ⁺ > NH ₄ ⁺ > Na ⁺	HCO ₃ ⁻ > SO ₄ ²⁻ > Cl ⁻ > NO ₃ ⁻
2008	Na ⁺ > NH ₄ ⁺ > K ⁺ > Ca ²⁺ > Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻ > HCO ₃ ⁻ > Cl ⁻ > NO ₃ ⁻
2009	Ca ²⁺ > NH ₄ ⁺ > Mg ²⁺ > Na ⁺ > K ⁺	HCO ₃ ⁻ > Cl ⁻ > NO ₃ ⁻ > SO ₄ ²⁻
2010	Na ⁺ > Ca ²⁺ > Mg ²⁺ > NH ₄ ⁺ > K ⁺	Cl ⁻ > HCO ₃ ⁻ > SO ₄ ²⁻ > NO ₃ ⁻
2011	Ca ²⁺ > Mg ²⁺ > Na ⁺ > NH ₄ ⁺ > K ⁺	SO ₄ ²⁻ > Cl ⁻ > HCO ₃ ⁻ > NO ₃ ⁻
2012	NH ₄ ⁺ > Ca ²⁺ > Mg ²⁺ > K ⁺ > Na ⁺	SO ₄ ²⁻ > Cl ⁻ > HCO ₃ ⁻ > NO ₃ ⁻
2013	NH ₄ ⁺ > Mg ²⁺ > Na ⁺ > Ca ²⁺ > K ⁺	SO ₄ ²⁻ > HCO ₃ ⁻ > Cl ⁻ > NO ₃ ⁻
2015	Ca ²⁺ > Mg ²⁺ > Na ⁺ > NH ₄ ⁺ > K ⁺	Cl ⁻ > HCO ₃ ⁻ > SO ₄ ²⁻ > NO ₃ ⁻

阳离子以 Ca²⁺ 和 Na⁺, 阴离子以 HCO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 表现出较强的敏感性. Cl⁻、Mg²⁺、NH₄⁺ 和 NO₃⁻ 表现出中等敏感性, K⁺ 表现出较弱的敏感性(表 3 和图 6). 对于阳离子而言, 早期水化学波动表现为阳离子以 Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 为主的高敏感性, 主要受控于地下河流经的碳酸盐岩溶蚀和含水层中石膏岩层溶解季节性差异, 与早期酸雨作用共同的影响. 随城镇化建设推进(1995~2010 年), 阳离子中 Na⁺ 逐渐则表现出了较高的敏感性, 在多年里连续成为地下河敏感性最高阳离子. Na⁺ 在喀斯特地区的地下水中含量一般较低, 自然主要来源有水体对氯化物盐类或含钠、钾的铝硅酸盐矿物(如长石、云母等)的溶滤作用^[45] 或降雨中海盐沉降, 人为来源包括污水、生活垃圾、工程作业废水、道路除冰盐等^[40]. 从图 7(a) 的 $\gamma\text{Cl}/\gamma\text{Na}$ (单位: meq·L⁻¹) 可以看出, 2001 年后, 水样点偏向 Na⁺ 一侧, 表明 Na⁺ 除岩盐溶解, 还有其它方面的来源. 区内地层未见钠、钾长石分布, 因此自然岩盐溶解作用对 Na⁺ 贡献有限. 另外研究区距离海洋较远, 贵阳市降雨中 Na⁺

含量处于较低水平^[46], 雨水海相输入对 Na⁺ 含量的影响也较小^[47]. 在研究区城镇化发展过程中, 建设初期工程作业废水, 以及生活垃圾及污水输入, 都会使地下河中 Na⁺ 含量增加. 随城市建设逐步推进, 工业和生活使用的 NaCl, 同时道路面积增加, 冬季道路凝冻除冰使用钠盐增加, 使得 Na⁺ 的人为来源得以持续, Na⁺ 较长时间为敏感阳离子. 而 NH₄⁺ 在 2005 年以后的几年间从长期位于阳离子低敏感性位置逐渐排序到中敏感位置, 与城镇化进程加快密不可分. 由郊区向城区过渡阶段, 区域内大兴土木, 众多工业企业入驻, 居民人口增加明显, 排污管道的建设不完善, 城市污水收集装置欠缺, 居民生活排污输入的 NH₄⁺ 和区内西部尚存部分面积耕地的农药和化肥输入至地下河^[48], 使 NH₄⁺ 地球化学敏感性增加(表 4).

