

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

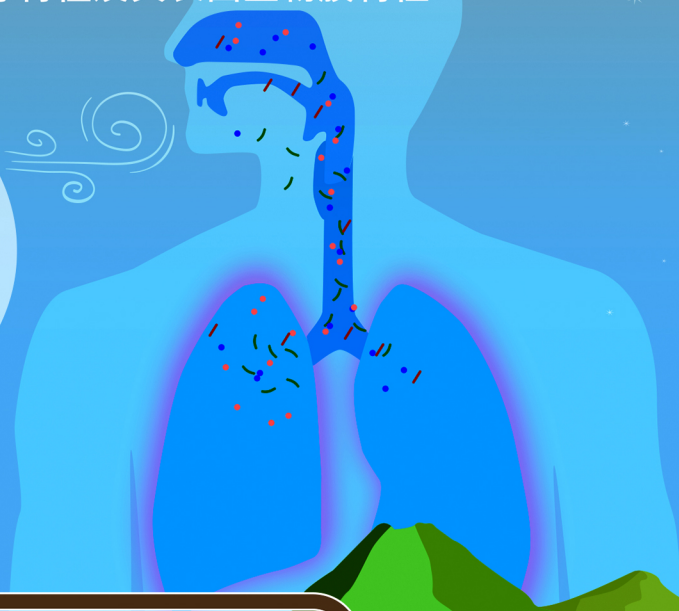
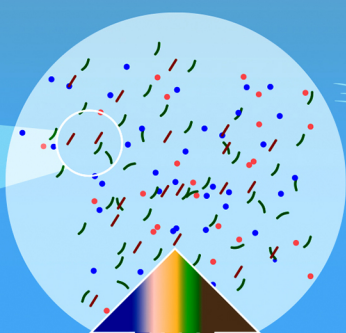
ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

大连海岸带夏、秋季大气沉降(微)塑料的赋存特征及其表面生物膜特性

涂晨, 田媛, 刘颖, 张馨宁, 骆永明



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2022年4月

第43卷 第4期
Vol.43 No.4

目次

2015~2019年河南省PM _{2.5} 时空特征与驱动因素分析	葛昱序, 刘岩, 杨洪, 郭恒亮 (1697)
郑州市大气PM _{2.5} 中重金属的污染特征、来源及健康风险评估: 基于高分辨数据	曲光辉, 孙俊苹, 王申博, 姜楠, 李利萍, 刘洋, 陈红阳, 马双良 (1706)
宁波市春节期间水溶性离子污染来源和特征分析	杨梦蓉, 潘勇, 黄仲文, 张晶晶, 黄显军, 何萌萌, 肖航 (1716)
上海城区PM _{2.5} 中有机组分及硝基芳香化合物分布特征	庄旻, 马英歌, 程玉璜, 周敏, 戴海夏, 黄成, 郁建珍, 朱书慧, 乔利平, 童张法 (1725)
南京北郊大气细粒子硝基苯酚类化合物污染特征与来源	陈美娟, 钱姿合, 顾陈娟, 张书萌, 刘智艺, 王新峰, 盖鑫磊 (1738)
春节与疫情管控期间珠三角VOCs的组成和来源变化	江明, 袁鸾, 温丽容, 张莹, 方洪波, 杨满芽, 李成柳 (1747)
重庆市主要工业源VOCs组分排放清单及其臭氧生成潜势	李陵, 李振亮, 方维凯, 王晓宸, 蒲茜, 汪凌韬, 袁睿, 张卫东, 翟崇治 (1756)
珠三角石化园区VOCs排放特征及影响评价	张雪驰, 沙青娥, 陆梦华, 王毓铮, 饶思杰, 明桂英, 李勤勤, 吴淑珠, 郑君瑜 (1766)
基于隧道测试的机动车VOCs排放特征及源解析	刘鑫会, 朱仁成, 金博强, 梅慧, 祖雷, 尹沙沙, 张瑞芹, 胡京南 (1777)
基于多通道分布式VOCs在线监测质谱系统精准识别企业污染源	韦啸, 张永杰, 王沛涛, 洪燕, 夏瑞, 高伟 (1788)
基于SOA和O ₃ 生成潜势的杭州市PM _{2.5} 和O ₃ 协同控制	林旭, 严仁婧, 金嘉佳, 许凯儿 (1799)
超低排放燃煤电厂中湿式电除尘器对可凝结颗粒物排放特性的影响	王鹏程, 袁畅, 梁胜文, 蒋鹭翔, 成海容, 许睿光, 虞晓晗, 王祖武 (1808)
西安市住宅室内空气污染物实测分析与叠加效应	王秀茹, 樊灏, 范洁, 沈振兴 (1814)
大连海岸带夏、秋季大气沉降(微)塑料的赋存特征及其表面生物膜特性	涂晨, 田媛, 刘颖, 张馨宁, 骆永明 (1821)
基于在线观测本地因子的长三角家禽养殖氨排放时空分布特征	高宗源, 徐昶, 倪远之, 沈根祥, 苗文亮, 王振旗, 付侃, 钱晓雍, 曹国民 (1829)
西宁市农牧源氨排放清单及其分布特征	杨益, 姬亚芹, 高玉宗, 林孜, 林宇, 马妍 (1844)
“三水”统筹视角下京津冀地区城市水生态环境保护策略分析	廖雅, 侯晓妹, 任晓红 (1853)
中国居民饮用水镉暴露非致癌风险的年龄分层权重	秦宁, 阿依博塔·吐尔逊别克, 刘运炜, 侯荣, 徐翔宇, 官家丞, 段小丽 (1863)
新疆博尔塔拉河流域平原区地表水与地下水水化学特征及转化关系	雷米, 周金龙, 张杰, 陈亚鹏, 滕杰, 吴彤, 徐东升, 孙英, 纪媛媛 (1873)
珠江源区小黄泥河流域地表水水化学组成特征及控制因素	涂春霖, 尹林虎, 和成忠, 寸得欣, 马一奇, 令狐昌卫 (1885)
河套灌区浅层地下水NO ₃ ⁻ -N时空变化及驱动因素	袁宏颖, 杨树青, 张万峰, 王波, 韩天凯, 丁雪华 (1898)
盐城地区地下水溶质来源及其成因分析	王建, 张华兵, 许君利, 李永山 (1908)
白洋淀不同水体氢氧同位素特征及其指示意义	王雨山, 尹德超, 祁晓凡, 徐蓉桢 (1920)
东部地区大型湖库有色可溶性有机物来源组成及潜在驱动因素	陈丽丽, 肖启涛, 俞晓琴, 陈慧敏, 周蕾, 周永强, 韩龙飞 (1930)
松花湖沉积物溶解性有机质荧光光谱特性	程云轩, 赵可, 张越, 张渝婷, 焦立新 (1941)
区域土地利用类型对水源水中溶解性有机物丰度和荧光组分的影响	高静, 蒲晓, 张玉虎, 程红光, 张瑞宁, 刘训良, 董雪, 许新瑶 (1950)
南北水调东线枢纽湖泊表层水体甲烷释放特征及潜在影响因素	朱俊羽, 彭凯, 李宇阳, 俞晓琴, 陈慧敏, 周蕾, 周永强, 丁艳青 (1958)
千岛湖水体中邻苯二甲酸酯(PAEs)的分布特征及健康风险评价	弥启欣, 国晓春, 卢少勇, 邓义祥, 卢洪斌, 李响, 刘晓贺, 陈金明 (1966)
蓝藻越冬期湖湾沉积物磷吸附特征和释放风险	靳郑海, 涂成琪, 王书航, 陈俊伊, 卢昶雨, 黄威 (1976)
基于植物多样性的北京市湿地生态质量评价	李果, 孙光, 赵梓伊, 刘冬梅, 肖能文, 赵志平, 罗遵兰 (1988)
小清河专项治理对莱州湾环境和浮游植物的影响	张晶晶, 王玉珏, 李凡, 刘珂, 王英, 于洋, 高彦洁, 肖晓彤, 吕振波 (1997)
不同曝气方式对人工湿地细菌多样性、代谢活性及功能的影响	王飞鹏, 黄亚玲, 张瑞瑞, 岳琛, 李飞翔, 张超月, 穆景利 (2007)
南宁市老城区降雨径流溯源及污染特征分析	岳桢钰, 李一平, 周玉璇, 郑可, 于珊, 伍彬 (2018)
老化作用对微塑料吸附铅的影响及其机制	王俊杰, 陈晓晨, 李权达, 金成俊, 黄艺佳, 范露健, 张剑宇, 刘宪华, 徐开钦 (2030)
碳化泡沫负载Co ₃ O ₄ 活化过硫酸盐降解罗丹明B	王渊源, 阎鑫, 艾涛, 李卓, 牛艳辉 (2039)
低总氮浓度下Fe ²⁺ 促进ANAMMOX生物膜反应器脱氮	郑旭文, 秦嘉富, 汪晓军, 陈浩川, 朱梓静, 陈振国 (2047)
污水管道增强通风作用下臭气气液传质特性	杨洲, 张志强, 杨静, 卢金锁 (2055)
长江经济带工业区土壤重金属污染特征与评价	张义, 周心功, 曾晓敏, 冯娇, 刘玉荣 (2062)
中国北方典型设施菜地土壤稀土元素分布特征及环境意义	王祖伟, 刘雅明, 王子璐, 苗钰婷 (2071)
贵州省典型铅锌矿区潜在有毒元素(PTEs)物源甄别、生态风险评价及控制因素	张富贵, 彭敏, 贺灵, 马宏宏 (2081)
地质高背景与污染叠加区不同土地利用方式下土壤重金属分布特征	王雪雯, 刘鸿雁, 顾小凤, 涂宇, 于恩江, 吴攀 (2094)
矿区周边农田土壤重金属分布特征及污染评价	王海洋, 韩玲, 谢丹妮, 胡慧娟, 刘志恒, 王祯 (2104)
农田-泥炭藓系统重金属富集特征与生态风险评价	朱迪, 张朝晖, 王智慧 (2115)
安顺市土壤pH空间变异及影响因素分析	陈清霞, 陆晓辉, 涂成龙 (2124)
方解石基组配钝化剂与低积累玉米协同修复效果	任超, 任或仲, 李竞天, 王浩, 朱利文, 肖建辉, 赵瑞, 杜倩倩 (2133)
伯克氏菌Y4对水稻幼苗损伤和镉吸收的影响	张雅荟, 刘月敏, 王常荣, 刘雅萍, 庞杰, 黄永春, 刘仲齐, 张长波 (2142)
我国长江中下游平原典型稻田含碳温室气体通量变化特性	刘硕, 甄晓杰, 刘钢, 冯兆忠 (2151)
地膜覆盖和生物炭添加对菜地N ₂ O排放的影响	胡剑, 江长胜, 陈鑫童, 熊艳芳, 郝庆菊 (2163)
氮肥运筹对稻田CH ₄ 和N ₂ O排放的影响	郑梅群, 刘娟, 姜培坤, 吴家森, 李永夫, 李松果 (2171)
松花江下游滨岸带典型植被根际土壤细菌群落结构与功能多样性	王露莹, 孙慧珍, 杨雪 (2182)
棉秆还田对咸水滴灌棉田土壤酶活性和细菌群落结构多样性的影响	周永学, 陈静, 李远, 侯振安, 阎伟 (2192)
pH对水稻土全程氨氧化细菌丰度和群落结构组成影响	马瑞, 赵永鹏, 王智慧, 蒋先军 (2204)
生物炭对紫色土坡耕地侵蚀性耕层土壤有机碳的影响	张健乐, 曾小英, 史东梅, 倪书辉, 夏蕊, 王荣浩 (2209)
有机肥替代化肥对旱地黄壤有机碳矿化及活性有机碳的影响	林仕芳, 王小利, 段建军, 皮义均, 郭琴波, 龙大勇, 徐彬, 杨宏伟 (2219)
九龙江河口潮滩湿地土壤有机碳储量、活性组分及稳定性沿淹水梯度的分布特征	黄小清, 全川, 罗敏, 杨洋, 谭凤凤, 潘哲妍, 刘娜, 陈欣, 黄佳芳 (2226)
碳中和战略下煤矿区生态碳汇体系构建及功能提升展望	刘祥宏, 阎永军, 刘伟, 黄占斌 (2237)
《环境科学》征订启事(1929)	《环境科学》征稿简则(1975)
信息(1996, 2029, 2080)	

