

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

经济快速发展区场地污染特征、源-汇关系与管控对策专辑

我国经济快速发展区工业VOCs排放特征及管控对策

孟博文, 李永波, 孟晶, 李倩倩, 史斌, 周喜斌, 李金灵, 苏贵金

VOCs



制药



喷涂



橡胶

京津冀 •

• 长三角

珠三角 •

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年3月

第42卷 第3期
Vol.42 No.3

目次

经济快速发展区场地污染特征、源-汇关系与管控对策专辑

我国经济快速发展区工业 VOCs 排放特征及管控对策	孟博文, 李永波, 孟晶, 李倩倩, 史斌, 周喜斌, 李金灵, 苏贵金 (1023)
长江经济带湖北省人为源 VOCs 排放清单及变化特征	代伶文, 孟晶, 李倩倩, 史斌, 苏贵金, 黄利宏 (1039)
经济快速发展区六氯丁二烯的来源与分布特征	陶誉铭, 孟晶, 李倩倩, 史斌, 苏贵金, 郭立新 (1053)
近 20 年中国表层土壤中多环芳烃时空分布特征及源解析	马妍, 程芦, 阮子渊, 史鹏飞, 路超君, 运晓彤, 李璐嫣, 徐雁秋, 史怡 (1065)
电子废物拆解区微塑料与周围土壤环境之间的关系	柴炳文, 尹华, 魏强, 卢桂宁, 党志 (1073)
焦化场地内外土壤重金属空间分布及驱动因子差异分析	顾高铨, 万小铭, 曾伟斌, 雷梅 (1081)
典型石化工业城市土壤重金属源解析及空间分布模拟	孙雪菲, 张丽霞, 董玉龙, 朱林宇, 王政, 吕建树 (1093)
多功能区工业园土壤和地表灰尘重金属污染及生态风险差异分析	曾伟斌, 顾高铨, 万小铭, 雷梅 (1105)
龙岩市某铁锰矿区土壤重金属地球化学空间分布特征与来源分析	王蕊, 陈楠, 张二喜, 李小赛 (1114)
基于全周期场地概念模型的场地环境精准调查应用案例	李培中, 吴乃瑾, 王海见, 张骥, 荣立明, 李翔, 魏文侠, 宋云 (1123)
造纸厂土壤中短链和中链氯化石蜡的污染特征和风险评估	张佩萱, 高丽荣, 宋世杰, 乔林, 徐驰, 黄帝, 王爽, 蒋思静, 郝明辉 (1131)
典型再生铜冶炼厂周边土壤中 PCDD/Fs、PCBs 和 PCNs 的污染特征及健康风险评估	胡吉成, 郭静, 许晨阳, 金军 (1141)
柠檬酸与磷共存对土壤吸附铅的影响	宋子腾, 左继超, 胡红青 (1152)
两种能源草田间条件下对镉和锌的吸收累积	郑瑞伦, 石东, 刘文菊, 孙国新, 侯新村, 胡艳霞, 朱毅, 武菊英 (1158)
钒钛磁铁矿尾矿库复垦土地及周边土壤-玉米重金属迁移富集特征	孙厚云, 卫晓峰, 孙晓明, 贾凤超, 李多杰, 李健 (1166)
盐胁迫下八宝景天不同生态型对土壤中 Cd 积累特征	郭俊梅, 杨俊兴, 杨军, 万小铭, 孟晓飞, 陈同斌, 何孟轲, 周小勇, 徐铁兵 (1177)
水分条件对生物炭钝化水稻土铅镉复合污染的影响	汤家庆, 张绪, 黄国勇, 胡红青 (1185)
壳聚糖改性生物炭对水稻土甲基汞生成及其稻米积累的影响	杨雪玲, 王明星, 徐国敏, 王定勇 (1191)
铬污染对土壤细菌群落结构及其构建机制的影响	于皓, 安益君, 金德才, 靳拓, 王兴润 (1197)
研究报告	
COVID-19 疫情期间京津冀大气污染物变化及影响因素分析	赵雪, 沈楠驰, 李令军, 武高峰, 陶静, 赵文吉 (1205)
2020 年初疫情管控对山东省空气质量影响的模拟	刘厚凤, 徐薇, 魏敏, 隋潇, 许鹏举, 李明燕, 张美根 (1215)
南京北郊 PM _{2.5} 中有机组分的吸光性质及来源	尚玥, 余欢, 茅宇豪, 王成, 谢鸣捷 (1228)
西安市大气棕碳污染特性及发色团种类	陈前, 陈庆彩 (1236)
淄博市道路尘细粒子携带金属元素的来源与健康风险评价	郭清源, 白雯宇, 赵雪艳, 郭丽瑶, 王敬华, 耿春梅, 王晓丽, 王静, 杨文, 白志鹏 (1245)
北京市控制 PM _{2.5} 污染的健康效益评估	杜沛, 王建州 (1255)
西宁市大气污染来源和输送季节特征	刘娜, 余晔, 马学谦 (1268)
青岛近海不同污染过程下大气颗粒态氮磷浓度分布特征	袁刚, 祁建华, 丁雪 (1280)
基于走航监测的长三角工业园区周边大气挥发性有机物污染特征	王红丽, 高雅琴, 景盛翱, 楼晟荣, 胡馨遥, 安静宇, 吴宇航, 高伟, 朱亮, 黄成 (1298)
山地型城市冬季大气重污染过程特征及成因分析	刘伟诚, 牛月圆, 吴婧, 闫雨龙, 胡冬梅, 邱雄辉, 彭林 (1306)
兰-白城市群主要大气污染物网格化排放清单及来源贡献	王文鹏, 王占祥, 李继祥, 高宏, 黄韬, 毛蒲萱, 马建民 (1315)
2012~2019 年北京市储油库 VOCs 去除及排放水平变化监测分析	华岚英, 崔彤, 李金香, 邹本东, 杨妍妍, 程刚 (1328)
生活垃圾无害化处理大气污染物排放清单	马占云, 姜昱聪, 任佳雪, 张阳, 冯鹏, 高庆先, 孟丹 (1333)
长江口邻近海域表层沉积物中的细菌霍多醇及对低氧区的响应判别	尹美玲, 段丽琴, 宋金明, 张乃星 (1343)
鄱阳湖流域水体和水产品中苯酚的暴露特征及人体健康风险评估	徐倩云, 艾舜豪, 高祥云, 王晓南, 刘征涛, 赵师晴, 葛刚, 李霖 (1354)
衡水湖湿地水环境质量时空变化特征及污染源分析	刘魏魏, 郭子良, 王大安, 张曼胤, 张余广 (1361)
丹江口水库及其入库支流水体中微塑料组成与分布特征	潘雄, 林莉, 张胜, 翟文亮, 陶晶祥, 李丹文 (1372)
金盆水库暴雨径流时空演变过程及水质评价	黄诚, 黄廷林, 李扬, 李楠, 齐允之, 司凡, 华逢耀, 赵凌云 (1380)
汛期暴雨径流对饮用水水库溶解性有机质 (DOM) 光谱特征的影响	李程遥, 黄廷林, 温成成, 梁伟光, 林子深, 杨尚业, 李凯, 蔡晓春 (1391)
苏州古城区河道碳氮磷类污染物的分布特征	白冬锐, 张涛, 陈坦, 王洪涛, 金曦, 郑凯旋, 李忠磊, 杨婷, 金军 (1403)
娘子关泉群水化学特征及成因	唐春雷, 赵春红, 申豪勇, 梁永平, 王志恒 (1416)
过氧化钙重塑底泥对水中磷酸盐的吸附作用	徐楚天, 李大鹏, 王子良, 吴宇涵, 许鑫澎, 黄勇 (1424)
亚热带丘陵区绿狐尾藻人工湿地处理养猪废水氮磷去向	王丽莎, 李希, 李裕元, 张满谔, 吴金水 (1433)
紫外/亚硫酸盐高级还原工艺加速降解水中难降解含碘造影剂	刘子奇, 仇付国, 赖曼婷, 李津, 董慧岭, 强志民 (1443)
太阳能热活化过硫酸盐降解染料罗丹明 B 的效能	马萌, 许路, 金鑫, 金鹏康 (1451)
一步法 La@MgFe ₂ O ₄ 的制备及其吸附水中磷的性能	白润英, 宋博文, 张戎, 郝俊峰, 刘建明, 刘宇红 (1461)
工程规模长填龄渗滤液膜生物-纳滤组合设施各单元污染物去除效能	邵立明, 邓樱桃, 仇俊杰, 吕凡, 章骅, 何品品 (1469)
ANAMMOX 培养物中硫酸盐型氨氧化生物转化机制	毕贞, 董石语, 黄勇 (1477)
不同季节城市污水处理厂微生物群落特性	贺赞, 李魁晓, 王佳伟, 王慰, 樊鹏超, 陈行行, 王军静 (1488)
麻黄碱在斑马鱼体内的器官特异性蓄积及毒代动力学	殷行行, 郭昌胜, 邓洋慧, 邱紫雯, 张艳, 滕彦国, 徐建 (1496)
内蒙古白云鄂博矿区土壤稀土元素污染特征及评价	王哲, 赵莹晨, 骆逸飞, 郑春丽, 卞园, 张光宇 (1503)
广西典型岩溶区农田土壤-作物系统 Cd 迁移富集影响因素	马宏宏, 彭敏, 郭飞, 刘飞, 唐世琪, 杨峰, 张富贵, 周亚龙, 杨柯, 李括, 刘秀金 (1514)
超顺磁性纳米材料对镉污染稻田土壤微生物和酶的影响	方丹丹, 张立志, 王强 (1523)
水分管理与施硅对水稻根表铁膜及砷镉吸收的影响	陈佳, 赵秀兰 (1535)
四环素类抗生素对土壤-生菜系统的生物效应及其迁移降解特性	王卫中, 迟苏琳, 徐卫兰 (1545)
地膜覆盖对菜地垄沟 CH ₄ 和 N ₂ O 排放的影响	熊维霞, 江长胜, 赵仲婧, 曾唯, 胡曼利, 涂婷婷, 陈俊江, 郝庆菊 (1559)
对比研究生物炭和秸秆对麦玉米轮作系统 N ₂ O 排放的影响	唐占明, 刘杏认, 张晴雯, 李贵春 (1569)
流域生态空间管控下生境监测方法概述	阴琨, 刘海江, 王光, 金小伟 (1581)
《环境科学》征订启事 (1151) 《环境科学》征稿简则 (1342) 信息 (1402, 1415, 1580)	