在 2001 年前, 水岩相互作用在硫酸参与下也使得碳酸盐岩矿物溶解释放出大量的 HCO₃⁻ 呈现出较高的敏感性, 阴离子中 HCO₃⁻ 敏感性在初期表现为最高, 多数年份里 SO₄²⁻ 的敏感性则仅次于

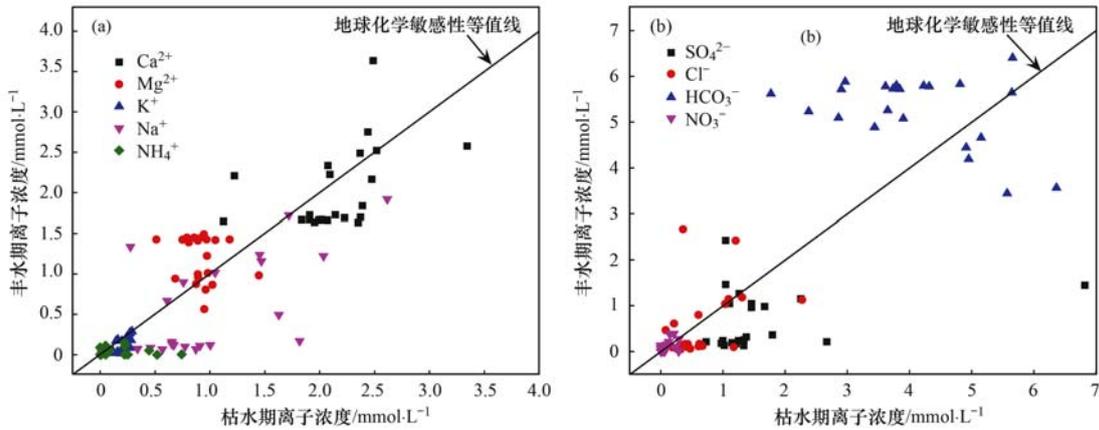
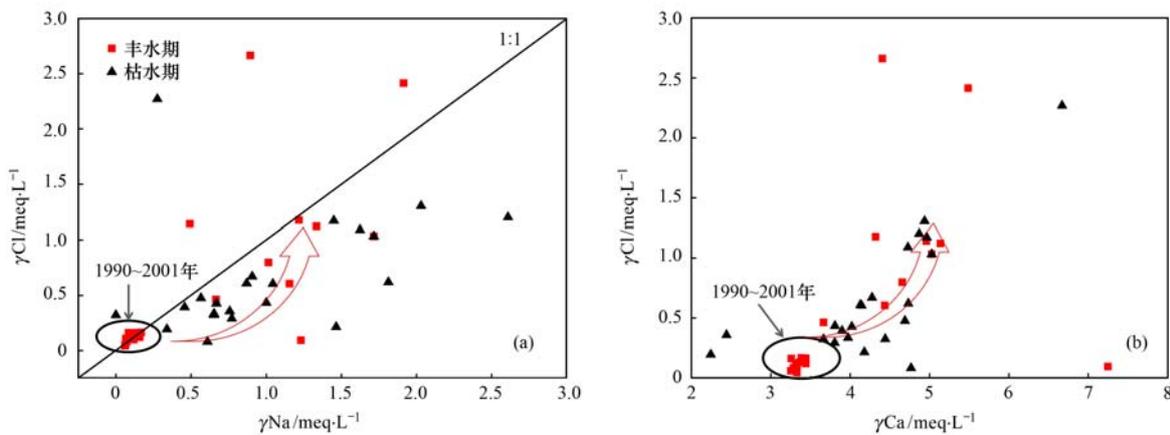


图6 地下河系统枯水期和丰水期水化学特征变化对比

Fig. 6 Comparison of hydrochemistry during low-water and high-water periods in the subterranean stream system

HCO_3^- , 随城镇化推进, 在 2011 ~ 2013 年中 SO_4^{2-} 敏感性超过 HCO_3^- , 表明城镇化发展过程中工业活动、居民生活和尚存的农业活动^[49] 等人为源在不断输入影响着 SO_4^{2-} 含量和敏感性. 城镇化进程中的 Cl^- 敏感性排序较其它阴离子靠前且不断增进, 部分年代如 2005、2010 和 2015 年阴离子敏感性排序中, Cl^- 地球化学敏感性最高. 地下水中 Cl^- 主要来源可分为自然和人为两大类, 自然源包括岩盐矿床和其他氯化物沉积物的溶解以及雨水中海盐、含 HCl 工业废气的溶解; 人为源主要是污染源, 包括化肥 (KCl) 的使用、生活和工农业废水、动物和人类排泄物等^[50-52]. 而城镇化进程中的自然源输入有限, 其敏感性增加, 可能与人为输入有关. 城镇化进程中的交通运输用地不断增加, 冬季出现凝冻时采用氯盐除冰, Cl^- 随融水进入地下河; 此外, 城市居民生活

和工业使用的 NaCl 和污水进入地下河或入渗到含水层, 均可能导致地下河中 Cl^- 增加^[45,53], 呈现出典型的人为输入特征, 改变了其地球化学敏感性. 同时 Cl^- 因其化学性质活泼, 在随地下水流运移过程中, 受到吸附淋滤、蒸发浓缩等作用影响, 在径流比较滞缓的水动力带中富集, $\gamma\text{Cl}/\gamma\text{Ca}$ 比值可以作为划分水动力特点的参数, $\gamma\text{Cl}/\gamma\text{Ca}$ 比值表明 2005 年后年际波动变大且随着时间的推移其值呈现升高的趋势, 见图 7(b). 其原因是地下河所在区域城市建设加强, 工程建设削高填低的行为会改变天然条件下地下水径流的规律, 使得地下水的水力坡度减缓, 也增加了 Cl^- 富集程度. 地下河 $\gamma\text{Cl}/\gamma\text{Ca}$ 比值变化的时间节点与研究区城镇化加速建设时间段出现吻合, 进一步说明了地下河水化学响应与城镇化进程具有同步的时序性特征.