珠江源区小黄泥河流域地表水水化学组成特征及控制因素

涂春霖, 尹林虎, 和成忠, 寸得欣, 马一奇, 令狐昌卫

(中国地质调查局昆明自然资源综合调查中心, 昆明 650100)

摘要: 为研究小黄泥河流域地表水水化学组成特征及离子来源, 服务小黄泥河流域水资源管理, 系统采集了小黄泥河干流及支流河水和矿坑水样品, 综合利用 Piper 三线图、Gibbs 图解、离子比例系数和数理统计等方法, 分析了小黄泥河河水的水化学组成、空间分布特征和主要控制因素, 并评估了不同来源对溶质的贡献率。结果表明, 小黄泥河流域河水 pH 值总体呈弱碱性, 变化范围 7.17 ~ 9.14, 均值为 8.00; TDS 值变化范围为 154 ~ 460 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 均值为 257.39 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 与西江干流相当; 优势阳离子为 Ca^{2+} , 占阳离子总和的 69%; 优势阴离子为 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} , 分别占阴离子总和的 65% 和 30%。小黄泥河干流水化学类型主要为 $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ 型, 受矿业活动影响, 支流河水从 $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ 型过渡为 $\text{HCO}_3 \cdot \text{SO}_4\text{-Ca}$ 和 $\text{HCO}_3 \cdot \text{SO}_4\text{-Ca} \cdot \text{Na}$ 型。河水溶质主要受到硫酸和碳酸参与的碳酸盐岩和硅酸盐岩风化的控制, 其中碳酸盐岩风化对河水离子组分贡献率为 63%, 硅酸盐岩风化贡献率为 16.33%; 人类活动对小黄泥河流域河水溶质的影响也不容忽视, 其中矿业活动贡献率为 13.4%, 农业活动和生活污水的贡献率为 4%。

关键词: 珠江源区; 小黄泥河流域; 地表水; 水化学特征; 化学风化; 控制因素

中图分类号: X143 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2022)04-1885-13 DOI: 10.13227/j.hjxx.202108254

Hydrochemical Composition Characteristics and Control Factors of Xiaohuangni River Basin in the Upper Pearl River

TU Chun-lin, YIN Lin-hu, HE Cheng-zhong, CUN De-xin, MA Yi-qi, LINGHU Chang-wei

(Kunming Natural Resources Comprehensive Investigation Center, China Geological Survey, Kunming 650100, China)

Abstract: In order to serve the water resources management of the Xiaohuangni River basin, this study explored the hydrochemical composition characteristics and ion sources of surface water in the basin. Samples of main stream and tributary river water and mine water were systematically collected. By means of a Piper diagram, Gibbs diagram, ion ratio coefficient, and mathematical statistical analysis, we analyzed the hydrochemical composition, spatial distribution characteristics, and main control factors of the Xiaohuangni River and evaluated the solute contribution rates of different sources. The results showed that the pH of the Xiaohuangni River basin ranged between 7.17 to 9.14, with an average of 8.00, which is generally considered weakly alkaline. Additionally, the total dissolved solids ranged between 154 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ to 460 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, with an average of 257.39 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, which was equivalent to that of the main stream of the Xijiang River. The dominant cation was Ca^{2+} , accounting for 69% of the total cations; the dominant anions were HCO_3^- and SO_4^{2-} , accounting for 65% and 30% of the total anions, respectively. The main chemical type of the main stream was $\text{HCO}_3\text{-Ca}$. Affected by mining activities, the tributaries transitioned from $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ to $\text{HCO}_3 \cdot \text{SO}_4\text{-Ca}$ and $\text{HCO}_3 \cdot \text{SO}_4\text{-Ca} \cdot \text{Na}$ type. River water solute was mainly controlled by the weathering of carbonate rock and silicate rock, with the participation of sulfuric and carbonic acid. The contribution rate of carbonate weathering to river water solute was 63%, and that of silicate weathering was 16.33%. Meanwhile, human activities contributed markedly to the dissolved solutes of the Xiaohuangni River basin, in which the contribution rate of mining activities was 13.4%, and the contribution rate of agricultural activities and domestic sewage was 4%.

Key words: Upper Pearl River; Xiaohuangni River basin; surface water; hydrochemical characteristics; chemical weathering; control factors

流域地表水体的水化学特征可以反映流域岩石风化、大气沉降和人类活动等的影响^[1], 通过分析河水水化学特征和时空变化, 可以有效判别水化学组分形成的基本过程^[2]。目前, 水化学成分已经成为影响人类生存和社会发展的重要问题而受到普遍关注^[3], 我国学者也从不同流域尺度, 对我国主要流域的地表水化学特征及其影响控制因素进行了大量工作, 为流域水资源管理做出了突出贡献^[4~11]。

珠江流域是中国流域面积第三、流量第二的大河流域, 对我国南部地区可持续发展有着举足轻重的影响^[12]。近年来, 不同学者从不同视角和不同尺度对珠江流域进行了深入研究, 张连凯等^[13]、覃小群等^[14]和孙海龙等^[15]的研究探讨了珠江流域岩石

风化过程对碳汇的影响, 王兵等^[16]、于爽等^[17]和吕品^[18]的研究则对珠江流域及其次级流域如西江、北江等水化学特征及其组分来源进行了分析。小黄泥河流域是珠江源区南盘江中上游的典型岩溶流域, 近年来, 随着经济快速发展和人口增长, 水环境面临着较大的压力, 水资源与人类的供需矛盾突出, 南盘江流域水质和水化学也受到明显的影响。刘朋雨等^[19]的研究认为由于南盘江周边人类活动的影响, 导致其地表水水化学类型复杂; 吴起鑫等^[20]和马阔等^[21]的研究认为, 南、北盘江河水离子主要受

收稿日期: 2021-08-23; 修订日期: 2021-09-04

基金项目: 中国地质调查局项目 (DD20208075)

作者简介: 涂春霖 (1989 ~), 男, 硕士, 工程师, 主要研究方向为水文地质和环境地质, E-mail: 475186143@qq.com

碳酸盐岩风化控制,硫酸参与了流域碳酸盐岩的风化,且多年来人类活动对流域水化学的影响在逐步加剧。

小黄泥河作为南盘江流域二级支流,也是当地重点保护对象之一,对综合水质管理有着较迫切的需求。但目前仅李继平等^[22]和肖文博等^[23]的研究探讨了小黄泥河水资源合理配置和利用的方法,对其水化学组成特征及控制机制的研究尚少,人类活动对其水化学的影响也不明确。因此,本研究系统采集小黄泥河水样,深入分析小黄泥河流域地表水的水化学特征及控制因素,并首次评估了不同来源对河水溶质的贡献率,在为小黄泥河流域水资源管理提供支撑的同时,也从小流域尺度为珠江源区地表水水化学特征的研究提供了新的参考。

1 研究区概况

小黄泥河流域位于云贵交界的云南富源-贵州盘州一带,是珠江源区南盘江的二级支流,发源于贵州省盘州市西南部的竹箐上寨,在云南省罗平县岔江一带汇入黄泥河,河长 98.7 km,河床平均坡降 2.7‰,流域面积约 1 446 km² (图 1)。小黄泥河属典

型的山区雨源型河流,水资源量较丰富,多年平均径流量 3.68 亿 m³ 以上,但年内分配不均,7~10 月径流量占全年径流量的 63.6%。小黄泥河地处亚热带高原季风气候区,多年平均气温 16.2℃,干湿季节分明,雨季为 5~10 月,旱季为 11 月~次年 4 月,最枯流量出现在 3~4 月,总体雨日较多,降水充沛,流域年平均降雨量为 1 384 mm,6~9 月降雨量占全年的 69.4%,5~10 月降雨量占全年的 88.5%,其中上游区域降雨量较多,而中下游河谷坝区相对较少^[22,23]。

区内总体地势北高南低,高程 1 280~2 200 m,高差约 920 m,地貌以峰丛洼地、岩溶化中山和脊状高中山等为主,上游山高谷深,向中下游河谷逐渐平缓。流域内出露地层主要为二叠系龙潭组、三叠系飞仙关组、永宁镇组、关岭组和法郎组等地层,其中碳酸盐岩分布较广,占全区面积的 70% 以上,地下暗河和岩溶大泉较多,多沿断裂和地层接触带分布,在小黄泥河集中排泄。上游和下游硅酸盐岩分布相对较广,且有煤系地层出露,煤系地层中富含黄铁矿等硫化物,是区内矿坑水和地表水中硫酸盐的主要来源。流域内矿业活动较发达,主要以煤矿和洗煤厂为主,尤其下游地区是重要的煤矿工业区,洗煤厂多沿小黄泥河及其支流分布,局部可见矿坑水直排和煤矸石沿沟谷堆放等现象,对小黄泥河流域地表水水环境造成了较大的影响。