娘子关泉群水化学特征及成因

唐春雷^{1,2,3}, 赵春红^{1,3*}, 申豪勇^{1,3}, 梁永平^{1,3}, 王志恒^{1,3}

(1. 中国地质科学院岩溶地质研究所, 自然资源部/广西壮族自治区岩溶动力学重点实验室, 桂林 541004; 2. 太原理工大学水利科学与工程学院, 太原 030024; 3. 联合国教科文组织国际岩溶研究中心, 桂林 541004)

摘要: 娘子关泉群流量 $7.19 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, 提水量约 $1.7 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, 其是阳泉市区和平定县城主要供水水源。查明其泉群水化学特征及成因, 对合理利用水资源与污染防治具有重要意义。以娘子关泉域岩溶大泉为研究对象, 通过样品采集和水化学同位素, 以地球科学系统理论为指导综合运用地质构造、水化学监测和同位素方法分析娘子关泉群水化学特征及成因。娘子关泉群其 pH 值 $7.2 \sim 7.5$ 。钙离子 $112.1 \sim 135.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。硫酸根离子 $185.6 \sim 271.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。水化学类型为 $\text{HCO}_3 \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{Ca} \cdot \text{Mg}$ 。泉群水化学特征总体表现为高 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} , 低 Na^+ 、 K^+ 和 Cl^- 。城西泉的补给路径较短, 其次是五龙泉。其余 5 组泉补给路径较远。娘子关泉群水化学特征表现为: 煤矿酸性排水的污染有加剧趋势, 生活污水的污染有减缓趋势。环境同位素示踪显示城西泉的 SO_4^{2-} 主要来源于大气降水和石膏溶解。五龙泉的 SO_4^{2-} 值增加, 其变化主要受煤矿酸性水污染量的影响。

关键词: 水化学特征; 泉水流量; 水质评价; Piper 图; 同位素; 成因

中图分类号: X143 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)03-1416-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.202007047

Chemical Characteristics and Causes of Groups Water in Niangziguan Spring

TANG Chun-lei^{1,2,3}, ZHAO Chun-hong^{1,3*}, SHEN Hao-yong^{1,3}, LIANG Yong-ping^{1,3}, WANG Zhi-heng^{1,3}

(1. Key Laboratory of Karst Dynamics, Guangxi Zhuang Autonomous Region, Ministry of Land and Resources, Institute of Karst Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Guilin 541004, China; 2. College of Water Conservancy Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 3. International Research Center on Karst under the Auspices of United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization, Guilin 541004, China)

Abstract: Discharge in Niangziguan Spring is $7.19 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, which is the main water supply source for Yangquan City and Pingding County. Every year, Yangquan municipal government take water from the mouth of Niangziguan Spring to supply drinking water to urban residents at a rate of approximately $1.7 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. It is of great significance to determine the characteristics and causes of variations in spring water flow conditions for the appropriate utilization of water resources and pollution prevention. Here, sample collection and hydrochemical isotope analyses were undertaken for the Niangziguan Spring area to chemically characterize the water environment and genesis. The pH of the karst spring is $7.2 \sim 7.5$ with an average of 7.36; the calcium content of the water is $112.1 \sim 135.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ with a mean value of $131.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; the concentration of magnesium ions is $34.8 \sim 42.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ with an average of $40.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; the concentration of $\text{K}^+ + \text{Na}^+$ ions is $41.6 \sim 46.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ with an average of $45.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; and the sulfate ion concentration is $185.6 \sim 271.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ with a mean value of $255.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. The hydrochemical type of the aquifer is classified as $\text{HCO}_3 \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{Ca} \cdot \text{Mg}$. The spring water is characterized by high Ca^{2+} , Mg^{2+} , and SO_4^{2-} concentrations, and low Na^+ , K^+ , and Cl^- concentrations. The supply path of Chengxi Spring is shortest followed by Wulong Spring. The supply paths of the remaining five spring are much longer. The Niangziguan Spring water environment is characterized by increasing pollution from coal mine acid drainage alongside decreasing inputs from domestic sewage. Environmental isotope tracing shows that sulfate in Chengxi Spring mainly derives from precipitation and gypsum dissolution, and the concentrations of sulfate in Wulong Spring are increasing. These changes are mainly driven by the amount of coal mine acid water pollution in the area.

Key words: Hydrochemical characteristics; spring flow; water quality evaluation; Piper diagram; stable isotope; cause

地下水水环境演化是水-岩作用研究的热点之一^[1,2]。地下水系统中蕴含着环境变化的重要信息, 是连接大气圈、生物圈和岩石圈的重要媒介。地下水水环境是研究地下水及其赋存空间环境在内外动力地质作用和人为活动作用影响下所形成的状态及其变化。地下水环境演化过程中, 地下水具有环境、气候信息的存储功能。地下水既受环境的影响, 又反过来影响环境^[3]。岩溶水文地球化学是研究岩溶地下水状态及其变化的重要手段, 以地球科学系统理论为指导, 它既要研究岩溶系统的地球化学背景条件, 也要研究岩溶发育特征、岩溶水量、水质特征及其形

成、演化的机制^[4]。目前, 在岩溶水文地球化学研究方面, 国内外学者常采用的方法有水化学类型法^[5~7]、统计学方法^[8~10]、同位素分析方法^[11~15]。近些年水文地球化学模拟^[16,17]等逐渐应用于水文

收稿日期: 2020-07-05; 修订日期: 2020-08-13

基金项目: 国家自然科学基金项目(41672253); 自然资源部中国地质调查项目(DD20160242, DD20190334); 中国地质科学院基本科研项目(JYYWF20182004, 2017023, 2020010); 娘子关泉水源地保护现状调查及达标建设项目(SXZK-20190602-F03-01)

作者简介: 唐春雷(1984~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为岩溶水文地球化学和岩溶生态环境修复, E-mail: tangchunlei@karst.ac.cn

* 通信作者, E-mail: zhaochunhong@karst.ac.cn

地球化学研究.

20 世纪八九十年代,我国水文地质学者对娘子关泉域的岩溶水系统结构、水资源要素、泉域边界、泉水流量衰减进行了深入地研究^[18,19].近年来,在人类活动和气候变化的双重影响下岩溶水系统的水动力场、水化学场等都发生了很大改变,出现了泉水流量衰减,水质变差等一系列的环境问题,引起有关学者的关注.郝永红等^[20]应用灰色系统理论方法对娘子关泉水流量进行了预测.李义连等^[21]通过水化学模拟阐明了娘子关泉域岩溶水硫酸盐污染的情况.王焰新等^[22]通过对娘子关岩溶水系统地球化学演化研究,得出石膏的溶解成为控制地下水水化学成分形成的主导过程.霍建光等^[23]的研究得出娘子关泉域的地表水和岩溶水中 SO_4^{2-} 来自煤系硫的比重逐年增加,排泄区的岩溶水增长速率最大.梁永平等^[24]通过水文地质钻探及水化学证据研究得出,娘子关泉群不同泉组的补给分别来自中奥陶统上含水岩组和中上寒武统下含水岩组,其中绵河南岸五龙泉、石板磨泉、水帘洞泉和苇泽关泉的补给主要来源于寒武系下含水岩组.未见对娘子关泉群不同来源认识下水化学特征演化的系统性研究.娘子关泉域岩溶水是山西省阳泉市工农业生产和城市水源地,通过研究泉域水文地质条件岩溶发育特征、泉水流量、水质特征和成因,以期为合理开发和保护岩溶地下水提供技术支撑.