图7 地下河中 $\gamma\text{Na}/\gamma\text{Cl}$ 和 $\gamma\text{Cl}/\gamma\text{Ca}$ 比值关系Fig. 7 Relationship between $\gamma\text{Na}/\gamma\text{Cl}$ and $\gamma\text{Cl}/\gamma\text{Ca}$ in the subterranean stream system

4 结论

(1) 地下河 1990 ~ 2001 年丰水期呈现出 $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}]$ 和 $[\text{HCO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ (摩尔比) 高比值特征, 水化学受流经地层和含水层岩性等自然因

素和人为因素中的农业活动、工业活动和酸雨输入的共同影响; 2001 年后城镇化快速推进, $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}]$ 和 $[\text{HCO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 出现突变明显降低, 受控于城镇化进程中的居民生活和工业生产排放输入逐渐增加且取代农业活动和酸雨输入逐渐降低或者

消失的输入贡献,两者与城镇化进程具有同步的时序性。

(2)城镇化进程中地下河水化学类型的时序演变从单一的枯水期 $\text{HCO}_3 \cdot \text{SO}_4\text{-Ca} \cdot \text{Mg}$ 型和丰水期 $\text{HCO}_3\text{-Ca} \cdot \text{Mg}$ 型向 $\text{HCO}_3 \cdot \text{Cl}\text{-Ca}$ 型、 $\text{HCO}_3 \cdot \text{SO}_4\text{-Ca}$ 型、 $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ 和 $\text{HCO}_3 \cdot \text{SO}_4\text{-Ca} \cdot \text{Mg}$ 型等多类型演化,且在城镇化快速发展时期水化学类型呈现稳定性差和波动性大等特点,受城镇化的人为输入干扰明显。

(3)城镇化进程中的水化学敏感因子具有明显的时序特点,1990~1995年,敏感阳离子以 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 为主,阴离子以 HCO_3^- 最为敏感;1996~2010年,阳离子以 Na^+ 最为敏感, NH_4^+ 敏感排序不断增进;2011~2015年,阳离子中 NH_4^+ 为敏感因子,阴离子以 HCO_3^- 敏感性为最,但 SO_4^{2-} 和 Cl^- 敏感性排序逐渐增进,部分年代 Cl^- 成为敏感因子,出现明显的城镇化输入特征。

(4)岩溶地下河系统与外界密切联系、高度相关,易受外界影响,岩溶地下河的水化学是不同时空尺度上城镇化进程的“天然档案”记录载体,其中蕴藏着丰富的记录信息,其“解密”方法和精度研究尚须进一步提高和完善。

致谢:贵州省地质环境监测院为本研究提供了地下河长期监测资料;中国科学院资源环境科学数据中心提供了早期土地利用矢量数据,在此一并致谢!

参考文献:

- [1] 李秀彬. 对加速城镇化时期土地利用变化核心学术问题的认识[J]. 中国人口·资源与环境, 2009, 19(5): 1-5.
Li X B. Research priorities for land use change in the accelerated phase of urbanization [J]. China Population, Resources and Environment, 2009, 19(5): 1-5.
- [2] Jeong C H. Effect of land use and urbanization on hydrochemistry and contamination of groundwater from Taejon area, Korea [J]. Journal of Hydrology, 2001, 253(1-4): 194-210.
- [3] Wakode H B, Baier K, Jha R, et al. Impact of urbanization on groundwater recharge and urban water balance for the city of Hyderabad, India [J]. International Soil and Water Conservation Research, 2018, 6(1): 51-62.
- [4] Arfanuzzaman M, Rahman A A. Sustainable water demand management in the face of rapid urbanization and ground water depletion for social-ecological resilience building [J]. Global Ecology and Conservation, 2017, 10: 9-22.
- [5] Haque S J, Onodera S I, Shimizu Y. An overview of the effects of urbanization on the quantity and quality of groundwater in South Asian megacities [J]. Limnology, 2013, 14(2): 135-145.
- [6] Karn S K, Harada H. Surface water pollution in three urban territories of Nepal, India, and Bangladesh [J]. Environmental Management, 2001, 28(4): 483-496.
- [7] 王滨, 程彦培, 陈立, 等. 城市高速发展对徐州地下水环境演化的驱动作用 [J]. 地球与环境, 2009, 37(4): 405-410.
- Wang B, Cheng Y P, Chen L, et al. Study on the driving action to groundwater evolution from Xuzhou city under high-speed development [J]. Earth and Environment, 2009, 37(4): 405-410.
- [8] 于开宁, 万力, 都沁军. 城市化影响地下水水质的正负效应 [J]. 地球科学——中国地质大学学报, 2003, 28(3): 333-336.
Yu K N, Wan L, Du Q J. Positive and negative effects of urbanization on groundwater quality [J]. Earth Science—Journal of China University of Geosciences, 2003, 28(3): 333-336.
- [9] Nakayama T, Hashimoto S. Analysis of the ability of water resources to reduce the urban heat island in the Tokyo megalopolis [J]. Environmental Pollution, 2011, 159(8-9): 2164-2173.
- [10] 邹胜章, 朱明秋, 唐建生, 等. 西南岩溶区水资源安全与对策 [J]. 地质学报, 2006, 80(10): 1637-1642.
Zou S Z, Zhu M Q, Tang J S, et al. Water resources security in karst area of southwest China: problems and countermeasures [J]. Acta Geologica Sinica, 2006, 80(10): 1637-1642.
- [11] Long A J. Hydrograph separation for karst watersheds using a two-domain rainfall-discharge model [J]. Journal of Hydrology, 2009, 364(3-4): 249-256.
- [12] 袁道先. 岩溶作用对环境变化的敏感性及其记录 [J]. 科学通报, 1995, 40(13): 1210-1213.
- [13] 何守阳, 朱立军, 董志芬, 等. 典型岩溶地下水系统地球化学敏感性研究 [J]. 环境科学, 2010, 31(5): 1176-1182.
He S Y, Zhu L J, Dong Z F, et al. Study on geochemical susceptibility of groundwater system in representative karstic regions [J]. Environmental Science, 2010, 31(5): 1176-1182.
- [14] 徐尚全, 杨平恒, 殷建军, 等. 重庆雪玉洞岩溶地下水地球化学敏感性研究 [J]. 环境科学, 2013, 34(1): 77-83.
Xu S Q, Yang P H, Yin J J, et al. Research on the sensitivity of geochemical of underground river in Chongqing Xueyu Cave [J]. Environmental Science, 2013, 34(1): 77-83.
- [15] Nasrabadi T, Maede P A. Groundwater quality degradation of urban areas (case study: Tehran city, Iran) [J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2014, 11(2): 293-302.
- [16] 赵新锋, 曾松青, 陈建耀, 等. “珠三角”地区城市化对地下水水质影响案例研究 [J]. 生态环境, 2008, 17(2): 533-536.
Zhao X F, Zeng S Q, Chen J Y, et al. Effects of urbanization on groundwater quality: a case study in Pearl River Delta [J]. Ecology and Environment, 2008, 17(2): 533-536.
- [17] del Campo M A M, Esteller M V, Expósito J L, et al. Impacts of urbanization on groundwater hydrodynamics and hydrochemistry of the Toluca Valley aquifer (Mexico) [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2014, 186(5): 2979-2999.
- [18] Wang W K, Zhang Z Y, Duan L, et al. Response of the groundwater system in the Guanzhong Basin (central China) to climate change and human activities [J]. Hydrogeology Journal, 2018, 26(5): 1429-1441.
- [19] Dussart-Baptista L, Massei N, Dupont J P, et al. Transfer of bacteria-contaminated particles in a karst aquifer: evolution of contaminated materials from a sinkhole to a spring [J]. Journal of Hydrology, 2003, 284(1-4): 285-295.
- [20] 郝永红, 王玮, 王国卿, 等. 气候变化及人类活动对中国北方岩溶泉的影响——以山西柳林泉为例 [J]. 地质学报, 2009, 83(1): 138-144.
Hao Y H, Wang W, Wang G Q, et al. Effects of climate change