2 样品采集与分析

为研究小黄泥河水水化学特征及主要离子组分来源,于 2020 年 9 月进行了系统的水样采集工作,在干流及各主要支流采集地表水样 36 件,其中干流 10 件,上游支流 7 件,中游支流 9 件,下游支流 10 件,另外采集矿坑水样 7 件,采样点位置如图 1 所示。

取样器材采用 500 mL 聚乙烯塑料瓶,采样前先用蒸馏水把聚乙烯塑料瓶清洗干净,采样时再用水样润洗 3 次,水样采集一般在水面 10 cm 以下,用于阳离子 (Ca²⁺、Mg²⁺、Na⁺ 和 K⁺) 分析的水样加入硝酸酸化至 pH < 2,用于阴离子 (HCO₃⁻、SO₄²⁻、Cl⁻ 和 NO₃⁻) 分析的样品不添加试剂,取样后用石蜡密封瓶口避光保存。取样时用便携式多参数水质测定仪 (DZB-718 型) 现场测定 pH、水温 (T)、溶解氧 (DO) 和溶解性总固体 (TDS) 等参数,样品送国土资源部成都矿产资源监督检测中心检测,其中 HCO₃⁻ 采用滴定法测定,Cl⁻、NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 用离子色谱法测定,Ca²⁺、Mg²⁺、Na⁺ 和 K⁺ 用电感耦合等离子体发射光谱法测定,测试结果满足质量要求。

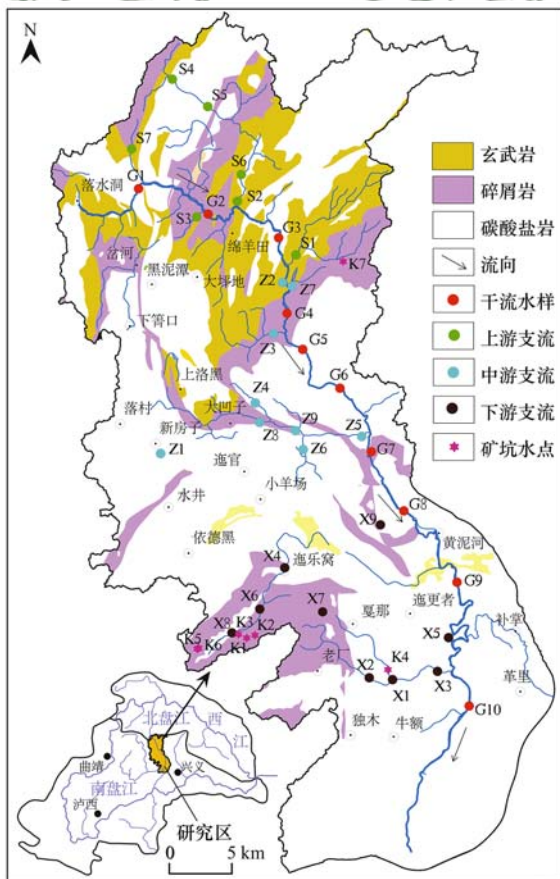


图 1 小黄泥河流域采样点分布示意

Fig. 1 Location and distribution of sampling sites in Xiaohuangni River basin

3 结果与分析

3.1 pH 和 TDS 值组成特征

小黄泥河流域河水水化学统计特征见表 1, 河水 pH 值变化范围为 7.17~9.14, 均值为 8.00, 变异系数为 4.66%, 表明 pH 在流域内较稳定, 其中小黄泥河干流 pH 值变化范围为 7.58~8.48, 均值为 7.99, 变异系数为 3.21%, 略低于流域总体的变异系数. 上游支流 pH 值变化范围为 7.68~8.08, 均值为

7.87, 变异系数仅为 1.63%, 表明 pH 较为稳定; 中游支流 pH 值变化范围为 7.34~8.45, 均值为 7.92, 变异系数为 4.4%; 下游支流 pH 值变化范围为 7.17~9.14, 均值为 8.17, 变异系数为 6.35%. 从上游到下游, 小黄泥河干流 pH 先减小后增加, 而各支流 pH 呈逐渐增加的趋势, 变异系数也逐渐增高. 矿坑水 pH 值变化范围为 3.69~9.65, 均值为 7.47, 变异系数为 24.99%, 反映了区内矿坑水水质较为复杂 [图 2(a)].

表 1 小黄泥河流域河水水化学组成统计特征¹⁾

Table 1 Chemical composition of river water in Xiaohuangni River basin											
样点	统计参数	pH	TDS	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻
干流 (N=10)	最小值	7.58	154	2.19	0.43	0.01	0.07	1.92	0.18	0.02	0.04
	最大值	8.48	246	3.12	0.75	0.05	0.62	2.89	0.99	0.16	0.13
	平均值	7.99	223.70	2.82	0.59	0.04	0.40	2.66	0.80	0.11	0.06
	标准偏差	0.26	24.39	0.27	0.10	0.01	0.16	0.27	0.22	0.04	0.03
	变异系数	3.21	10.90	9.67	16.52	33.18	39.62	10.20	27.66	33.01	46.80
上游 (N=7)	最小值	7.68	246.00	2.45	0.35	0.03	0.34	1.13	0.72	0.11	0.10
	最大值	8.08	354.00	3.05	0.83	0.12	2.66	2.81	2.42	2.19	0.26
	平均值	7.87	288.86	2.76	0.59	0.07	1.25	2.19	1.27	0.73	0.16
	标准偏差	0.13	41.73	0.180	0.16	0.03	0.91	0.54	0.58	0.85	0.06
	变异系数	1.63	14.45	6.53	27.25	44.74	73.02	24.78	45.56	116.62	36.48
中游 (N=9)	最小值	7.34	182.00	2.40	0.37	0.02	0.10	1.73	0.29	0.04	0.03
	最大值	8.45	276.00	3.61	1.28	0.05	0.38	3.50	1.11	0.09	0.05
	平均值	7.92	216.00	2.87	0.70	0.03	0.20	2.74	0.72	0.07	0.04
	标准偏差	0.35	25.42	0.32	0.27	0.01	0.10	0.50	0.25	0.01	0.01
	变异系数	4.40	11.77	11.06	37.80	20.83	50.23	18.14	35.00	19.46	15.39
下游 (N=10)	最小值	7.17	162.00	1.69	0.38	0.02	0.10	0.78	0.48	0.03	0.03
	最大值	9.14	460.00	4.77	1.93	0.11	2.43	3.77	5.00	0.15	0.08
	平均值	8.17	306.30	3.19	1.11	0.05	0.71	2.39	2.38	0.07	0.04
	标准偏差	0.52	91.60	0.97	0.50	0.03	0.70	0.72	1.38	0.04	0.02
	变异系数	6.35	29.91	30.34	45.39	55.67	99.24	30.19	58.10	54.61	35.38
全流域 (N=36)	最小值	7.17	154.00	1.69	0.35	0.01	0.07	0.78	0.18	0.02	0.03
	最大值	9.14	460.00	4.77	1.93	0.12	2.66	3.77	5.00	2.19	0.26
	平均值	8.00	257.39	2.92	0.76	0.05	0.60	2.51	1.31	0.21	0.07
	标准偏差	0.37	67.80	0.59	0.38	0.02	0.67	0.57	1.05	0.45	0.05
	变异系数	4.66	26.34	20.03	49.70	54.23	111.39	22.74	80.17	217.10	79.05
矿坑水 (N=7)	最小值	3.69	479	4.27	0.68	0.02	0.38	1.16	5.73	0.01	0.001
	最大值	9.65	1 656	16.15	9.25	0.12	8.17	9.64	22.27	0.02	0.05
	平均值	7.47	1 246.14	10.45	6.04	0.08	2.97	4.23	15.55	0.02	0.02
	标准偏差	1.87	386.76	3.82	2.93	0.03	2.63	2.94	6.55	0.01	0.02
	变异系数	24.99	31.04	36.52	48.44	37.80	88.59	69.44	42.09	34.45	87.59

1) 单位说明: pH 为无量纲, TDS 为 mg·L⁻¹, 其他指标为 mmol·L⁻¹, 变异系数为 %

小黄泥河流域河水 TDS 值变化范围为 154~460 mg·L⁻¹, 均值为 257.39 mg·L⁻¹, 变异系数为 26.34%, 其变化相对 pH 较明显. 其中干流 TDS 值变化范围为 154~246 mg·L⁻¹, 均值为 223.7 mg·L⁻¹, 变异系数为 10.9%, 明显低于流域总体的变异系数. 上游支流 TDS 值变化范围为 246~354 mg·L⁻¹, 均值为 288.86 mg·L⁻¹, 变异系数为 14.45%; 中游 TDS 值变化范围为 182~276 mg·L⁻¹, 均值为 216 mg·L⁻¹, 变异系数为 11.77%; 下游 TDS 值变化范围为 162~460 mg·L⁻¹, 均值为

306.3 mg·L⁻¹, 变异系数为 29.91%. 矿坑水 TDS 值变化范围为 479~1 656 mg·L⁻¹, 均值为 1 246.14 mg·L⁻¹, 变异系数为 31.04%, 变化幅度较大. 自上游到下游, 小黄泥河干流 TDS 值变化均不大, 而各支流 TDS 值表现为先减小后增加的趋势 [图 2(b)], 下游支流明显受到矿业活动的影响, TDS 值相对较高, 变化幅度也较大.