1 研究区概况

娘子关域的汇水面积约7 436 km².娘子关泉群是其主要的天然排泄点,其位于山西省阳泉市娘子关镇,由 11 个岩溶泉组成(图 1).分布自桃河、温河和绵河程家至苇泽关段约 7 km 长的河漫滩及阶地上,出露高程 360 ~ 392 m.以程家泉最高,禁区泉最低;各泉组流量较大,以五龙泉最大,1.7 ~ 2.1 m³·s⁻¹,而出露高程较高的程家泉、水帘洞泉历史上

就具有间歇性泉的特点.泉群多年平均流量 9.47 m³·s⁻¹ (1956 ~ 2019 年).1980 年阳泉市建成娘子关提水工程,设计提水规模为 3 m³·s⁻¹,总扬程 423 m.主要提用五龙泉泉水,2019 年提水量 1.1 m³·s⁻¹.1987 年建成平定县娘子关提水工程.从滚泉、苇泽关泉、桥墩泉和河北泉这 4 个集泉站提水,总扬程 700 m,设计取水量为 3 m³·s⁻¹,2019 年提水量 0.6 m³·s⁻¹.



图 1 娘子关泉域排泄区泉群分布示意
Fig. 1 Distribution of springs in discharge area of the Niangziguan Spring area

2 材料与方法

于 2020 年 5 ~ 6 月对娘子关泉域排泄区泉水水质和水量现场调查取样(表 1),其中取岩溶泉水样 8 组.水样测试的常量指标:水温、pH、电导率、Ca²⁺、Mg²⁺、K⁺、Na⁺、Cl⁻、SO₄²⁻、HCO₃⁻、NO₃⁻和 CO₃²⁻等,微量指标:Fe、Mn²⁺、Sr²⁺和 F⁻.阴阳离子电荷平衡之差 < 5%. ²H/¹⁸O 同位素通过高温热转换元素-同位素比值质谱法,精度分别为 ± 0.3 ‰和 ± 0.2 ‰. $\delta^{34}\text{S}$ 同位素采用热电离质谱

表 1 娘子关泉区泉水流量及出露特征

Table 1 Discharge and outcropping characteristics in the Niangziguan Spring area

泉名称	泉口标高/m	地貌部位及出露条件	流量/m ³ ·s ⁻¹
程家泉	392.0	出露于西武庄、程家至白蹄沟口桃河漫滩上,片状出流,翻气泡	<0.01
坡底泉	377.8	温河Ⅰ级接地陡坎下,由冲积砂卵石片状出流,较大泉眼股状涌水翻气泡	0.20
城西泉	378.8	出露于桃河漫滩上,由冲积砂卵石中片状出流,翻气泡	0.61
滚泉	366.4	出露于绵河Ⅰ级阶地陡坎下,由 O ₁ 白云岩溶蚀裂隙及溶洞涌出,翻气泡	0.33
五龙泉	369.4	出露于绵河Ⅰ级阶地后部,由 O ₁ 白云岩溶蚀裂隙及溶洞涌出,翻气泡	1.82
石板磨泉	364.9	出露于绵河漫滩上,由 O ₁ 白云岩溶洞及溶蚀裂隙涌出,翻气泡	0.27
河北泉	380.7	出露于绵河Ⅱ级阶地陡坎中下部,由石灰岩及砂卵石中流出,有气泡	<0.01
桥墩泉	364.2	出露于绵河Ⅱ级阶地陡坎下部,由石灰岩及砂卵石中流出,有气泡	0.37
禁区泉	360 ~ 362	出露于绵河漫滩上,由 O ₁ 白云岩溶溶洞中涌出,翻气泡	0.13
水帘洞泉	386.3	出露于绵河Ⅱ级阶地上,由 O ₁ 白云岩溶洞中股状涌水,翻气泡	<0.01
苇泽关泉	371.8	主要泉眼为谷突泉,由绵河Ⅱ级阶地后缘股状涌水,翻气泡	0.81

(TIMS)方法测定,精度为 $\pm 1\%$ 。阴阳离子电荷平衡之差 $<5\%$ 。

五龙泉水质监测(2005~2019年)水样测试的常量指标:水温、pH、电导率、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^{+} 、 Na^{+} 、 Cl^{-} 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^{-} 、 NO_3^{-} 和 CO_3^{2-} 。绘制Piper图使用GWB12软件;绘制岩溶地下水离子比例及同位素分析使用Origin软件。

3 结果与讨论

3.1 水化学特征

岩溶地下水化学特征不但受到区域内的地层岩性、地质构造和水动力条件等因素的控制,同时还受人类活动直接、间接的影响。而岩溶地下水的水化学特征能很好地保存和反演这些复杂的信息^[25~27]。水

文地球化学是研究复杂的岩溶水系统的有效方法。如表2所示岩溶泉pH值7.2~7.5,均值为7.36。 Ca^{2+} 值为12.1~135.2 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,均值131.4 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。 Mg^{2+} 值34.8~42.3 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,均值40.8 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。 K^{+} 值2.05~2.14 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,均值2.09 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。 Na^{+} 值39.47~44.60 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,均值43.11 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。 SO_4^{2-} 值185.6~271.8 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,均值为255.4 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。水化学类型为 $\text{HCO}_3\cdot\text{SO}_4\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$ 。如图2所示岩溶泉水阳离子高 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} ,低 Na^{+} 和 K^{+} 。阴离子高 SO_4^{2-} ,低 Cl^{-} ,城西泉水化学特征明显与其他泉水不同。

按照地下水质量标准(GB/T 14848-2017)方法评价,综合评价得出城西泉为Ⅲ类水。其他岩溶泉为Ⅳ类水,超标项为总硬度和 SO_4^{2-} 。

表2 岩溶地下水水化学特征

Table 2 Hydrochemical characteristics of the karst groundwater												
编号	pH	Ca^{2+} / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Mg^{2+} / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	K^{+} / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Na^{+} / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Cl^{-} / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	SO_4^{2-} / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	HCO_3^{-} / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	δD / ‰	$\delta^{18}\text{O}$ / ‰	$\delta^{34}\text{S}$ / ‰	水化学类型
坡底泉	7.4	135.2	41.84	2.07	42.86	55.73	271.8	263.9	-71.6	-9.51	15.54	$\text{HCO}_3\cdot\text{SO}_4\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$
城西泉	7.4	112.1	34.78	2.14	39.47	47.96	185.6	260	-67.1	-9.09	9.19	$\text{HCO}_3\cdot\text{SO}_4\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$
五龙泉	7.4	131.4	39.69	2.1	42.09	55.67	251.7	263.9	-69.3	-9.4	16.67	$\text{HCO}_3\cdot\text{SO}_4\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$
河北村泉	7.3	134.1	41.22	2.1	43.14	57.65	262	267.8	-69.9	-9.36	17.44	$\text{HCO}_3\cdot\text{SO}_4\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$
苇泽关泉	7.2	134.5	42.2	2.1	44.6	57.81	268.2	265.8	-70.5	-9.57	17.78	$\text{HCO}_3\cdot\text{SO}_4\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$
水帘洞泉	7.3	135	41.97	2.1	44.46	57.92	267.3	265.8	-70.1	-9.53	17.41	$\text{HCO}_3\cdot\text{SO}_4\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$
禁区泉	7.5	134.5	42.28	2.09	44.21	57.96	266.6	263.9	-70.6	-9.46	17.54	$\text{HCO}_3\cdot\text{SO}_4\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$
滚泉	7.4	134.2	42.17	2.05	44.03	58.15	269.9	262	-70.4	-9.64	16.73	$\text{HCO}_3\cdot\text{SO}_4\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$
小河煤矿酸性排水	3.7	516.5	264.5	5.42	64.95	62.28	3 191.7	0	-59.7	-7.74	-1.51	$\text{SO}_4\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$
小沟煤矿酸性排水	2.4	476.85	647.5	0.89	67	0.27	14 565	0	-55.2	-6.42	0.27	$\text{SO}_4\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$