- and human activities on the karstic springs in northern China: a case study of the Liulin springs [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2009, **83**(1): 138-144.
- [21] Abou Najm M, Momjian N, Alameddine I, *et al.* Spatial analysis of groundwater quality in karstic aquifers under urbanization stress: a methodological assessment [A]. In: EGU General Assembly 2015 [C]. Vienna, Austria: EGU, 2015.
- [22] 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.
Ren K, Yang P H, Jiang Z L, *et al.* Variation characteristics and sources of heavy metals in an urban karst groundwater system during rainfall event [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(4): 1270-1276.
- [23] 马振民, 刘立才, 陈鸿汉, 等. 山东泰安岩溶水系统地下水化学环境演化 [J]. *现代地质*, 2002, **16**(4): 423-428.
Ma Z M, Liu L C, Chen H H, *et al.* Hydrochemical environmental evolution of karst water system in Tai'an, Shandong Province [J]. *Geoscience*, 2002, **16**(4): 423-428.
- [24] 王焰新, 高旭波. 人类活动影响下娘子关岩溶水系统地球化学演化 [J]. *中国岩溶*, 2009, **28**(2): 103-112.
Wang Y X, Gao X B. Geochemical evolution of the Niangziguan karst water system under the impact of human activities [J]. *Carsologica Sinica*, 2009, **28**(2): 103-112.
- [25] Zang H F, Zheng X Q, Jia Z X, *et al.* The impact of hydrogeochemical processes on karst groundwater quality in arid and semiarid area: a case study in the Liulin spring area, north China [J]. *Arabian Journal of Geosciences*, 2015, **8**(9): 6507-6519.
- [26] Liu C Q, Li S L, Lang Y C, *et al.* Using $\delta^{15}\text{N}$ - and $\delta^{18}\text{O}$ -values to identify nitrate sources in karst ground water, Guiyang, Southwest China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**(22): 6928-6933.
- [27] 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.
Jiang Y J, Yuan D X. Geochemical tracers to characterize effects of urbanization on karst groundwater quality from Nanshan underground river system, SW China [J]. *Quaternary Sciences*, 2014, **34**(5): 1044-1053.
- [28] Guo F, Jiang G H, Polk J S, *et al.* Resilience of groundwater impacted by land use and climate change in a karst aquifer, South China [J]. *Water Environment Research*, 2015, **87**(11): 1990-1998.
- [29] Lan F N, Qin X Q, Jiang Z C, *et al.* Influences of land use/land cover on hydrogeochemical indexes of karst groundwater in the Dagouhe Basin, Southwest China [J]. *Clean - Soil, Air, Water*, 2015, **43**(5): 683-689.
- [30] 罗维, 杨秀丽, 邹胜章, 等. 城镇化进程下裸露岩溶区地下水水质变迁——以贵阳上寨地下河系统为例 [J]. *中国岩溶*, 2017, **36**(5): 704-712.
Luo W, Yang X L, Zou S Z, *et al.* Variation of water quality of underground rivers in uncovered karst regions during the process of urbanization [J]. *Carsologica Sinica*, 2017, **36**(5): 704-712.
- [31] 姜爱林. 城镇化水平的五种测算方法分析 [J]. *中央财经大学学报*, 2002, (8): 76-80.
Jiang A L. Discuss on different measurement methods of urbanization level [J]. *Journal of Central University of Finance & Economics*, 2002, (8): 76-80.
- [32] 赵占锋, 欧璐, 秦大军, 等. 济南岩溶水水化学特征及影响因素 [J]. *中国农村水利水电*, 2012, (7): 31-37.
Zhao Z F, Ou L, Qin D J, *et al.* Factors controlling hydrochemical characteristics of karstic water in Jinan [J]. *China Rural Water and Hydropower*, 2012, (7): 31-37.
- [33] 袁建飞, 邓国仕, 徐芬, 等. 毕节市北部岩溶地下水水化学特征及影响因素的多元统计分析 [J]. *中国地质*, 2016, **43**(4): 1446-1456.
Yuan J F, Deng G S, Xu F, *et al.* The multivariate statistical analysis of chemical characteristics and influencing factors of karst groundwater in the northern part of Bijie City, Guizhou Province [J]. *Geology in China*, 2016, **43**(4): 1446-1456.
- [34] 陈荣彦, 叶许春, 张世涛, 等. 人类活动影响盘龙江下游浅层地下水水质的变化 [J]. *水资源与水工程学报*, 2007, **18**(5): 47-51.
Chen R Y, Ye X C, Zhang S T, *et al.* Change of the shallow groundwater quality by human activities influence in lower reaches of Panlongjiang River [J]. *Journal of Water Resources and Water Engineering*, 2007, **18**(5): 47-51.
- [35] 邹胜章, 张金炳, 李洁, 等. 北京西南城近郊浅层地下水盐污染特征及机理分析 [J]. *水文地质工程地质*, 2002, **29**(1): 5-9.
Zou S Z, Zhang J B, Li J, *et al.* Analysis of shallow groundwater salt pollution feature and mechanism in the southwest suburb of Beijing City [J]. *Hydrogeology and Engineering Geology*, 2002, **29**(1): 5-9.
- [36] 吕晓立, 邵景力, 刘景涛, 等. 兰州市区地下水矿化度分布特征及成因分析 [J]. *干旱区资源与环境*, 2013, **27**(7): 23-27.
Lv X L, Shao J L, Liu J T, *et al.* Distribution characteristics and origin of total dissolved solids in groundwater under Lanzhou City [J]. *Journal of Arid Land Resources and Environment*, 2013, **27**(7): 23-27.
- [37] 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.
- [38] 胡明志, 熊际翎, 刘丽莉, 等. 贵阳地区酸雨化学组份的模糊统计分析 [J]. *贵州师范大学学报(自然科学版)*, 1996, **14**(1): 81-85.
Hu M Z, Xiong J L, Liu L L, *et al.* A analysis of chemical composition of acid rain in Guiyang area [J]. *Journal of Guizhou Normal University (Natural Sciences)*, 1996, **14**(1): 81-85.
- [39] Brenot A, Baran N, Petelet-Giraud E, *et al.* Interaction between different water bodies in a small catchment in the Paris basin (Bréville, France): tracing of multiple Sr sources through Sr isotopes coupled with Mg/Sr and Ca/Sr ratios [J]. *Applied Geochemistry*, 2008, **23**(1): 58-75.
- [40] Choi B Y, Yun S T, Yu S Y, *et al.* Hydrochemistry of urban groundwater in Seoul, South Korea: effects of land-use and pollutant recharge [J]. *Environmental Geology*, 2005, **48**(8): 979-990.
- [41] 任坤, 师阳, 李晓春, 等. 典型岩溶槽谷区地下水化学特征及地球化学敏感性分析 [J]. *中国岩溶*, 2014, **33**(1): 15-21.
Ren K, Shi Y, Li X C, *et al.* Study of the chemical features and geochemical susceptibility of the groundwater system in a typical karst trough valley [J]. *Carsologica Sinica*, 2014, **33**(1): 15-21.
- [42] 李瑞, 肖琼, 刘文, 等. 运用硫同位素、氮氧同位素示踪里湖地下河硫酸盐、硝酸盐来源 [J]. *环境科学*, 2015, **36**(8): 2877-2886.
Li R, Xiao Q, Liu W, *et al.* Using $\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$ and $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$, $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ to trace the sources of sulfur and nitrate in Lihu Lake