对比南北盘江、西江和珠江流域丰水期 pH 和 TDS 值, 南盘江 pH 均值为 7.9, TDS 均值为 319 mg·L⁻¹, 北盘江 pH 均值为 8.1, TDS 均值为 302

$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ [19,24], 西江干流 pH 均值为 8.16, TDS 均值为 $225.03 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ [17], 珠江流域 pH 均值为 7.7, TDS 均值为 $241.4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ [18], 小黄泥河流域河水 pH 均值接近南北盘江和西江流域, TDS 值低于南北盘江的均值, 略高于西江和珠江的均值, 但小黄泥河干流河水 TDS 值与西江干流相当, 略低于珠江流域均值, 主要受到流域岩性和人类活动的影响。

3.2 主要离子组分特征

小黄泥河流域河水阳离子浓度均值大小依次为: $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$, 优势阳离子为 Ca^{2+} , 浓度为 $1.69 \sim 4.77 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 均值为 $2.92 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 占阳离子总和的 36%~85%, 均值为 69%, 变异系数为 20.03%, 表明其含量在流域内变化不大。 $c(\text{Mg}^{2+})$ 为 $0.35 \sim 1.93 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 均值为 $0.76 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 占阳离子总和的 6.1%~27.9%, 均值为 17.2%, 变异系数为 49.7%。 阴离子浓度均值大小依次为: $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$, 优势阴离子为 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} , 其中 $c(\text{HCO}_3^-)$ 为 $0.78 \sim 3.77 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 均值为 $2.51 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 占阴离子总和的 21%~91%, 均值为 65%, 变异系数为 22.74%; 而 $c(\text{SO}_4^{2-})$ 为 $0.18 \sim 5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 均值为 $1.31 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 占阴离子总和的 8%~77%, 均值为 30%, 变异系数为 80.17%, 变化较大; 两者占总阴离子浓度的 95% 以上 (表 1)。 小黄泥河流域河水阴阳离子总体顺序与南北盘江流域及西江干流离子组成相似, $c(\text{Ca}^{2+})$ 与西江河水相当 [16~19], 但 $c(\text{Mg}^{2+})$ 和

$c(\text{HCO}_3^-)$ 占比偏低, 而 $c(\text{SO}_4^{2-})$ 相对较高, 其均值 ($1.31 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) 明显高于南北盘江、西江及珠江流域的均值 [17,19], 反映了人类活动尤其是矿业活动对小黄泥河流域水化学组分具有较显著的影响。 流域内 K^+ 、 Cl^- 和 NO_3^- 浓度均较低, $c(\text{K}^+)$ 为 $0.01 \sim 0.12 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 均值为 $0.045 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 变异系数 54.23%; $c(\text{Cl}^-)$ 为 $0.02 \sim 2.19 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 均值为 $0.21 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 变异系数 217.21%; $c(\text{NO}_3^-)$ 为 $0.03 \sim 0.26 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 均值为 $0.07 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 变异系数 79.05%, 均表现出低浓度和高变异系数的特征, 在流域内分布较不均匀, 推测为人类活动的影响, 其中除 $c(\text{Cl}^-)$ 与南盘江流域相当外, $c(\text{K}^+)$ 和 $c(\text{NO}_3^-)$ 均小于南盘江流域的均值 [17,19], 反映了流域内农业活动对河水的影响相对较小。

小黄泥河干流阴离子以 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 为主, 阳离子以 Ca^{2+} 为主, 分别占阴阳离子总和的 73%、21% 和 75%, 变异系数分别为 10.2%、27.66% 和 9.67%, 与流域总体情况相似, HCO_3^- 和 Ca^{2+} 浓度稳定, 而 SO_4^{2-} 变化相对较大, 水化学类型主要为 $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ 型, 局部为 $\text{HCO}_3\cdot\text{SO}_4\text{-Ca}$ 型; 上游支流 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 占阴离子总和的 54% 和 31%, Ca^{2+} 和 $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ 占阳离子总和的 61% 和 26%, Na^+ 浓度明显偏高, 各离子变异系数均较大, Cl^- 和 Na^+ 变异系数分别为 116% 和 73%, 水化学类型也较复杂, 从 $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ 和 $\text{HCO}_3\cdot\text{SO}_4\text{-Ca}$ 型到 $\text{HCO}_3\cdot\text{SO}_4\text{-Ca}\cdot\text{Na}$

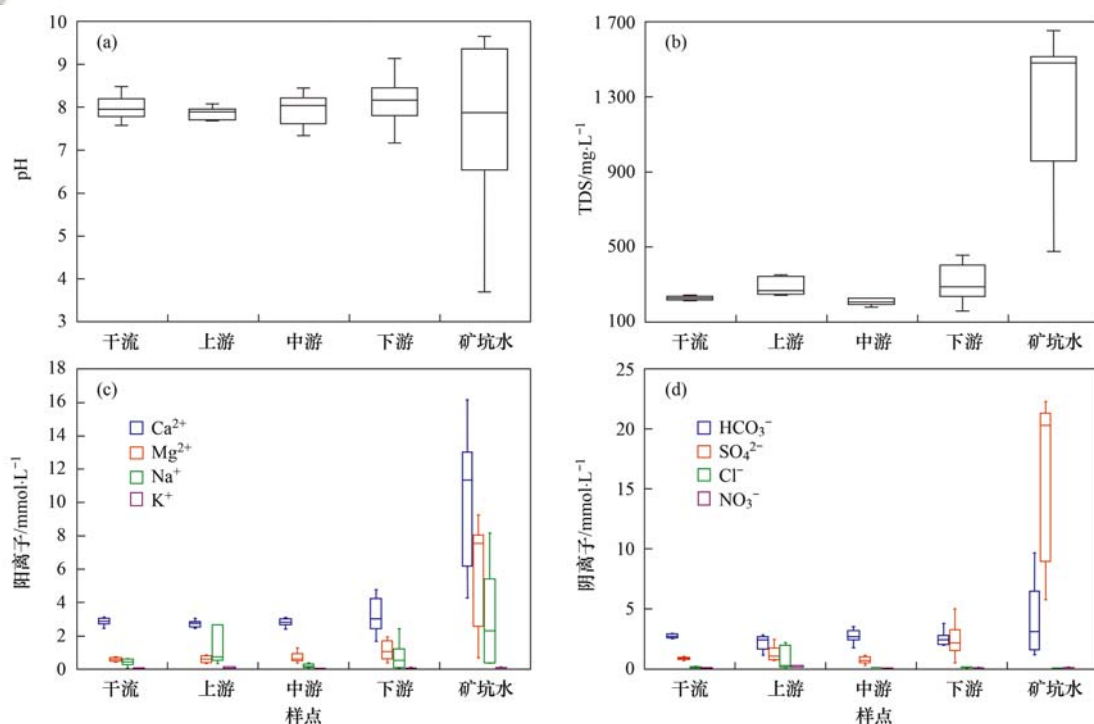


图 2 小黄泥河流域不同河段河水 pH、TDS 值和离子浓度分布

Fig. 2 Distributions of pH, TDS values, and ion content of river water in different sections of Xiaohuangni River basin

型水均可见;中游支流 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 占阴离子总和的 77% 和 21%, Ca^{2+} 占阳离子总和的 76%, 变异系数略高于干流, 水化学类型以 HCO_3^- -Ca 型为主, 其次为 $\text{HCO}_3^- \cdot \text{SO}_4$ -Ca 型; 下游支流 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 分别占阴离子总和的 53% 和 46%, SO_4^{2-} 占比明显增高, Ca^{2+} 占阳离子总和的 64%, 各离子变异系数均明显增大, 水化学类型以 $\text{HCO}_3^- \cdot \text{SO}_4$ -Ca 型为主, 可见 HCO_3^- -Ca 和 $\text{HCO}_3^- \cdot \text{SO}_4$ -Ca·Mg(Na) 型等, 反映出地层岩性和人类活动对不同河段河水影响的差别, 尤其是下游支流表现最为明显(图 2 和图 3)。

流域下游是矿业活动的主要区域, 矿坑水多位于下游支流周边, 矿坑水均具有较高的 SO_4^{2-} 浓度, $c(\text{SO}_4^{2-})$ 为 $5.73 \sim 22.27 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 均值为 $15.55 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 占阴离子总和的 50%~95%, 均值达到 76.8%, $c(\text{HCO}_3^-)$ 均值为 $4.23 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 占阴离子总和的 23%, 阳离子以 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 为主, 局部 Na^+ 浓度也较高, 分别占阳离子总和的 56%、28% 和 16%, 水化学类型主要为 SO_4 -Ca·Mg 和 $\text{HCO}_3^- \cdot \text{SO}_4$ -Ca·Na 型, 其 SO_4^{2-} 主要来源于煤系地层中黄铁矿的氧化, 这也是流域范围内河水中 SO_4^{2-} 的主要来源。

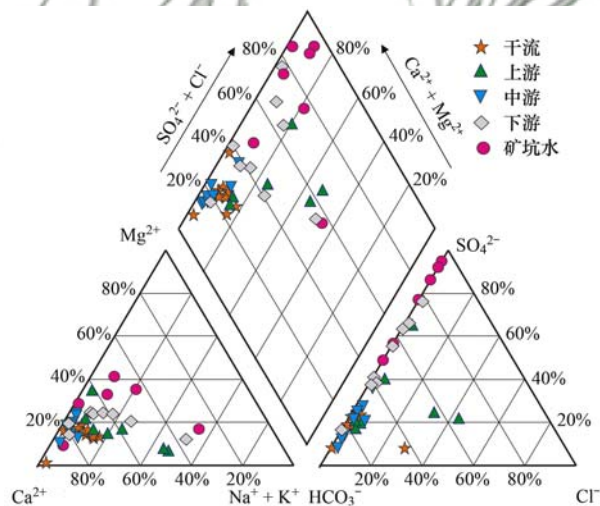


图 3 小黄泥河流域水化学成分 Piper 三线图

Fig. 3 Piper diagram of water chemical composition in Xiaohuangni River basin

3.3 矿物饱和度

饱和度(SI)描述了河水在平衡状态相对于溶解矿物的定量偏差, 可以反映地表水组分的存在形式^[25]. 用 PHREEQC 软件计算了研究区水样品的饱和指数, 结果如图 4 所示, 小黄泥河流域河水样品中, 除个别点外(G5), 方解石均达到了饱和, 其饱和度(SI_{Cal})范围为 $-0.17 \sim 1.49$, 均值为 0.64; 干流白云石均达到了饱和, 但部分支流水样未达到饱和, 其饱和度(SI_{Dol})范围为 $-0.87 \sim 2.29$, 均值为 0.72; 所有水样石膏均处于未饱和状态, 其饱和度

(SI_{Gyp})在 $-2.57 \sim -0.92$ 之间, 均值为 -1.77 , 表明河水中较高 SO_4^{2-} 的浓度不致于与 Ca^{2+} 作用而沉淀, 而方解石和白云石则很可能因为过饱和而产生沉淀. 随着 TDS 的增加, 石膏饱和度呈缓慢增加的趋势, 而方解石和白云石饱和度则保持稳定, 甚至有略微下降的趋势(图 4)。