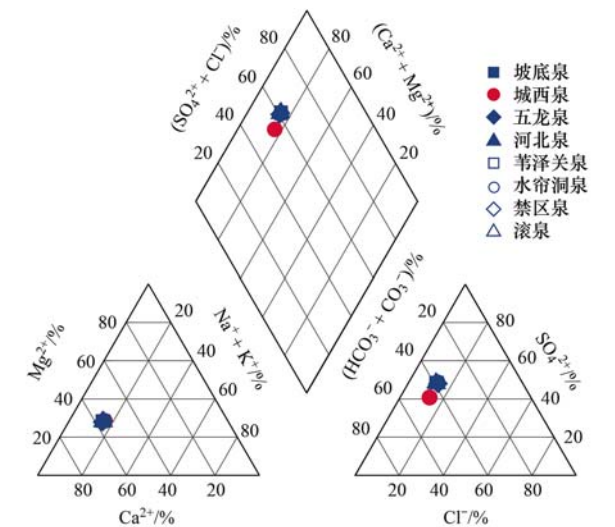


图2 岩溶泉水的Piper图

Fig. 2 Piper diagram of ionic concentrations in the karst spring

3.2 离子比例分析

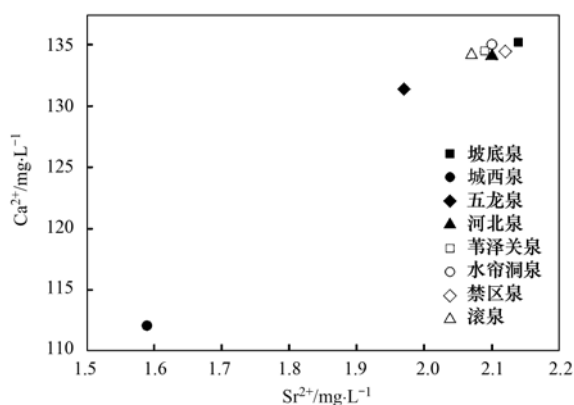
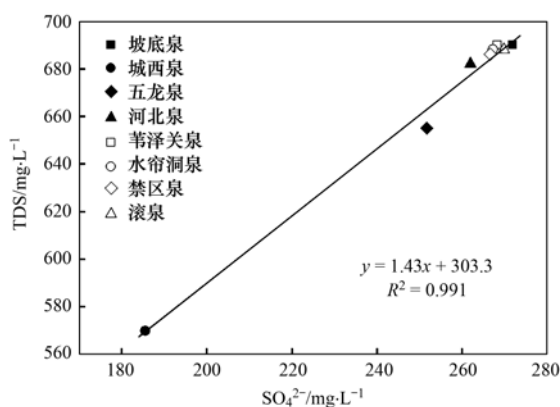
在岩溶水循环过程中, Ca^{2+} 浓度却受制于溶解平衡,相比之下 Sr^{2+} 浓度随着径流途径和水岩交互

作用的时间而增加,因此,不同来源的水的 $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 值不同,径流途径和水岩交互作用的时间越长,其值越大,反之越小^[28,29]。如图3所示城西泉的径流途径较短,其次是五龙泉。坡底泉,河北泉、苇泽关泉、水帘洞泉、禁区泉和滚泉的径流途径和水岩交互作用较长。

TDS是反映水质的综合指标。如图4所示TDS与硫酸根含量存在着极高的线性相关($R^2=0.991$)。区域岩溶地下水中 SO_4^{2-} 主要来源为大气降水、含水层石膏溶解和煤矿酸性水黄铁矿氧化。娘子关泉群的TDS均值为688.6 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。影响岩溶水TDS的变化因素除去径流条件外,主要为煤矿酸性水入渗、串层污染和石膏的溶解。

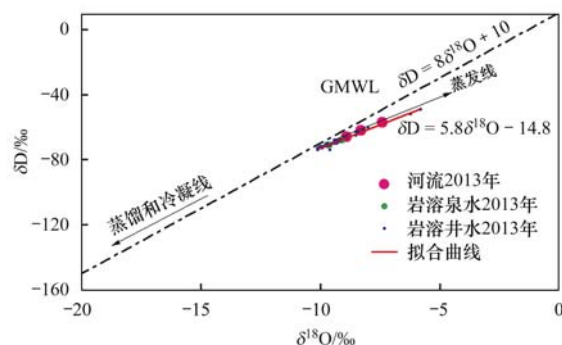
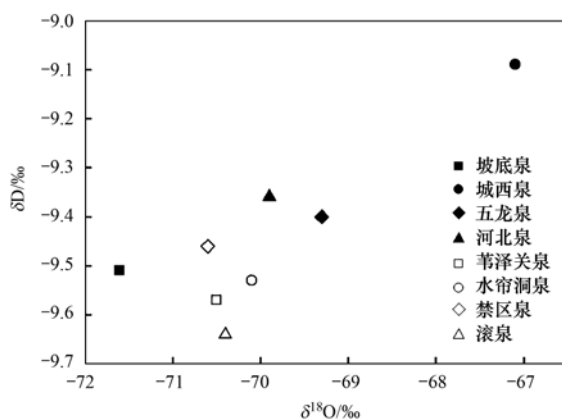
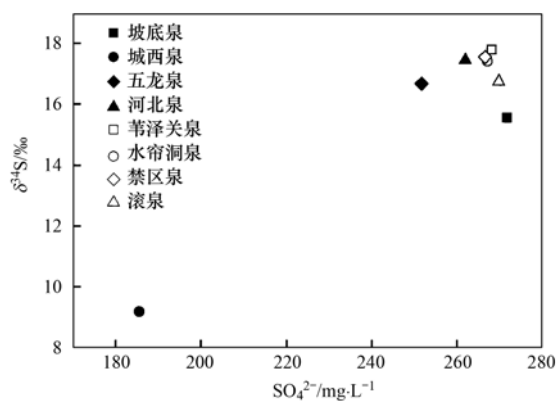
3.3 岩溶泉水补给来源

氢氧同位素是研究岩溶地下水起源的理想示踪剂,可利用稳定氢氧同位素识别研究区岩溶地下水补给来源^[30,31]。研究区2013年岩溶地下水水样 δD 值为 $-74\text{‰}\sim-49.8\text{‰}$,均值为 -68.62‰ 。

图3 岩溶泉水 Sr^{2+} 与 Ca^{2+} 的关系Fig. 3 Relationships between Ca^{2+} vs. Sr^{2+} in the karst spring water图4 岩溶泉水 TDS 与 SO_4^{2-} 的关系Fig. 4 Relationships between TDS vs. SO_4^{2-} in the karst spring water

$\delta^{18}\text{O}$ 值为 -10.1‰ ~ -5.8‰ , 均值为 -9.25‰ 。如图 5 所示, δD - $\delta^{18}\text{O}$ 关系线显示截距与斜率均小于全球大气降水线 ($\delta\text{D} = 8\delta^{18}\text{O} + 10$), 其拟合曲线 $\delta\text{D} = 5.8\delta^{18}\text{O} - 14.8$ 位于蒸发线附近, 该地区为内陆干旱型气候, 大气降水是娘子关泉域岩溶水主要补给来源。地表水氢氧同位素组成与径流区岩溶地下水相近, 说明岩溶地下水同时也接受地表水的渗流补给。如图 6 所示, 泉群的 δD 值与 $\delta^{18}\text{O}$ 值存在差异, 城西泉补给途径较短。其他泉补给途径较远。

$\delta^{34}\text{S}$ - SO_4^{2-} 被用于追踪岩溶地下水中硫酸盐的来源^[32, 33]。有研究表明山西中奥陶统石膏的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 23.8‰ ~ 31.4‰ ^[34, 35], 矿坑水中的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 -13.6‰ ~ 7.98‰ ^[36], 大气降水中的 $\delta^{34}\text{S}$ 值 5.39‰ ~ 8.98‰ ^[37, 38], 新近系黄土中 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 5.5‰ ~ 9.5‰ 。如图 7 所示城西泉的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 9.19‰ , SO_4^{2-} 值为 $185.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。说明其 SO_4^{2-} 补给来源主要为大气降水和石膏溶解。其余泉水 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 15.54‰ ~ 17.78‰ , 均值为 17.02‰ 。 SO_4^{2-} 值为 262.0 ~ $267.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 均值为 $264.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。说明其 SO_4^{2-} 补给来源主要为中奥陶系石膏和矿坑水。

图5 岩溶地下水 δD 与 $\delta^{18}\text{O}$ 关系Fig. 5 Relationships between δD vs. $\delta^{18}\text{O}$ in the karst groundwater图6 岩溶泉水 δD 与 $\delta^{18}\text{O}$ 关系Fig. 6 Relationships between δD vs. $\delta^{18}\text{O}$ in the karst spring图7 岩溶地下水 $\delta^{34}\text{S}$ 与 SO_4^{2-} 关系Fig. 7 Relationships between $\delta^{34}\text{S}$ vs. SO_4^{2-} in the karst groundwater

3.4 娘子关泉域岩溶地下水水化学演化特征

以阳泉市提水工程供水水源五龙泉为例, 通过水化学和同位素系列监测, 研究娘子关泉域岩溶地下水水化学演化特征。

3.4.1 岩溶地下水水化学离子演化特征

如五龙泉历年 (2005 ~ 2019 年) 水化学组分浓度的箱图 8 所示。 Ca^{2+} 值 102 ~ $139 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 均值为 $128.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。 K^{+} 值 0.43 ~ $10.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 均值为 $2.87 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。 Na^{+} 值 35.6 ~ $82.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 均值为 $46.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。 SO_4^{2-} 值 230 ~ $262 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 均值为

250.4 mg·L⁻¹. Cl⁻ 值 41.5 ~ 68.1 mg·L⁻¹. 均值为 57.4 mg·L⁻¹. TDS 值 600 ~ 680 mg·L⁻¹, 均值为 640.1 mg·L⁻¹.