- underground water, Guangxi, China[J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(8): 2877-2886.
- [43] 徐慧珍, 段秀铭, 高赞东, 等. 济南泉域排泄区岩溶地下水水化学特征[J]. *水文地质工程地质*, 2007, **34**(3): 15-19.
Xu H Z, Duan M X, Gao Z D, *et al.* Hydrochemical study of karst groundwater in the Jinan spring catchment [J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2007, **34**(3): 15-19.
- [44] 李洁, 罗朝晖, 顾栩, 等. 贵阳地区城镇化对浅层地下水的的影响分析[J]. *安全与环境工程*, 2017, **24**(4): 1-9.
Li J, Luo Z H, Gu X, *et al.* Effect of urbanization on shallow groundwater in Guiyang Area [J]. *Safety and Environmental Engineering*, 2017, **24**(4): 1-9.
- [45] 郎赞超, 刘丛强, 赵志琦, 等. 贵阳市地表水地下水化学组成: 喀斯特水文系统水-岩反应及污染特征[J]. *水科学进展*, 2005, **16**(6): 826-832.
Lang Y C, Liu C Q, Zhao Z Q, *et al.* Chemical compositions of surface and ground waters of Guiyang city: discussion of water-rock interaction and contamination in karstic hydrological system [J]. *Advances in Water Science*, 2005, **16**(6): 826-832.
- [46] 杨水秀, 詹苏. 贵阳市降水中 K、Na、Ca、Mg 金属元素分布状况初探[J]. *仪器仪表与分析监测*, 2006, (1): 39-40.
Yang S X, Zhan S. The initial investigate of metal elements distribution about K、Na、Ca、Mg in the rain Fall in Guiyang [J]. *Instrumentation Analysis Monitoring*, 2006, (1): 39-40.
- [47] 韩贵琳. 喀斯特环境质量变化的自然与人文过程特征——贵州喀斯特河流的地球化学研究[D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2002.
Han G L. Characterization of natural and anthropogenic processes responsible for karst environmental quality changes——geochemical study of karst rivers in Guizhou Province [D]. Guiyang: Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2002.
- [48] 李思亮, 刘丛强, 肖化云, 等. $\delta^{15}\text{N}$ 在贵阳地下水氮污染源和转化过程中的辨识应用[J]. *地球化学*, 2005, **34**(3): 257-262.
Li S L, Liu C Q, Xiao H Y, *et al.* Using $\delta^{15}\text{N}$ to assess groundwater nitrogen pollution in Guiyang [J]. *Geochimica*, 2005, **34**(3): 257-262.
- [49] 张海月, 杨平恒, 王建力, 等. 城市化对岩溶水系统化学组分演化的影响——以重庆市南山老龙洞地下河为例[J]. *中国岩溶*, 2017, **36**(4): 541-549.
Zhang H Y, Yang P H, Wang J L, *et al.* Effect of urbanization on the hydrogeochemical evolution of karst groundwater system: a case of the Laolongdong watershed, Chongqing, China [J]. *Carsologica Sinica*, 2017, **36**(4): 541-549.
- [50] Edmunds W M, Shand P, Hart P, *et al.* The natural (baseline) quality of groundwater; a UK pilot study[J]. *Science of the Total Environment*, 2003, **310**(1-3): 25-35.
- [51] Valdes D, Dupont J P, Laignel B, *et al.* A spatial analysis of structural controls on Karst groundwater geochemistry at a regional scale[J]. *Journal of Hydrology*, 2007, **340**(3-4): 244-255.
- [52] 蒋勇军, 吴月霞, Groves C, 等. 利用因子分析确定岩溶地下河系统水质的影响因素[J]. *水文地质工程地质*, 2009, **36**(4): 1-7.
Jiang Y J, Wu Y X, Groves C, *et al.* Identification of influencing factors of groundwater quality variation using factor analysis[J]. *Hydrogeology and Engineering Geology*, 2009, **36**(4): 1-7.
- [53] 崔健, 都基众, 李霄, 等. 齐齐哈尔市土地利用变化及其对地下水水质的影响[J]. *地球与环境*, 2015, **43**(3): 308-315.
Cui J, Dun J Z, Li X, *et al.* Effects of Land use change on groundwater quality in Qiqihar City[J]. *Earth and Environment*, 2015, **43**(3): 308-315.