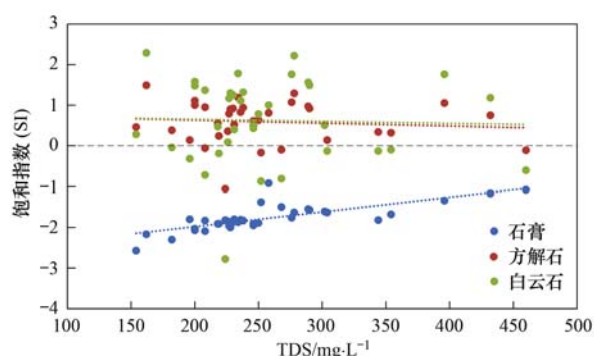


图 4 小黄泥河流域河水样品矿物饱和度与 TDS 关系

Fig. 4 Relationship diagram of SI vs. TDS in Xiaohuangni River basin

3.4 各化学指标之间的相互关系

相关性分析可以判断水化学组分中的离子是否为同一来源, 同一来源的离子组分相关性较强, 否则相关性较差^[26]. 黄泥河流域河水各离子指标相关性(不包括矿坑水)显示(表 2), TDS、 SO_4^{2-} 、 SI_{Gyp} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 和 K^+ 均具有较强的相关性, 表明 TDS 主要由 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等离子贡献. TDS 和 SO_4^{2-} 相关关系显著, 相关系数为 0.84; 与 HCO_3^- 、 Cl^- 和 NO_3^- 相关性较差, 相关系数分别为 0.03、0.35 和 0.24, 表明阴离子中 SO_4^{2-} 对 TDS 的贡献较大, 同时 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 具有较强的相关性, 与 K^+ 相关性也较高, 推测 SO_4^{2-} 广泛参与到了各类岩石的风化过程中. SI_{Cal} 、 SI_{Dol} 和 HCO_3^- 显著相关, 但和 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 相关性较低, 同时 HCO_3^- 与 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 具一定的相关关系, 相关系数分别为 0.45 和 0.38, 与 Na^+ 呈负相关关系, 相关系数为 -0.31 , 可能受到碳酸盐岩溶解和阳离子交换作用的影响, 区内方解石和白云石都接近饱和, 可能还存在方解石和白云石的沉淀. SI_{Cal} 和 SI_{Dol} 与 SO_4^{2-} 、 SI_{Gyp} 和 NO_3^- 均为负相关关系, 表明河水中 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的增加有利于方解石和白云石的溶解. Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 K^+ 之间均具有一定的相关关系, 可能为硅酸盐岩的溶解所致. Cl^- 、 Na^+ 、 K^+ 和 NO_3^- 之间相关关系均较高, 表明四者可能有共同的来源, 如农业活动和生活污水的排放等, 上游局部支流河段 Cl^- 和 Na^+ 含量较高, 达到了 $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上, 推测为受到了生活污水排放的影响。

表 2 小黄泥河流域河水各指标相关关系¹⁾

Table 2 Correlation coefficients between major ions of river water in Xiaohuangni River basin													
	pH	TDS	Ca ²⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	SI _{Gyp}	SI _{Cal}	SI _{Dol}
pH	1												
TDS	-0.15	1											
Ca ²⁺	-0.10	0.67 **	1										
K ⁺	-0.12	0.74 **	0.49 **	1									
Mg ²⁺	0.07	0.72 **	0.87 **	0.36 *	1								
Na ⁺	-0.09	0.53 **	-0.22	0.50 **	-0.13	1							
Cl ⁻	-0.10	0.35 *	-0.09	0.69 **	-0.24	0.75 **	1						
SO ₄ ²⁻	-0.20	0.84 **	0.56 **	0.41 *	0.69 **	0.31	-0.02	1					
HCO ₃ ⁻	0.20	0.03	0.45 **	0.04	0.38 *	-0.31	-0.19	-0.28	1				
NO ₃ ⁻	-0.13	0.24	-0.16	0.63 **	-0.28	0.55 **	0.68 **	-0.01	-0.27	1			
SI _{Gyp}	-0.15	0.76 **	0.55 **	0.41 *	0.59 **	0.29	0.06	0.76 **	-0.08	0.16	1		
SI _{Cal}	0.94 **	-0.10	0.11	-0.07	0.21	-0.20	-0.13	-0.25	0.51 **	-0.20	-0.15	1	
SI _{Dol}	0.93 **	-0.03	0.17	-0.06	0.30	-0.21	-0.18	-0.17	0.52 **	-0.24	-0.08	0.99 **	1

1) ** 表示在 0.01 水平(双侧)上显著相关, * 表示在 0.05 水平(双侧)上显著相关

4 讨论

4.1 河水主要离子来源

4.1.1 岩石风化的影响

Gibbs 图常用来推断自然水中的水文地球化学过程,根据 TDS 与 $[Cl^-]/[Cl^- + HCO_3^-]$ 和 $[Na^+]/[Na^+ + Ca^{2+}]$ 的关系,可以反映出河水主要组分趋于“降水控制类型”、“岩石风化类型”或“蒸发-浓缩类型”,从而定性地判断岩石风化、大气降水、蒸发-浓缩作用等对河流化学的影响^[27,28]. 将小黄泥河流域水样投绘到 Gibbs 图中(图 5),发现河水化学组分主要受到岩石风化的控制. 水样点在 TDS 与 $[Cl^-]/[Cl^- + HCO_3^-]$ 关系中较为集中,在 TDS 与 $[Na^+]/[Na^+ + Ca^{2+}]$ 关系中则向蒸发-浓缩端有所

偏移,推测为 Na^+ 的来源相对复杂,受到人类活动和阳离子交换作用等的影响,致使部分 $[Na^+]/[Na^+ + Ca^{2+}]$ 值偏高,向蒸发-浓缩端偏移,而 Cl^- 比较稳定,故在分析中以 Cl^- 为主. 另外,矿坑水具有较高的 TDS 和较低的 $[Cl^-]/[Cl^- + HCO_3^-]$ 比值,落在了 Gibbs 图框外. 有研究认为,全球地表水的离子组分值几乎均在 Gibbs 图框内,但也会出现水样点落于框外的情况,其原因可能为受到人类活动如矿业开发等的影响^[29].

天然河水中水化学组分除受大气降雨影响外,主要来自碳酸盐岩、硅酸盐岩和盐岩的溶解^[25]. 由于 $[Ca^{2+}/Na^+]$ 、 $[Mg^{2+}/Na^+]$ 不受流速、稀释和蒸发作用的影响^[26], $[Mg^{2+}/Ca^{2+}]$ 可以反映 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的来源^[30],常用 $[Ca^{2+}/Na^+]$ 和 $[Mg^{2+}/Na^+]$

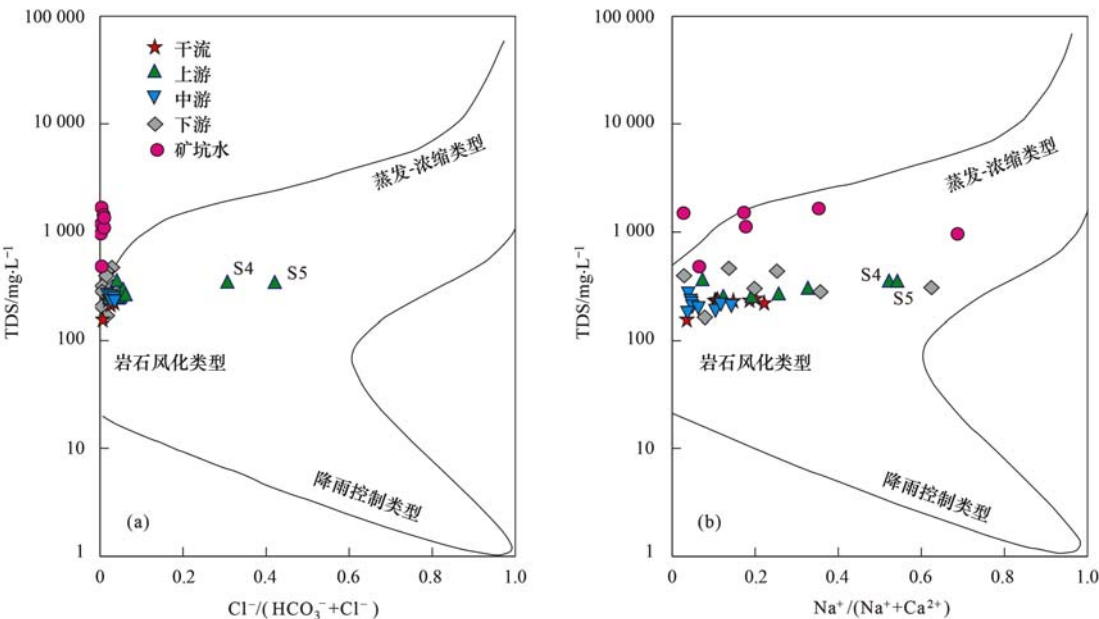


图 5 研究区水样品 Gibbs 图

Fig. 5 Gibbs map of water samples in the study area

与 $[\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}]$ 和 $[\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}]$ 的关系揭示水体中主要离子的来源^[31]。如图6所示,小黄泥河流域地表水主要落在碳酸盐岩和硅酸盐岩之间,表明其水化学组分受到两者的共同影响。同时可以看出,中游地表水靠近碳酸盐岩端元,而上游和下游地表水从碳酸盐岩到硅酸盐岩均有分布,与地层岩性的分布较为一致。干流水点也位于中间位置,表明干流水也受到两者的综合影响。所有水样点均远离蒸发岩端元,表明蒸发岩对小黄泥河流域河水组分的贡献较小。地表水点均位于白云岩和灰岩之间[图6(b)],反映了区内灰岩和白云岩均对河水组分有所贡献。