如图 9 所示五龙泉 (2005 ~ 2019 年) Mg²⁺、

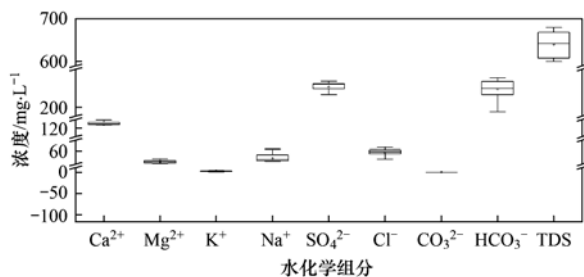


图 8 五龙泉历年水化学组分箱图

Fig. 8 Box and whisker diagram of water chemical component concentrations in Wulong Spring over the years

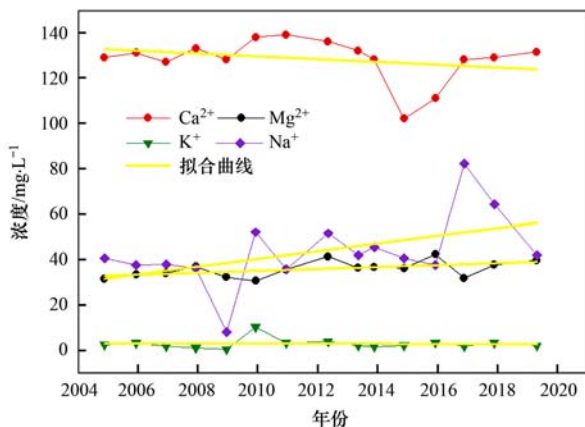


图 9 五龙泉历年水化学组分变化趋势

Fig. 9 Temporal changes in the hydrochemical components of Wulong Spring over the years

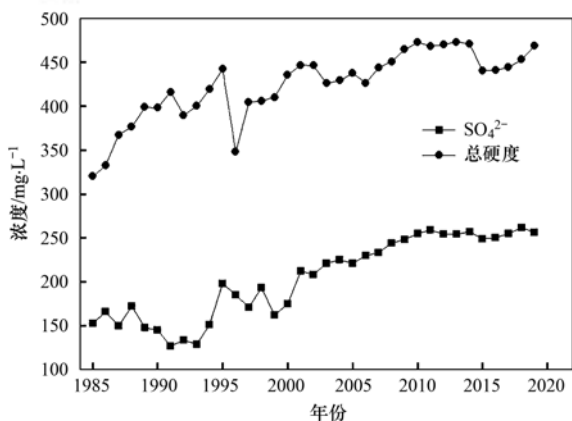


图 10 五龙泉历年总硬度和 SO₄²⁻ 变化趋势

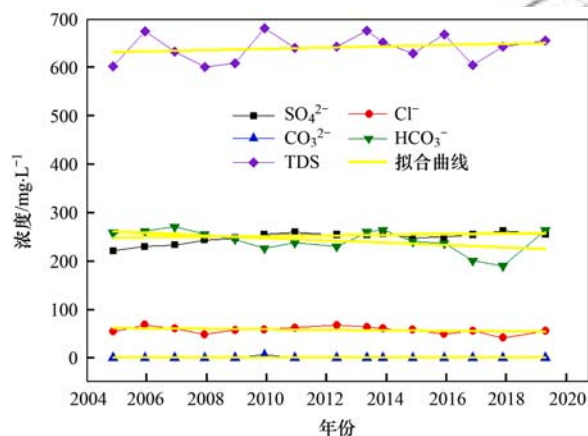
Fig. 10 Variations and SO₄²⁻ total harness in Wulong Spring over the years

3.4.2 岩溶地下水同位素演化特征

环境同位素是示踪水循环的有效方法,可为认识地下水的形成、运移及其化学组分变化机制提供依据^[39,40]. 水-岩相互作用会产生不同程度的同位素分馏,相反同位素分馏特征能为水-岩相互作用研究

Na⁺、SO₄²⁻ 和 TDS 浓度总体为增加趋势,而 Ca²⁺、K⁺、Cl⁻ 和 HCO₃⁻ 的浓度总体为降低趋势. Na⁺ 离子主要来自生活污水与煤矿酸性水, Mg²⁺ 主要来自白云岩溶解. Na⁺ 离子增加主要原因是生活污水与煤矿酸性水污染有加剧趋势. SO₄²⁻ 主要来自石膏和煤矿酸性水入渗污染. Ca²⁺ 主要来自灰岩、白云岩和石膏的溶解. 由于 SO₄²⁻ 的增加, Ca²⁺ 浓度却受制于溶解平衡,产生 CaCO₃ 沉淀, Mg²⁺ 溶解. 使 Ca²⁺ 减少, Mg²⁺ 增加. Cl⁻ 主要来自生活污水,其减少趋势说明生活污水处理能力的加强.

如图 10 所示 1985 ~ 2019 年五龙泉总硬度和 SO₄²⁻ 为增加趋势, 1985 ~ 2010 年增加速度较快, 1996 ~ 2000 年因降水增加呈减低现象. 2011 ~ 2019 年呈波动缓慢地增加趋势.



提供重要的依据.

如图 11 所示,城西泉 2003 年 δ³⁴S 值为 15.4‰, SO₄²⁻ 为 224.0 mg·L⁻¹; 2013 年 δ³⁴S 值为 8.1‰, SO₄²⁻ 为 200.0 mg·L⁻¹; 2014 年 δ³⁴S 值为 8.3‰,

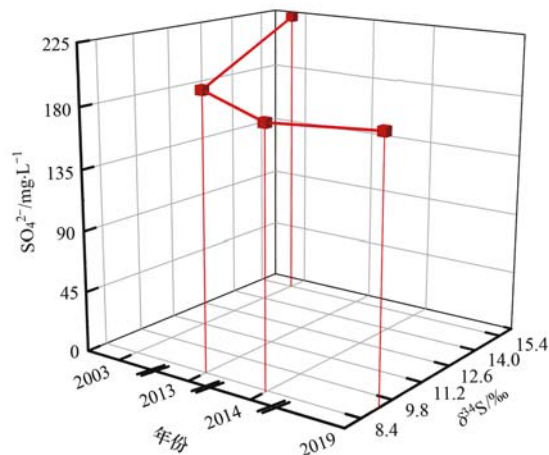


图 11 城西泉 δ³⁴S-SO₄²⁻ 与 SO₄²⁻ 关系

Fig. 11 Relationship between δ³⁴S-SO₄²⁻ vs. SO₄²⁻ in the Chengxi Spring

SO_4^{2-} 为 $185.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 2019 年 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 9.2‰ , SO_4^{2-} 为 $185.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$;

其总体趋势表现为 $\delta^{34}\text{S}$ 值降低, SO_4^{2-} 值也降低. 进一步印证城西泉 SO_4^{2-} 来源于大气降水和石膏溶解. 其变化主要受降水量的影响.

如图 12 所示, 五龙泉 1997 年 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 20.1‰ , SO_4^{2-} 为 $206.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 1998 年 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 14.0‰ , SO_4^{2-} 为 $240.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 2003 年 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 21.1‰ , SO_4^{2-} 为 $210.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 2013 年 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 18.9‰ , SO_4^{2-} 为 $254.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 2014 年 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 17.3‰ , SO_4^{2-} 为 $315.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 2019 年 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 16.7‰ , SO_4^{2-} 为 $251.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 其 1987, 1998, 2003, 2014 年总体趋势表现为 $\delta^{34}\text{S}$ 值降低, SO_4^{2-} 值增加. 其变化主要受煤矿酸性水污染量的影响.

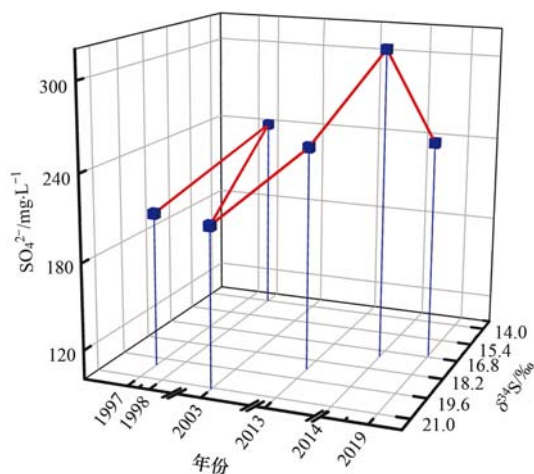


图 12 五龙泉 $\delta^{34}\text{S}$ - SO_4^{2-} 与 SO_4^{2-} 关系

Fig. 12 Relationship between $\delta^{34}\text{S}$ - SO_4^{2-} vs. SO_4^{2-} in the Wulong Spring

如图 13 所示, 城西泉 2003 年 $\delta^{18}\text{O}$ 值为 -9.13‰ , δD 值为 -67‰ , 2014 年 $\delta^{18}\text{O}$ 值为 -9.10‰ , δD 值为 -68‰ , 2019 年 $\delta^{18}\text{O}$ 值为

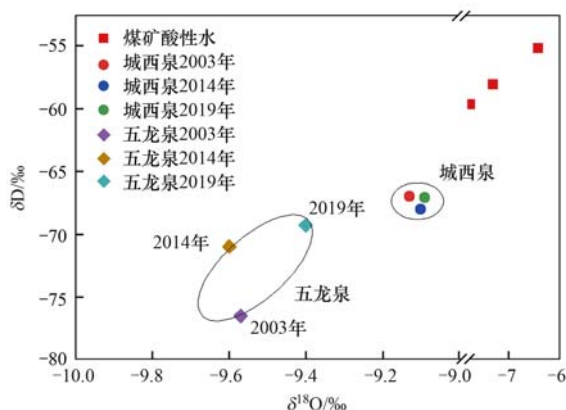


图 13 五龙泉和城西泉岩溶泉水 δD 与 $\delta^{18}\text{O}$ 关系

Fig. 13 Relationship between δD vs. $\delta^{18}\text{O}$ in the Wulong Spring and Chengxi Spring

-9.09‰ , δD 值为 -67.1‰ . 其 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 变化区间较少, 说明城西泉多年补给来源稳定.