CONTENTS

Vertical Distribution and Transport of PM _{2.5} During Heavy Pollution Events in the Jing-Jin-Ji Region	XIAO Zhi-mei, XU Hong, LI Peng, <i>et al.</i> (4303)
Source Apportionment of Air Pollutants for a Typical Pollution Event in Zhaoqing	CHANG Shu-cheng, LIAO Cheng-hao, ZENG Wu-tao, <i>et al.</i> (4310)
Diurnal Variations and Source Analysis of Water-soluble Compounds in PM _{2.5} During the Winter in Liaocheng City	YI Ya-nan, HOU Zhan-fang, MENG Jing-jing, <i>et al.</i> (4319)
Emission Characteristics of Exhaust PM and Its Carbonaceous Components from China III to China IV Diesel Vehicles in Shenyang	ZHAO Xue-yan, WANG Jing, ZHU Sheng-nan, <i>et al.</i> (4330)
Characteristics of Heavy Metal Pollutants of PM _{2.5} from Open Burning of Municipal Solid Waste (MSW) and the Associated Exposure Health Risks	CHENG Ke, JI Wan-wan, HAO Wei-wei, <i>et al.</i> (4337)
Size Distribution Characteristics and Inhalation Exposure of Particle-Bound PAHs in an Industrial City	WANG Juan, GUO Guan-lin, QIN Ning, <i>et al.</i> (4345)
High-frequency Evolution of Urban Atmospheric Ammonia and Ammonium and Its Gas-to-Particle Conversion Mechanism in Nanjing City	SHAO Sheng-cheng, CHANG Yun-hua, CAO Fang, <i>et al.</i> (4355)
Optical Absorption Properties of Brown Carbon Aerosols in Guangzhou	LI Zhu-jie, TAN Hao-bo, ZHENG Jun (4364)
Characteristics and Source Apportionment of Ambient VOCs in Spring in Zhengzhou	ZHANG Yi-xiang, YIN Sha-sha, YUAN Ming-hao, <i>et al.</i> (4372)
Raw Materials and End Treatment-based Emission Factors for Volatile Organic Compounds (VOCs) from Typical Solvent Use Sources	LIANG Xiao-ming, CHEN Lai-guo, SUN Xi-bo, <i>et al.</i> (4382)
Source Profiles of Volatile Organic Compounds (VOCs) from Typical Solvent-based Industries in Beijing	FANG Li, LIU Wen-wen, CHEN Dan-ni, <i>et al.</i> (4395)
Emission Characteristics of IVOCs from the Combustion of Residential Solid Fuels and the Impact of Burning Temperature	LU Ya-jing, FENG Yan-li, QIAN Zhe, <i>et al.</i> (4404)
Evaluation of MACC Reanalysis Ozone Data over China Using Ground-based and AIRS Satellite Observations	WANG Run-fang, MA Xiao-dan, ZHAO Tian-liang, <i>et al.</i> (4412)
Hydrolysis of COS over MgAl Mixed Oxides Derived from Hydrotalcites	WEI Zheng, ZHANG Xin, ZHANG Feng-lian, <i>et al.</i> (4423)
Chemical Characteristics and Ionic Sources of Precipitation in the Source Region of the Yangtze River	WANG Shao-yong, HE Xiao-bo, WU Jing-kui, <i>et al.</i> (4431)
Effects of Continuous Extreme Rainfall on Water Quality of the Dongjiang River Basin	CHE Rui, LIN Shu, FAN Zhong-ya, <i>et al.</i> (4440)
Correlation Analysis of Water Quality Between Lake Inflow and Outflow: A Case Study of Poyang Lake	HUANG Dong-ling, NI Zhao-kui, ZHAO Shuang, <i>et al.</i> (4450)
Spatio-temporal Distribution Characteristics of the Water Quality in the Jinze Reservoir and Its Inflow	LIU Ming-kun, TONG Jun, HU Bo, <i>et al.</i> (4461)
Temporal and Spatial Variations in the Conductivity in Different Media in Taihu Lake, China	WANG Rui, DAI Dan, ZHANG Chi, <i>et al.</i> (4469)
Uncertainty and Sensitivity Analysis of Phosphorus Model Parameters in Large Shallow Lakes	SHI Yuan-yuan, LI Yi-ping, CHENG Yue, <i>et al.</i> (4478)
Spatio-temporal Variations in Aquatic Vegetation Cover and the Potential Influencing Factors in Lake Hongze Based on MODIS Images	LI Na, SHI Kun, ZHANG Yun-lin, <i>et al.</i> (4487)
Distribution and Pollution Assessment of Nutrients in the Surface Sediments of a Macrophyte-Dominated Zone in Lake Taihu	ZHANG Jie, WANG Yuan-sheng, GUO Xi-ya, <i>et al.</i> (4497)
Composition and Distribution of Biodegradable Compounds in the Macrophyte Dominated Zone of Lake Taihu	QI Chuang, FANG Jia-qi, ZHANG Li-min, <i>et al.</i> (4505)
Temporal and Spatial Variation of Zooplankton Community Structure and Its Relationship with Environmental Factors in Dianshan Lake, Shanghai	DU Cai-li, YANG Li, ZHAO Yi, <i>et al.</i> (4513)
Geochemical Characteristics and Ecological Significance of Carbon Isotopes in Groundwater Under the Influence of Different Land Use Types in Karst Areas	REN Kun, PAN Xiao-dong, ZENG Jie, <i>et al.</i> (4523)