天然水体中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 主要来自碳酸盐岩、硅酸盐岩和蒸发岩的溶解, HCO_3^- 主要来自碳酸盐岩和硅酸盐的溶解^[26, 28],受人类活动的影响较小。当主要来自碳酸盐岩溶解时, $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$ 应为1:1关系,当有硫酸参与碳酸盐岩溶解或有膏岩参与溶解时,则 $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}]$ 趋于1:1关系^[11]。如图7(a)所示,流域内水点均落在 $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$ 1:1线上方,表明 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 有碳酸盐岩之外的来源。将 SO_4^{2-} 加入以后[图7(b)],大多数地表水样均落在了 $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}]$ 的1:1线上,因为研究区蒸发岩含量较少,图6(a)也显示蒸发岩对地表水贡献较小,故推测为硫酸参与溶解碳酸盐岩所致。矿坑水和下游地表水均落在了1:1线下方,表明还有多余的 SO_4^{2-} 需要 Na^+ 和 K^+ 等阳离子来平衡,反映了硅酸盐溶解的存在;有研究表明,当 $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+} > 2$

时,有部分 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 来自于硅酸盐岩的溶解^[30, 31],研究区地表水中 $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ 值范围2.4~7.5,均值为4.34,也表明硅酸盐贡献了部分 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子。

研究区矿业活动发达,煤系地层中含有大量黄铁矿,矿坑水和煤矸石淋滤水中 SO_4^{2-} 通过降雨、淋滤和排放等途径进入地表水中。当硫酸溶解碳酸盐岩时, $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$ 应为2, $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HCO}_3^-]$ 应为1;碳酸参与碳酸盐岩溶解时, $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$ 应为1,而硫酸和碳酸共同参与碳酸盐岩溶解时, $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$ 应为1.5, $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HCO}_3^-]$ 应为0.5^[29, 32]。小黄泥河干流 $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$ 均值1.28,与南盘江江边街站(1.31)相当^[14],而上、中、下游均值分别为1.62、1.32和2.06,略高于干流均值,矿坑水范围为1.05~17.5,均值为6.73[图7(c)],表明硫酸广泛参与到了碳酸盐岩的风化过程中,尤以上下游支流最为明显,矿坑水和部分下游地表水落在 $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 1:1线上,表明硫酸主导了其风化过程。

同时,研究区水样点均落在 $[\text{Na}^+]/[\text{Cl}^-]$ 1:1线上方[图7(d)],地表水中 $[\text{Na}^+]/[\text{Cl}^-]$ 值多在1.1~5.5之间,最大可达30以上,平均5.54;矿坑水 $[\text{Na}^+]/[\text{Cl}^-]$ 值范围16~398,均值195,表明 Na^+ 浓度远远高于 Cl^- , Na^+ 还有岩盐溶解之外的来源,如人类活动和硅酸盐岩的溶解等。结合图7(b)和7(d),表明硫酸不仅参与了碳酸盐岩的溶解,对硅酸盐岩的溶解也有一定的促进作用。

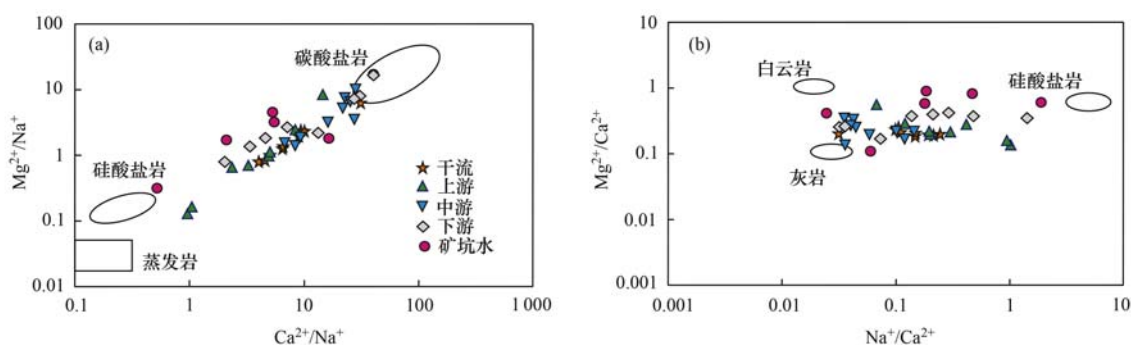


图6 小黄泥河流域 $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ 与 $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ 和 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 与 $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ 关系

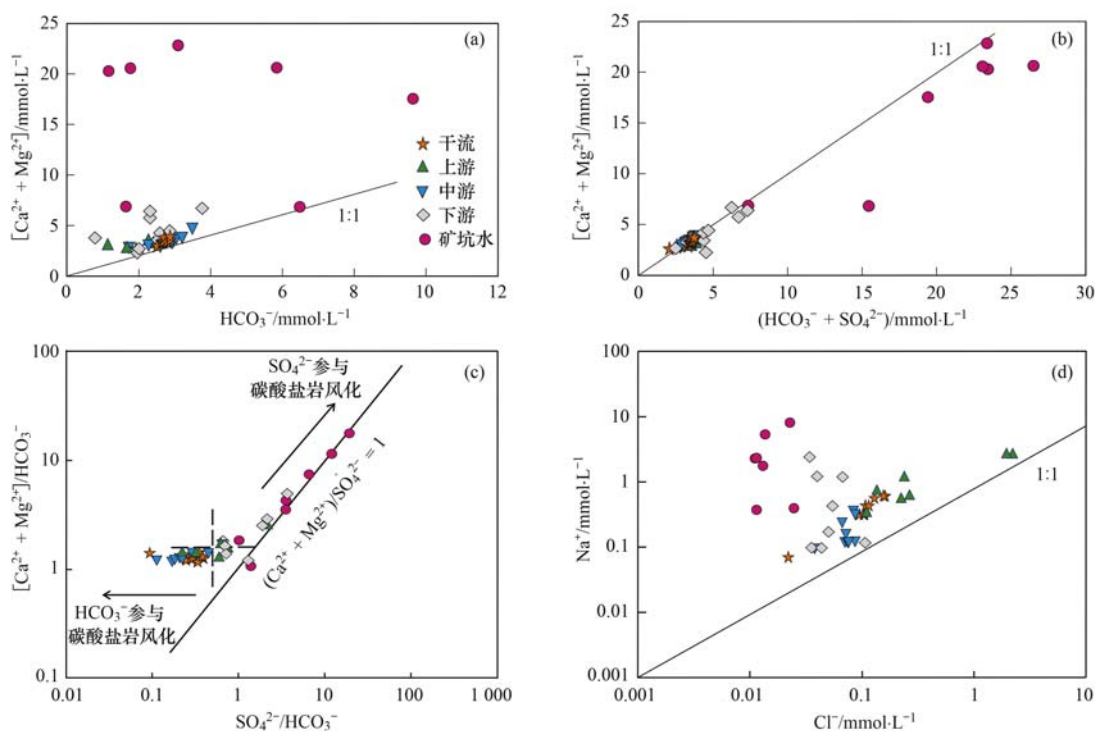
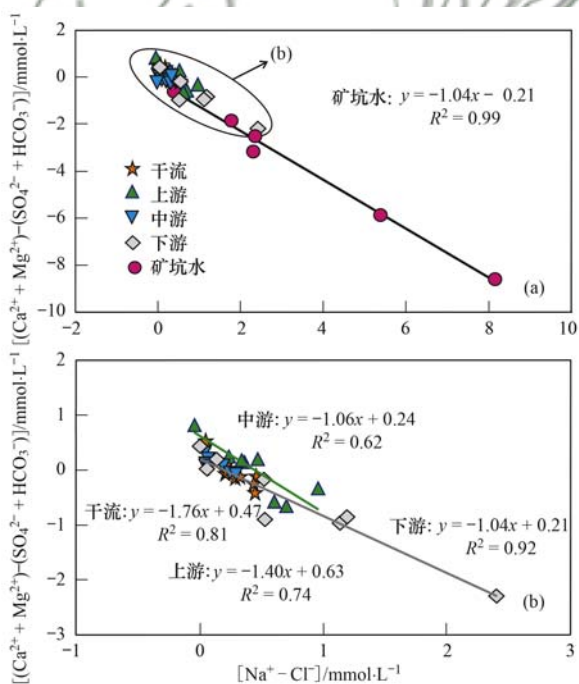
Fig. 6 Relationship diagram of $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ vs. $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ and $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ vs. $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ in Xiaohuangni River basin

4.1.2 阳离子交替吸附作用

在一定条件下,颗粒将吸附某些阳离子,而将其原来吸附的部分阳离子释放到水中,从而改变天然水的水化学组分,这就是阳离子交替吸附作用^[26, 33]。 $[\text{Na}^+ - \text{Cl}^-]/[(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) - (\text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^-)]$ 比值可以反映水体中是否存在阳离子交换作用^[30],如图8所示,小黄泥河流域地表水及矿坑

水均表现出明显的负相关关系,矿坑水相关系数达0.99,干流和各支流相关系数在0.62~0.92之间,表明流域内普遍发生了阳离子交替吸附作用。

氯碱指数(CAI-1和CAI-2)可以检验水体中阳离子交换反应的类型和强度,若水中 Na^+ 和 K^+ 置换含水介质中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} ,则指数为正值,反之为负值,同时,CAI-1和CAI-2绝对值越大,阳离子

图7 研究区河水 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 和 Cl^- 离子比例关系Fig. 7 Relationships diagrams of Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , and Cl^- in the study area图8 研究区 $[\text{Na}^+ - \text{Cl}^-]$ 与 $[(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) - (\text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^-)]$ 关系Fig. 8 Relationships diagrams of $[\text{Na}^+ - \text{Cl}^-]$ vs. $[(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) - (\text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^-)]$ in the study area

交替吸附作用越易发生^[34,35]. 氯碱指数计算公式见文献[34]. 研究区地表水 CAI-1 值范围为 -71.58 ~ -0.26, 均值为 -5.85, CAI-2 值范围为 -0.02 ~ -0.53, 均值为 -0.11, 矿坑水 CAI-1 和 CAI-2 均值

分别为 -199.92 和 -0.16, 表明流域内主要为水体中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子置换岩石中的 Na^+ 离子, 且下游阳离子交替吸附作用强于中上游, 推测为受到了 SO_4^{2-} 的影响, 硫酸溶解碳酸盐岩使水中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度增加, 使其趋于饱和, 而多余的 SO_4^{2-} 也需要更多阳离子来平衡, 从而导致 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 不断置换 Na^+ 离子, 这也是 Na^+ 与 SO_4^{2-} 呈正相关关系, 而与 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 呈负相关关系的原因.