五龙泉 2003 年 $\delta^{18}\text{O}$ 值为 -9.57‰ , δD 值为 -76.5‰ , 2014 年 $\delta^{18}\text{O}$ 值为 -9.60‰ , δD 值为 -71.0‰ , 2019 年 $\delta^{18}\text{O}$ 值为 -9.40‰ , δD 值为 -69.3‰ . 五龙泉变化趋势较大, 主要受煤矿酸性水污染影响.

4 结论

(1) 娘子关泉群多年平均流量 $9.47 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (1956 ~ 2019 年), 其 pH 值 $7.2 \sim 7.5$. Ca^{2+} 值 $112.1 \sim 135.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. SO_4^{2-} 值 $185.6 \sim 271.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 水化学类型为 $\text{HCO}_3 \cdot \text{SO}_4\text{-Ca} \cdot \text{Mg}$. 泉群水化学特征总体表现为高 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} , 低 Na^+ 、 K^+ 和 Cl^- , 但是城西泉水化学特征明显与其他泉水不同. 综合评价得出城西泉为 III 类水. 其他岩溶泉为 IV 类水, 超标项为总硬度和 SO_4^{2-} .

(2) 不同来源的水的 $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 值不同, 依据 $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 值得出: 城西泉的补给路径较短, 其次是五龙泉. 坡底泉、河北泉、苇泽关泉、水帘洞泉、禁区泉和滚泉补给路径较远.

(3) 城西泉的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 9.19‰ , SO_4^{2-} 值为 $185.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 说明其 SO_4^{2-} 补给来源主要为大气降水和石膏溶解. 其余泉水 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 $15.54\text{‰} \sim 17.78\text{‰}$, 均值为 17.02‰ . SO_4^{2-} 值为 $262.0 \sim 267.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 均值为 $264.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 说明其 SO_4^{2-} 补给来源主要为中奥陶系石膏和矿坑水.

(4) 岩溶地下水同位素演化特征表现为: $\delta^{34}\text{S}$ 值降低, SO_4^{2-} 值也降低, 其 SO_4^{2-} 来源于大气降水和石膏溶解, 其变化主要受降水量的影响; $\delta^{34}\text{S}$ 值降低, SO_4^{2-} 值增加, SO_4^{2-} 来源于煤矿酸性水和石膏溶解, 其变化主要受煤矿酸性水污染量的影响.

参考文献:

- [1] 沈照理, 王焰新. 水-岩相互作用研究的回顾与展望[J]. 地球科学-中国地质大学学报, 2002, 27(2): 127-133.
Shen Z L, Wang Y X. Review and outlook of water-rock interaction studies[J]. Earth Science-Journal of China University of Geosciences, 2002, 27(2): 127-133.
- [2] 沈照理, 王焰新, 郭华明. 水-岩相互作用研究的机遇与挑战[J]. 地球科学-中国地质大学学报, 2012, 37(2): 207-219.
Shen Z L, Wang Y X, Guo H M. Opportunities and challenges of water-rock interaction studies[J]. Earth Science-Journal of China University of Geosciences, 2012, 37(2): 207-219.
- [3] 王焰新, 马腾, 郭清海, 等. 地下水与环境变化研究[J]. 地学前缘, 2005, 12(S1): 14-21.
Wang Y X, Ma T, Guo Q H, et al. Groundwater and environmental change[J]. Earth Science Frontiers, 2005, 12(S1): 14-21.
- [4] 袁道先. 中国岩溶地球化学研究的进展[J]. 水文地质工程

- 地质, 1990, (5): 41-42.
- [5] Karmann I, Cruz F W Jr, Viana O Jr, *et al.* Climate influence on geochemistry parameters of waters from Santana-Pérolas cave system, Brazil[J]. *Chemical Geology*, 2007, **244**(1-2): 232-247.
- [6] 王珺瑜, 王家乐, 靳孟贵. 济南泉域岩溶水水化学特征及其成因[J]. *地球科学*, 2017, **42**(5): 821-831.
Wang J Y, Wang J L, Jin M G. Hydrochemical characteristics and formation causes of karst water in Jinan spring catchment [J]. *Earth Science*, 2017, **42**(5): 821-831.
- [7] 魏兴, 周金龙, 乃尉华, 等. 新疆喀什三角洲地下水化学特征及演化规律[J]. *环境科学*, 2019, **40**(9): 4042-4051.
Wei X, Zhou J L, Nai W H, *et al.* Hydrochemical characteristics and evolution of groundwater in the Kashgar delta area in Xinjiang [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(9): 4042-4051.
- [8] 章程. 模糊聚类分析在岩溶水化学分类中的应用[J]. *中国岩溶*, 1995, **14**(1): 9-17.
Zhang C. The application of fuzzy cluster analysis in Karst hydrochemical classification [J]. *Carsologica Sinica*, 1995, **14**(1): 9-17.
- [9] 曹阳, 滕彦国, 刘昀竺. 宁夏吴忠市金积水源地地下水水质影响因素的多元统计分析[J]. *吉林大学学报(地球科学版)*, 2013, **43**(1): 235-244.
Cao Y, Teng Y G, Liu Y Z. Multivariate statistical approach to identify influencing factors of groundwater quality in Jinji water source of Wuzhong City [J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 2013, **43**(1): 235-244.
- [10] Busico G, Cuoco E, Kazakis N, *et al.* Multivariate statistical analysis to characterize/discriminate between anthropogenic and geogenic trace elements occurrence in the Campania Plain, Southern Italy [J]. *Environmental Pollution*, 2018, **234**: 260-269.
- [11] 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.
- [12] Lingle D A, Kehew A E, Krishnamurthy R V. Use of nitrogen isotopes and other geochemical tools to evaluate the source of ammonium in a confined glacial drift aquifer, Ottawa County, Michigan, USA [J]. *Applied Geochemistry*, 2017, **78**: 334-342.
- [13] 郭亚文, 田富强, 胡宏昌, 等. 南小河沟流域地表水和地下水的稳定同位素和水化学特征及其指示意义[J]. *环境科学*, 2020, **41**(2): 682-690.
Guo Y W, Tian F Q, Hu H C, *et al.* Characteristics and significance of stable isotopes and hydrochemistry in surface water and groundwater in Nanxiaohogou basin [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(2): 682-690.
- [14] 田永著, 韩志伟, 赵然, 等. 岩溶流域不同水体硝酸盐的来源解析[J]. *环境科学*, 2020, **41**(7): 3157-3164.
Tian Y Z, Han Z W, Zhao R, *et al.* Analysis of nitrate sources in different waters of a karst basin [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(7): 3157-3164.
- [15] 汪少勇, 何晓波, 丁永建, 等. 长江源多年冻土区地下水氢氧稳定同位素特征及其影响因素[J]. *环境科学*, 2020, **41**(1): 166-172.
Wang S Y, He X B, Ding Y J, *et al.* Characteristics and influencing factors of stable hydrogen and oxygen isotopes in Groundwater in the permafrost region of the source Region of the Yangtze River [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(1): 166-172.
- [16] 李华, 文章, 谢先军, 等. 贵阳市三桥地区岩溶地下水水化学特征及其演化规律[J]. *地球科学*, 2017, **42**(5): 804-812.
Li H, Wen Z, Xie X J, *et al.* Hydrochemical characteristics and evolution of karst groundwater in Sanqiao district of Guiyang city [J]. *Earth Science*, 2017, **42**(5): 804-812.
- [17] Xiao K, Wilson A M, Li H L, *et al.* Crab burrows as preferential flow conduits for groundwater flow and transport in salt marshes: a modeling study [J]. *Advances in Water Resources*, 2019, **132**, doi: 10.1016/j.advwatres.2019.103408.
- [18] 周仰效. 山西娘子关泉流量的滑动平均模拟[J]. *中国岩溶*, 1986, **5**(2): 97-104.
Zhou Y X. The moving average modeling of the spring discharge of Niangziguan, Shanxi [J]. *Carsologica Sinica*, 1986, **5**(2): 97-104.
- [19] 牛宝茹. 娘子关泉域西部边界研究[J]. *中国煤田地质*, 1998, **10**(2): 38-39, 43.
- [20] 郝永红, 黄登宇, 高红波, 等. 娘子关泉水流量的 GM(1,2) 时滞预测模型[J]. *中国岩溶*, 2004, **23**(1): 43-47.
Hao Y H, Huang D Y, Gao H B, *et al.* GM (1,2) time lag model for discharge of Niangziguan spring [J]. *Carsologica Sinica*, 2004, **23**(1): 43-47.
- [21] 李义连, 王焰新, 张江华, 等. 娘子关泉域岩溶水硫酸盐污染的地球化学模拟分析[J]. *地球科学-中国地质大学学报*, 2000, **25**(5): 467-471.
Li Y L, Wang Y X, Zhang J H, *et al.* Geochemical modeling of sulfate pollution in karst water of Niangziguan region, Shanxi Province, China [J]. *Earth Science-Journal of China University of Geosciences*, 2000, **25**(5): 467-471.
- [22] 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.
- [23] 霍建光, 赵春红, 梁永平, 等. 娘子关泉域径流-排泄区岩溶水污染特征及成因分析[J]. *地质科技情报*, 2015, **34**(5): 147-152.
Huo J G, Zhao C H, Liang Y P, *et al.* Characteristic and cause analysis in the runoff-drainage area of Niangziguan spring [J]. *Geological Science and Technology Information*, 2015, **34**(5): 147-152.
- [24] 梁永平, 赵春红, 唐春雷, 等. 山西娘子关泉水及污染成因再分析[J]. *中国岩溶*, 2017, **36**(5): 633-640.
Liang Y P, Zhao C H, Tang C L, *et al.* Reanalysis of spring water and its pollution causes of the Niangziguan spring in Shanxi [J]. *Carsologica Sinica*, 2017, **36**(5): 633-640.
- [25] 唐金平, 张强, 胡漾, 等. 巴中北部岩溶山区地下水化学特征及演化分析[J]. *环境科学*, 2019, **40**(10): 4543-4552.
Tang J P, Zhang Q, Hu Y, *et al.* Hydrochemical characteristics of karst groundwater in the mountains of northern Bazhong city, China [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(10): 4543-4552.
- [26] Ma R, Wang Y X, Sun Z Y, *et al.* Geochemical evolution of groundwater in carbonate aquifers in Taiyuan, northern China [J]. *Applied Geochemistry*, 2011, **26**(5): 884-897.
- [27] Jeelani G, Shah R A, Deshpande R D, *et al.* Distinguishing and estimating recharge to karst springs in snow and glacier dominated mountainous basins of the western Himalaya, India [J]. *Journal*