Temporal Response of Subterranean Karst Stream Hydrochemistry to Urbanization	YANG Ying-zeng, HE Shou-yang, WU Pan, <i>et al.</i> (4532)
Hydrochemical Characteristics of Karst Groundwater in the Mountains of Northern Bazhong City, China	TANG Jin-ping, ZHANG Qiang, HU Yang, <i>et al.</i> (4543)
Removal of Fe(II), Mn(II), and NH ₄ ⁺ -N by Using δ-MnO ₂ Coated Zeolite	MA Wen-jie, CHEN Tian-hu, CHEN Dong, <i>et al.</i> (4553)
Strengthening Effect of Different Cattail Pretreatment Methods on the Denitrification of Horizontal Subsurface Flow in a Constructed Wetland	XIONG Jia-qing, LU Xue-bin, ZHENG Yu-cong, <i>et al.</i> (4562)
Short-cut Nitrification Start-up and Optimization of Operating Conditions Under Different Control Strategies	LIU An-di, ZHAO Kai-liang, LIU Hong, <i>et al.</i> (4569)
Start-up of a Three-stage PNA Granular Sludge Reactor for Treating Wastewater with High Concentrations of Ammonia	Ji Xiao-qing, Qi Ze-kun, QIAN Fei-yue, <i>et al.</i> (4578)
Removal of Hydrogen Sulfide Produced in a Municipal WWTP Using a Biotrickling Filter with Polypropylene Rings as the Packing Material and Microbial Community Analysis	SUN Shi-hao, JIA Ti-pei, CHEN Kai-qi, <i>et al.</i> (4585)
Characteristics and Influencing Factors of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Soils from Typical Industrial Areas of Chengdu	RAN Zong-xin, CHEN Jin-yu, WANG Ya-ting, <i>et al.</i> (4594)
Absorption Characterization and the Identification of Factors Influencing Five Organophosphate Esters in Water-Soil System	HE Ming-jing, YANG Zhi-hao, WEI Shi-qiang (4604)
Adsorption and Interaction of Cu ²⁺ and Pb ²⁺ on BS-12 Amphoteric Modified Bentonites	BU Shuai-bin, MENG Zhao-fu, Sambath Yek, <i>et al.</i> (4611)
Concentration Characteristics, Source Analysis, and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in a Peak-cluster Depression Area, Southeast of Yunnan Province	HONG Tao, KONG Xiang-sheng, YUE Xiang-fei (4620)
Cd Accumulation and Risk Assessment for Arable Soils in the Karst Region of Northern Luodian, Guizhou	TANG Qi-lin, LIU Xiu-ming, LIU Fang, <i>et al.</i> (4628)
Safe Utilization of Paddy Soils Lightly Polluted with Cadmium in Western Chongqing	LI Na, HE Hong-zhou, FENG Ai-xuan, <i>et al.</i> (4637)
Accumulation of Cd in Different Crops and Screening of Low-Cd Accumulation Cultivars	CHEN Xiao-hua, SHEN Gen-xiang, BAI Yu-jie, <i>et al.</i> (4647)
Absorption and Transportation of Selenium Nanoparticles in Wheat and Rice	WANG Ya-qi, ZHU Li-na, LI Kui, <i>et al.</i> (4654)
Effects of Microplastics on the Growth, Physiology, and Biochemical Characteristics of Wheat (<i>Triticum aestivum</i>)	LIAO Yuan-chen, Nazgul-Jahitbek, LI Mei, <i>et al.</i> (4661)
Regulation and Mechanism of a Dregs Biochar Matrix Combined with Maifanite on a Soil-Ryegrass System	XIAO Liang-liang, DING Yuan (4668)
Microbial Community Structure and the Distribution of Antibiotic Resistance Genes in Soil Contaminated by Sulfamethoxazole	ZHANG Hai-feng, SHI Ming-ming, SUN Yan-mei, <i>et al.</i> (4678)
Dynamics of Antibiotic Resistance Genes During the Municipal Solid Waste Leachate Treatment	HUANG Fu-yi, ZHOU Shu-yi-dan, YAN Yi-jun, <i>et al.</i> (4685)
Effects of Manure Application Rates on the Soil Carbon Fractions and Aggregate Stability	SHAO Hui-yun, LI Zi-yue, LIU Dan, <i>et al.</i> (4691)
Effects of Irrigation and Biochar Application on the Respiratory Temperature Sensitivity of Paddy Soil	ZHOU Peng, QI Le, NIU Hai-dong, <i>et al.</i> (4700)
Response of Soil CO ₂ Emissions to Straw-returning in Citrus/Mushroom Intercropping Systems	YOU Jing, NI Jiu-pai, HUANG Rong, <i>et al.</i> (4708)
Effects of Warming and Straw Application on Soil Microbial Biomass Carbon and Nitrogen and Bacterial Community Structure	ZHANG Ting-ting, CHEN Shu-tao, WANG Jun, <i>et al.</i> (4718)
Simulated Ozone Damage on Gross Primary Productivity (GPP) in a Winter Wheat Field	XU Jing-xin, ZHENG You-fei, WANG Sheng, <i>et al.</i> (4725)
Spatial and Temporal Variations in Fertilizer Use Across Prefecture-level Cities in China from 2000 to 2015	PAN Xiao-dong, LI Pin, FENG Zhao-zhong, <i>et al.</i> (4733)