4.1.3 人类活动影响

人类活动对地表水的水化学演化有着非常重要的影响, 主要体现在 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^- 和 Na^+ 等离子组分的变化. SO_4^{2-} 主要源于矿业活动, Cl^- 、 NO_3^- 和 Na^+ 则受到农业活动、生活污水等的影响^[36,37]. 因 NO_3^- 是反映人类活动的特征离子^[1], 常用 $[\text{NO}_3^-/\text{Na}^+]$ 与 $[\text{Cl}^-/\text{Na}^+]$ 来指示人为活动输入对河水硝酸盐组成的影响^[11,26], 如图 9(a) 所示, 小黄泥河河水 $[\text{NO}_3^-/\text{Na}^+]$ 与 $[\text{Cl}^-/\text{Na}^+]$ 值具有一定的相关关系, 且向着农业活动端偏移, 表明受到了农业活动的影响; 而矿坑水和下游部分地表水 $[\text{NO}_3^-/\text{Na}^+]$ 和 $[\text{Cl}^-/\text{Na}^+]$ 值均小于 0.1 甚至 0.01, 落在图的左下方, 反映了矿业活动对研究区河水的影响.

根据 $[\text{SO}_4^{2-}/\text{Ca}^{2+}]$ 与 $[\text{NO}_3^-/\text{Ca}^{2+}]$ 的关系可以判别不同人类活动对地表水的影响^[38], 矿业活动具有较高的 $[\text{SO}_4^{2-}/\text{Ca}^{2+}]$ 值, 而农业活动则具有较高的 $[\text{NO}_3^-/\text{Ca}^{2+}]$ 值, 研究区矿坑水和下游地表水落

在图的左上侧,具有较高的 $[\text{SO}_4^{2-}/\text{Ca}^{2+}]$ 值和较低的 $[\text{NO}_3^-/\text{Ca}^{2+}]$ 值,表明受矿业活动影响显著;而上游地表水则具有相对较高的 $[\text{NO}_3^-/\text{Ca}^{2+}]$ 值,表明上游地表水受农业活动影响相对中下游较强.干流和中游地表水落在图的左下角,表明其受农

业活动和矿业活动的影响相对较小[图 9(b)]. 总体来看,研究区地表水中 $[\text{SO}_4^{2-}/\text{Ca}^{2+}]$ 值范围 0.08~1.52,均值为 0.44,而 $[\text{NO}_3^-/\text{Ca}^{2+}]$ 值范围 0.007~0.09,均值为 0.025,表明受矿业活动的影响更为显著.

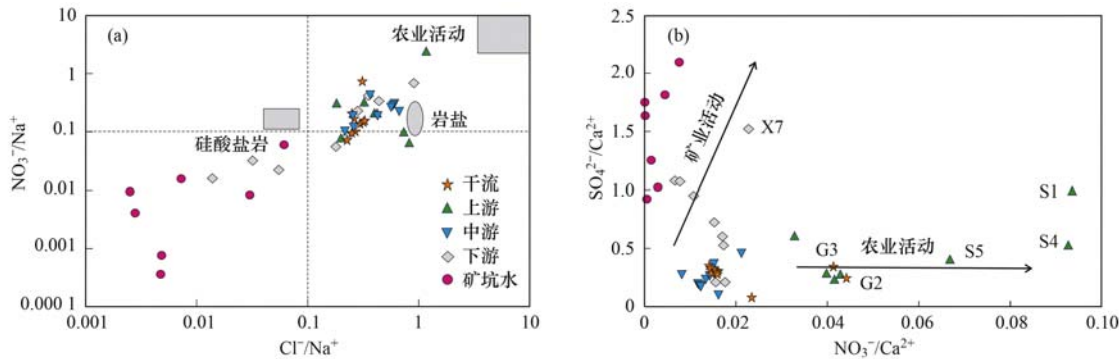


图 9 研究区 $[\text{NO}_3^-/\text{Na}^+]$ 与 $[\text{Cl}^-/\text{Na}^+]$ 和 $[\text{SO}_4^{2-}/\text{Ca}^{2+}]$ 与 $[\text{NO}_3^-/\text{Ca}^{2+}]$ 关系

Fig. 9 Relationships diagrams of $[\text{NO}_3^-/\text{Na}^+]$ vs. $[\text{Cl}^-/\text{Na}^+]$ and $[\text{SO}_4^{2-}/\text{Ca}^{2+}]$ vs. $[\text{NO}_3^-/\text{Ca}^{2+}]$ in the study area

4.2 河水水化学控制因素分析

因子分析可以在不损失原始数据主要信息的前提下,缩减数据分析的工作量,最大限度地提高结论的准确性^[39]. 因为 pH 与其他指标相关性均较低(表 2),故不参与分析. 使用 SPSS19.0 软件,运用小黄泥河流域地表水数据(不包括矿坑水),采用主成分分析法,提取特征值>1 的主因子,得到 3 个公因子,累积贡献率可达 89.23%,基本解释了研究区水化学数据的信息. 采用最大方差旋转法得到旋转成分矩阵,见表 3.

表 3 研究区水样旋转成分矩阵

Table 3 Rotational composition matrix of water samples in the study area

指标	F ₁	F ₂	F ₃
TDS	0.889	0.426	-0.056
Ca ²⁺	0.836	-0.054	0.464
Mg ²⁺	0.915	-0.183	0.279
Na ⁺	0.124	0.772	-0.402
K ⁺	0.506	0.790	0.177
HCO ₃ ⁻	0.098	-0.132	0.925
SO ₄ ²⁻	0.903	0.035	-0.412
Cl ⁻	-0.058	0.937	-0.045
NO ₃ ⁻	-0.115	0.854	-0.101
特征值	3.438	3.065	1.528
贡献率/%	38.196	34.056	16.98
累积贡献率/%	38.196	72.252	89.232

由表 3 可知,F₁ 因子贡献率为 38.2%,主要载荷为 TDS、Ca²⁺、Mg²⁺ 和 SO₄²⁻,K⁺ 也有较大的载荷,均与 F₁ 呈正相关关系,代表了硫酸参与的碳酸盐岩和硅酸盐岩溶解对地表水化学组分的贡献,进一步说明了矿业活动通过大气降雨、煤矸石淋滤和矿坑水排放产生的 SO₄²⁻ 离子显著的影响了小黄泥

河流域水化学组分的演化过程,SO₄²⁻ 是影响小黄泥河流域地表水水化学特征的关键因子;F₂ 因子贡献率为 34.05%,主要载荷为 Cl⁻、NO₃⁻、Na⁺ 和 K⁺,与 F₂ 呈正相关关系,主要代表了农业活动和生活污水对河水水化学组分的影响,虽然其浓度值均不高,但对流域河水的影响是广泛而普遍的;F₃ 因子贡献率为 16.98%,主要载荷为 HCO₃⁻ 的离子,Ca²⁺、Mg²⁺、SO₄²⁻ 和 Na⁺ 也有较高的载荷,其中 HCO₃⁻、Ca²⁺、Mg²⁺ 和 F₃ 正相关,SO₄²⁻、Na⁺ 和 F₃ 负相关,反映碳酸参与的碳酸盐岩溶解和阳离子交换作用对河水水化学组分的影响,因河水中方解石和白云石过饱和,故碳酸盐岩的溶解受到制约,同时阳离子交换作用也致使 Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 离子载荷降低,而 Na⁺ 载荷增加,表明碳酸参与的碳酸盐溶解和阳离子交换作用也是影响河水水化学组分的一个重要因素.

由此可以看出,人类活动对小黄泥河流域河水水化学组分特征的影响是广泛的,矿业活动不仅改变了河水主要离子的浓度,其排放的硫酸还广泛参与甚至主导了岩石的风化溶解过程,而农业活动也显著增加了河水中的 Cl⁻、NO₃⁻、Na⁺ 和 K⁺ 离子浓度,表明了人类活动是小黄泥河流域河水水化学组分变化的关键驱动因子.

4.3 河水水化学组分贡献来源

为进一步研究大气降雨、岩石风化、人类活动对流域河水水化学组分的贡献比重,利用化学物质平衡法来定量计算不同来源的贡献率,其质量守恒方程式为^[40,41]:

$$[X]_{\text{riv}} = [X]_{\text{pre}} + [X]_{\text{sil}} + [X]_{\text{car}} + [X]_{\text{anth}}$$

式中 X 为任意元素, $[X]_{\text{riv}}$ 、 $[X]_{\text{pre}}$ 、 $[X]_{\text{sil}}$ 、 $[X]_{\text{car}}$ 、

和 $[X]_{\text{atm}}$ 分别为风化过程中河水、降水、硅酸岩、碳酸岩和人类活动贡献的 X 浓度,单位为 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.研究区蒸发盐出露较少,故不考虑蒸发岩的影响.研究区属珠江源区、西江上游,覃小群等^[14]的研究认为珠江流域 $[\text{Cl}]_{\text{大气}}$ 约为 $0.027\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,邹君宇等^[24]总结西江源区数据,认为 $[\text{Cl}]_{\text{大气}}$ 约 $0.026\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,因小黄泥河干流源区 Cl^{-} 浓度为 $0.022\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (表1),故选取 $0.022\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 作为研究区 $[\text{Cl}]_{\text{大气}}$ 值.根据贵阳雨水数据^[25]计算出各离子平均浓度比值($[\text{Na}^{+}/\text{Cl}^{-}] = 0.19$, $[\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^{-}] = 0.60$, $[\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^{-}] = 2.67$, $[\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^{-}] = 4.44$),其他大气输入的元素含量可以通过雨水中与 Cl^{-} 的浓度比率进行校正得到^[42,43]. NO_3^{-} 在不同地区降雨中差别较大,本次也选用其最小值($0.027\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)作为大气输入 $[\text{NO}_3^{-}]_{\text{大气}}$ 来源.

由于忽略蒸发岩的影响,可以认为 Cl^{-} 来源于大气降雨和人为输入,河水中超出 $[\text{Cl}]_{\text{大气}}$ 值的部分为人类来源,并与 Na^{+} 平衡.扣除大气输入后,忽视阳离子交替吸附作用的影响,认为 Na^{+} 来源于生活污水和硅酸盐岩的溶解;河水中 K^{+} 浓度很低,认为 K^{+} 全部来自硅酸盐岩溶解. Ca^{2+} 、 Mg^{2+}

和 HCO_3^{-} 来自碳酸盐岩和硅酸盐岩溶解, SO_4^{2-} 来自矿业活动中硫化物氧化, NO_3^{-} 来自农业活动和生活污水.本文采用硅酸盐岩风化的 $[\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^{+}] = 0.24$, $[\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^{+}] = 0.35$ 来估算不同岩石风化对河水的相对贡献^[44].计算结果如图10所示.