- of Hydrology, 2017, **550**: 239-252.
- [28] Keul N, Langer G, Thoms S, *et al.* Exploring foraminiferal Sr/Ca as a new carbonate system proxy [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, **202**: 374-386.
- [29] Yokota Y, Tanaka C, Kurosawa S, *et al.* Effects of Ca/Sr ratio control on optical and scintillation properties of Eu-doped Li(Ca, Sr)AlF₆ single crystals[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2018, **490**: 71-76.
- [30] Capaccioni B, Vaselli O, Tassi F, *et al.* Hydrogeochemistry of the thermal waters from the Sciacca Geothermal Field (Sicily, southern Italy) [J]. *Journal of Hydrology*, 2011, **396**(3-4): 292-301.
- [31] Shi M Y, Wang S J, Argiriou A A, *et al.* Stable isotope composition in surface water in the upper Yellow River in northwest China[J]. *Water*, 2019, **11**(5), doi: 10.3390/w11050967.
- [32] Samborska K, Halas S. ³⁴S and ¹⁸O in dissolved sulfate as tracers of hydrogeochemical evolution of the Triassic carbonate aquifer exposed to intense groundwater exploitation (Olkusz-Zawiercie region, southern Poland) [J]. *Applied Geochemistry*, 2010, **25**(9): 1397-1414.
- [33] Zhou J W, Zhang Q X, Kang F X, *et al.* Using multi-isotopes (³⁴S, ¹⁸O, ²H) to track local contamination of the groundwater from Hongshan-Zhaili abandoned coal mine, Zibo city, Shandong province[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2018, **128**: 48-55.
- [34] 唐春雷, 郑秀清, 梁永平. 龙子祠泉域岩溶地下水水化学特征及成因[J]. *环境科学*, 2020, **41**(5): 2087-2095.
Tang C L, Zheng X Q, Liang Y P. Hydrochemical characteristics and formation causes of ground Karst water systems in the Longzici Spring catchment [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(5): 2087-2095.
- [35] 赵海彤, 张永生, 邢恩袁, 等. 陕北盐盆中奥陶统马五段蒸发岩硫同位素特征及其古环境意义[J]. *地质学报*, 2018, **92**(8): 1680-1692.
- Zhao H T, Zhang Y S, Xing E Y, *et al.* Sulfur isotopic characteristics of evaporite in the Middle Ordovician mawu member in the salt basin of Northern Shaanxi and its paleoenvironment significance[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2018, **92**(8): 1680-1692.
- [36] 洪业汤, 张鸿斌, 朱咏焯, 等. 中国煤的硫同位素组成特征及燃煤过程硫同位素分馏[J]. *中国科学(B辑)*, 1992, (8): 868-873.
- [37] 张丽芬, 张树明, 潘家永. 酸雨的硫源及其硫同位素示踪综述[J]. *地球与环境*, 2006, **34**(1): 65-69.
Zhang L F, Zhang S M, Pan J Y. A primary comment on the sulfur isotopic composition of acid rain [J]. *Earth and Environment*, 2006, **34**(1): 65-69.
- [38] 张苗云, 王世杰, 马国强, 等. 大气环境的硫同位素组成及示踪研究[J]. *中国科学: 地球科学*, 2011, **41**(2): 216-224.
Zhang M Y, Wang S J, Ma G Q, *et al.* Sulfur isotopic composition and source identification of atmospheric environment in central Zhejiang, China[J]. *Science China-Earth Sciences*, 2010, **53**(14): 1717-1725.
- [39] 张应华, 仵彦卿, 温小虎, 等. 环境同位素在水循环研究中的应用[J]. *水科学进展*, 2006, **17**(5): 738-747.
Zhang Y H, Wu Y Q, Wen X H, *et al.* Application of environmental isotopes in water cycle[J]. *Advances in Water Science*, 2006, **17**(5): 738-747.
- [40] 张雅, 苏春利, 马燕华, 等. 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[J]. *环境科学*, 2019, **40**(6): 2667-2674.
Zhang Y, Su C L, Ma Y H, *et al.* 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[J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(6): 2667-2674.

CONTENTS

Industrial Emission Characteristics and Control Countermeasures of VOCs in Chinese Rapid Economic Development Areas	MENG Bo-wen, LI Yong-bo, MENG Jing, <i>et al.</i>	(1023)
VOCs Emission Inventory and Variation Characteristics of Artificial Sources in Hubei Province in the Yangtze River Economic Belt	DAI Ling-wen, MENG Jing, LI Qian-qian, <i>et al.</i>	(1039)
Sources and Distribution Characteristics of HCBd in Rapid Economic Development Areas	TAO Yu-ming, MENG Jing, LI Qian-qian, <i>et al.</i>	(1053)
Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Soil of China (2000-2020): Temporal and Spatial Distribution, Influencing Factors	MA Yan, CHENG Lu, RUAN Zi-yuan, <i>et al.</i>	(1065)
Relationships Between Microplastic and Surrounding Soil in an E-Waste Zone of China	CHAI Bing-wen, YIN Hua, WEI Qiang, <i>et al.</i>	(1073)
Analysis of the Spatial Distribution of Heavy Metals in Soil from a Coking Plant and Its Driving Factors	GU Gao-quan, WAN Xiao-ming, ZENG Wei-bin, <i>et al.</i>	(1081)
Source Apportionment and Spatial Distribution Simulation of Heavy Metals in a Typical Petrochemical Industrial City	SUN Xue-fei, ZHANG Li-xia, DONG Yu-long, <i>et al.</i>	(1093)
Heavy Metal Contents of Soil and Surface Dust and Its Ecological Risk Analysis in a Multifunctional Industrial Park	ZENG Wei-bin, GU Gao-quan, WAN Xiao-ming, <i>et al.</i>	(1105)
Geochemical Patterns and Source Analysis of Soil Heavy Metals in an Iron and Manganese Ore Area of Longyan City	WANG Rui, CHEN Nan, ZHANG Er-xi, <i>et al.</i>	(1114)
Application Case of Accurate Site Investigation with Life-Cycle Conceptual Site Model Development	LI Pei-zhong, WU Nai-jin, WANG Hai-jian, <i>et al.</i>	(1123)
Levels and Risk Assessment of Short and Medium-Chain Chlorinated Paraffins in Soil from Paper Mill Area	ZHANG Pei-xuan, GAO Li-rong, SONG Shi-jie, <i>et al.</i>	(1131)
Characterization and Health Risks of PCDD/Fs, PCBs, and PCNs in the Soil Around a Typical Secondary Copper Smelter	HU Ji-cheng, WU Jing, XU Chen-yang, <i>et al.</i>	(1141)
Effect of Citric Acid and Phosphorus Coexistence on Cadmium Adsorption by Soil	SONG Zi-teng, ZUO Ji-chao, HU Hong-qing	(1152)
Uptake and Accumulation of Cadmium and Zinc by Two Energy Grasses: A Field Experiment	ZHENG Rui-lun, SHI Dong, LIU Wen-ju, <i>et al.</i>	(1158)
Bioaccumulation and Translocation Characteristics of Heavy Metals in a Soil-Maize System in Reclaimed Land and Surrounding Areas of Typical Vanadium-Titanium Magnetite Tailings	SUN Hou-yun, WEI Xiao-feng, SUN Xiao-ming, <i>et al.</i>	(1166)
Cd Accumulation Characteristics in Different Populations of <i>Hylotelephium spectabile</i> Under Salt Stress	GUO Jun-mei, YANG Jun-xing, YANG Jun, <i>et al.</i>	(1177)
Effect of Water Regimes on Pb and Cd Immobilization by Biochar in Contaminated Paddy Soil	TANG Jia-qing, ZHANG Xu, HUANG Guo-yong, <i>et al.</i>	(1185)
Effects of Chitosan-modified Biochar on Formation of Methylmercury in Paddy Soils and Its Accumulation in Rice	YANG Xue-ling, WANG Ming-xing, XU Guo-min, <i>et al.</i>	(1191)
Effects of Chromium Pollution on Soil Bacterial Community Structure and Assembly Processes	YU Hao, AN Yi-jun, JIN De-cai, <i>et al.</i>	(1197)
Analysis of Changes and Factors Influencing Air Pollutants in the Beijing-Tianjin-Hebei Region During the COVID-19 Pandemic	ZHAO Xue, SHEN Nan-chi, LI Ling-jun, <i>et al.</i>	(1205)
Impact of Pollutant Emission Reduction on Air Quality During the COVID-19 Pandemic Control in Early 2020 Based on RAMS-CMAQ	LIU Hou-feng, XU Wei, WEI Min, <i>et al.</i>	(1215)
Light-absorbing Properties and Sources of PM _{2.5} Organic Components at a Suburban Site in Northern Nanjing	SHANG Yue, YU Huan, MAO Yu-hao, <i>et al.</i>	(1228)
Pollution Characteristics and Chromophore Types of Brown Carbon in Xi'an	CHEN Qian, CHEN Qing-cai	(1236)
Source and Health Risk Assessment of PM _{2.5} -Bound Metallic Elements in Road Dust in Zibo City	GUO Qing-yuan, BAI Wen-yu, ZHAO Xue-yun, <i>et al.</i>	(1245)
Health Benefit Assessment of PM _{2.5} Pollution Control in Beijing	DU Pei, WANG Jian-zhou	(1255)
Seasonal Characteristics of Air Pollutant Sources and Transport Pathways in Xining City	LIU Na, YU Ye, MA Xue-qian	(1268)
Concentrations and Patterns of Atmospheric Particulate Nitrogen and Phosphorus During Different Weather Conditions in Qingdao Coastal Region	YUAN Gang, QI Jian-hua, DING Xue	(1280)
Characterization of Volatile Organic Compounds (VOCs) Using Mobile Monitoring Around the Industrial Parks in the Yangtze River Delta Region of China	WANG Hong-li, GAO Ya-qin, JING Sheng-ao, <i>et al.</i>	(1298)
Characteristics and Cause Analysis of Heavy Air Pollution in a Mountainous City During Winter	LIU Zhuo-cheng, NIU Yue-yuan, WU Jing, <i>et al.</i>	(1306)
Gridded Emission Inventories of Major Criteria Air Pollutants and Source Contributions in Lan-Bai Metropolitan Area, Northwest China	WANG Wen-peng, WANG Zhan-xiang, LI Ji-xiang, <i>et al.</i>	(1315)
VOCs Removal and Emission Monitoring of Beijing Bulk Gasoline Terminals in 2012-2019	HUA Lan-ying, CUI Tong, LI Jin-xiang, <i>et al.</i>	(1328)
Emission Inventory of Air pollutants for the Harmless Treatment of Municipal Solid Waste	MA Zhan-yun, JIANG Yu-cong, REN Jia-xue, <i>et al.</i>	(1333)
Response of Bacteriophage Polymers to Hypoxic Conditions in the Surface Sediments of the Yangtze Estuary and Its Adjacent Areas	YIN Mei-ling, DUAN Li-qin, SONG Jin-ming, <i>et al.</i>	(1343)
Human Health Risk Assessment of Phenol in Poyang Lake Basin	XU Qian-yun, AI Shun-hao, GAO Xiang-yun, <i>et al.</i>	(1354)
Spatial-Temporal Variation of Water Environment Quality and Pollution Source Analysis in Hengshui Lake	LIU Wei-wei, GUO Zi-liang, WANG Da-an, <i>et al.</i>	(1361)
Composition and Distribution Characteristics of Microplastics in Danjiangkou Reservoir and Its Tributaries	PAN Xiong, LIN Li, ZHANG Sheng, <i>et al.</i>	(1372)
Temporal and Spatial Evolution of Storm Runoff and Water Quality Assessment in Jinpen Reservoir	HUANG Cheng, HUANG Ting-lin, LI Yang, <i>et al.</i>	(1380)
Influence of Storm Runoff on the Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter (DOM) in a Drinking Water Reservoir During the Flood Season	LI Cheng-yao, HUANG Ting-lin, WEN Cheng-cheng, <i>et al.</i>	(1391)
Distribution Characteristics of Carbon, Nitrogen, and Phosphorus Bearing Pollutants in the Ancient Town Rivers of Suzhou	BAI Dong-rui, ZHANG Tao, CHEN Tan, <i>et al.</i>	(1403)
Chemical Characteristics and Causes of Groups Water in Niangziguan Spring	TANG Chun-lei, ZHAO Chun-hong, SHEN Hao-yong, <i>et al.</i>	(1416)
Adsorption Behavior of Phosphate by CaO ₂ Remolded Sediment	XU Chu-tian, LI Da-peng, WANG Zi-liang, <i>et al.</i>	(1424)
Nitrogen and Phosphorus Removal in Surface Flow Constructed Wetland Planted with <i>Myriophyllum elatinoide</i> s Treating Swine Wastewater in Subtropical Central China	WANG Li-sha, LI Xi, LI Yu-yuan, <i>et al.</i>	(1433)
Accelerated Degradation of Aqueous Recalcitrant Iodinated Contrasting Media Using a UV/SO ₃ ²⁻ Advanced Reduction Process	LIU Zi-qi, QIU Fu-guo, LAI Man-ting, <i>et al.</i>	(1443)
Degradation of Dye Rhodamine B by Solar Thermally Activated Persulfate	MA Meng, XU Lu, JIN Xin, <i>et al.</i>	(1451)
One-step Preparation of Lanthanum-Magnesium Ferrite and Its Phosphate Adsorption Capacity in Aqueous Solutions	BAI Run-ying, SONG Bo-wen, ZHANG Yu, <i>et al.</i>	(1461)
Pollutant Removal Efficiency of Different Units Along a Mature Landfill Leachate Treatment Process in a Membrane Biological Reactor-Nanofiltration Combined Facility	SHAO Li-ming, DENG Ying-tao, QIU Jun-jie, <i>et al.</i>	(1469)
Biological Conversion Mechanism of Sulfate Reduction Ammonium Oxidation in ANAMMOX Consortia	BI Zhen, DONG Shi-yu, HUANG Yong	(1477)
Microbial Community Structure of Waste Water Treatment Plants in Different Seasons	HE Yun, LI Kui-xiao, WANG Jia-wei, <i>et al.</i>	(1488)
Organ-Specific Accumulation and Toxicokinetics of Ephedrine in Adult Zebrafish (<i>Danio rerio</i>)	YIN Xing-xing, GUO Chang-sheng, DENG Yang-hui, <i>et al.</i>	(1496)
Characteristics and Evaluation of Soil Rare Earth Element Pollution in the Bayan Obo Mining Region of Inner Mongolia	WANG Zhe, ZHAO Ying-chen, LUO Yi-fei, <i>et al.</i>	(1503)
Factors Affecting the Translocation and Accumulation of Cadmium in a Soil-Crop System in a Typical Karst Area of Guangxi Province, China	MA Hong-hong, PENG Min, GUO Fei, <i>et al.</i>	(1514)
Effects of Superparamagnetic Nanomaterials on Soil Microorganisms and Enzymes in Cadmium-Contaminated Paddy Fields	FANG Dan-dan, ZHANG Li-zhi, WANG Qiang	(1523)
Effects of Water Management and Silicon Application on Iron Plaque Formation and Uptake of Arsenic and Cadmium by Rice	CHEN Jia, ZHAO Xiu-lan	(1535)
Biological Effect of Tetracycline Antibiotics on a Soil-Lettuce System and Its Migration Degradation Characteristics	WANG Wei-zhong, CHI Sun-lin, XU Wei-hong	(1545)
Effect of Plastic Film Mulching on Methane and Nitrous Oxide Emissions from the Ridges and Furrows of a Vegetable Field	XIONG Wei-xia, JIANG Chang-sheng, ZHAO Zhong-jing, <i>et al.</i>	(1559)
Effects of Biochar and Straw on Soil N ₂ O Emission from a Wheat Maize Rotation System	TANG Zhan-ming, LIU Xing-ren, ZHANG Qing-wen, <i>et al.</i>	(1569)
Overview on Habitat Monitoring Methods Under Watershed Ecological Space Management	YIN Kun, LIU Hai-jiang, WANG Guang, <i>et al.</i>	(1581)