结果表明,岩石风化溶解是小黄泥河流域阴阳离子的主要来源,其中碳酸盐岩风化对河水离子组分贡献率 $30.38\% \sim 88.08\%$,均值为 63% ,略高于西江(56.6%),与北江(62.40%)相近,明显高于世界河流均值(35.0%);硅酸盐岩风化的贡献率范围 $2.56\% \sim 42.23\%$,均值为 16.33% ,明显高于西江(13.8%)和北江(4.43%),略高于世界河流均值(15.00%)^[31],两者贡献率均值占 80% 左右;矿业活动对河水离子的贡献主要表现为 SO_4^{2-} 的排放,贡献率在 $1.87\% \sim 34.53\%$ 之间,平均 13.4% ,在流域下游表现更为显著;农业活动和生活污水的贡献率多在 $1\% \sim 6\%$ 之间,局部高达 30% 以上,平均 4% ,主要集中在流域上游支流一带,二者(人类活动)对流域水化学组分的贡献可达 17% 左右;大气降雨的贡献率在 $1.47\% \sim 5.58\%$ 之间,平均 2.85% .

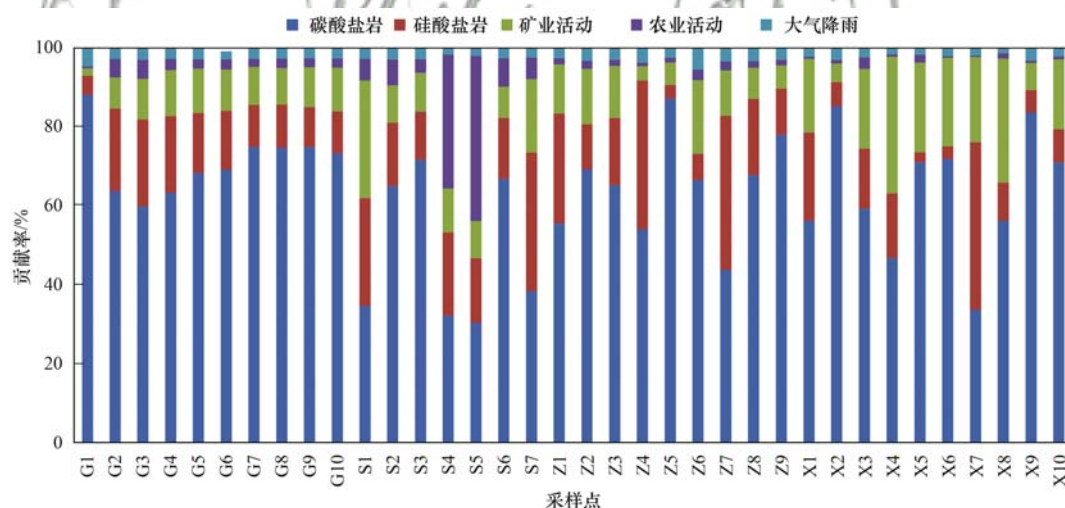


图10 小黄泥河流域不同岩性和人类活动对河水主要阴、阳离子贡献率

Fig. 10 Diagram showing the contribution rate of lithology and human activities to chemical composition of Xiaohuangni River basin

5 结论

(1)小黄泥河流域河水pH值总体呈弱碱性,变化范围为 $7.17 \sim 9.14$,均值为 8.00 ,接近南北盘江及西江流域均值;TDS值变化范围为 $154 \sim 460\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,均值为 $257.39\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,与西江干流相当,略低于珠江流域均值.优势阳离子为 Ca^{2+} ,平均占阳离子总和的 69% ;优势阴离子为 HCO_3^{-} 和 SO_4^{2-} ,分别占阴离子总和的 65% 和 30% .受人类活动影

响, SO_4^{2-} 、 Na^{+} 、 Cl^{-} 和 NO_3^{-} 在流域内分布较不均匀,变异系数均较高.矿物饱和指数显示河水中方解石和白云石均处于饱和状态,而石膏处于不饱和状态.

(2)小黄泥河干流水化学类型主要为 $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ 型,其支流水化学类型较复杂,从 $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ 过渡为 $\text{HCO}_3\cdot\text{SO}_4\text{-Ca}$ 型和 $\text{HCO}_3\cdot\text{SO}_4\text{-Ca}\cdot\text{Na}$ 型等.流域下游是矿业活动的主要区域,矿坑水中 SO_4^{2-} 占阴离子总和的 $50\% \sim 95\%$,均值为 76.8% ,水化学类型主

要为 $\text{SO}_4\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$ 型和 $\text{HCO}_3\cdot\text{SO}_4\text{-Ca}\cdot\text{Na}$ 型。

(3) Gibbs 图解、离子比例系数和因子分析等综合研究表明, 小黄泥河流域河水溶质主要受到岩石风化的控制, 硫酸和碳酸参与的碳酸盐岩和硅酸盐风化贡献了主要的离子组分, 阳离子交替吸附作用和人类活动也影响了河水的水化学组成。 SO_4^{2-} 是影响小黄泥河流域地表水水化学特征的关键因子, 农业活动和生活污水对河水水化学组分也有较大的影响, 尤其小黄泥河上、下游受人类活动影响较为显著。

(4) 利用正向推演模型定量计算不同来源的贡献率, 表明碳酸盐岩风化对河水离子组分贡献率均值为 63%, 硅酸盐岩风化的贡献率均值为 16.33%, 均高于西江流域均值; 矿业活动贡献率均值为 13.4%, 农业活动和生活污水的贡献率均值为 4%, 大气降雨的贡献率均值为 2.85%。

参考文献:

- [1] 吕婕梅, 安艳玲, 吴起鑫, 等. 贵州清水江流域丰水期水化学特征及离子来源分析[J]. 环境科学, 2015, 36(5): 1565-1572.
Lv J M, An Y L, Wu Q X, et al. Hydrochemical characteristics and sources of Qingshuijiang River basin at wet season in Guizhou Province[J]. Environmental Science, 2015, 36(5): 1565-1572.
- [2] 王雨山, 程旭学, 张梦南, 等. 黄河流域马莲河枯水期水化学特征及形成机制[J]. 环境化学, 2018, 37(1): 164-172.
Wang Y S, Cheng X X, Zhang M N, et al. Hydrochemical characteristics and formation mechanisms of Malian River in Yellow River basin during dry season[J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(1): 164-172.
- [3] 寇永朝, 华琨, 李洲, 等. 泾河支流地表水地下水的水化学特征及其控制因素[J]. 环境科学, 2018, 39(7): 3142-3149.
Kou Y C, Hua K, Li Z, et al. Major ionic features and their possible controls in the surface water and groundwater of the Jinghe River[J]. Environmental Science, 2018, 39(7): 3142-3149.
- [4] 黄奇波, 覃小群, 刘朋雨, 等. 乌江中上游段河水主要离子化学特征及控制因素[J]. 环境科学, 2016, 37(5): 1779-1787.
Huang Q B, Qin X Q, Liu P Y, et al. Major ionic features and their controlling factors in the upper-middle reaches of Wujiang River[J]. Environmental Science, 2016, 37(5): 1779-1787.
- [5] 秦勇, 张东, 赵志琦. 沁河流域水化学组成的空间和时间变化特征[J]. 生态学杂志, 2016, 35(6): 1516-1524.
Qin Y, Zhang D, Zhao Z Q. Spatial and temporal variations of hydrochemical compositions of river water in Qinhe basin[J]. Chinese Journal of Ecology, 2016, 35(6): 1516-1524.
- [6] 袁晓敏, 刘强, 马晓婧, 等. 白洋淀流域地表水水化学特征及控制因素[J]. 环境工程, 2020, 38(10): 1-6.
Yuan X M, Liu Q, Ma X J, et al. Hydrochemical characteristics and possible controls of the surface water in lake Baiyangdian basin[J]. Environmental Engineering, 2020, 38(10): 1-6.
- [7] 张杰, 周金龙, 曾妍妍, 等. 新疆叶尔羌河流域地表水水化学特征及控制因素[J]. 环境科学, 2021, 42(4): 1706-1713.
- [8] Zhang J, Zhou J L, Zeng Y Y, et al. Hydrochemical characteristic and their controlling factors in the Yarkant River basin of Xinjiang[J]. Environmental Science, 2021, 42(4): 1706-1713.
- [9] 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.
- [10] 刘松韬, 张东, 李玉红, 等. 伊洛河流域河水来源及水化学组成控制因素[J]. 环境科学, 2020, 41(3): 1184-1196.
Liu S T, Zhang D, Li Y H, et al. Water sources and factors controlling hydro-chemical compositions in the Yiluo River basin[J]. Environmental Science, 2020, 41(3): 1184-1196.
- [11] 徐谨立, 王志兵, 王希杰, 等. 广州流溪河河水主要化学组成时空分布特征及控制因素[J]. 地球化学, 2021, 50(2): 211-218.
Xu J L, Wang Z B, Wang X J, et al. Spatial and temporal variations of the river water chemistry in the Liuxihe River, Guangzhou, Guangdong[J]. Geochimica, 2021, 50(2): 211-218.
- [12] 何姜毅, 张东, 赵志琦. 黄河流域河水水化学组成的时间和空间变化特征[J]. 生态学杂志, 2017, 36(5): 1390-1401.
He J Y, Zhang D, Zhao Z Q. Spatial and temporal variations in hydrochemical composition of river water in Yellow River basin, China[J]. Chinese Journal of Ecology, 2017, 36(5): 1390-1401.
- [13] 郑江禹, 张强, 史培军, 等. 珠江流域多尺度极端降水时空特征及影响因子研究[J]. 地理科学, 2017, 37(2): 283-291.
Zheng J Y, Zhang Q, Shi P J, et al. Spatiotemporal characteristics of extreme precipitation regimes and related driving factors in the Pearl River basin[J]. Scientia Geographica Sinica, 2017, 37(2): 283-291.
- [14] 张连凯, 覃小群, 杨慧, 等. 珠江流域河流碳输出通量及变化特征[J]. 环境科学, 2013, 34(8): 3025-3034.
Zhang L K, Qin X Q, Yang H, et al. Transported fluxes of the riverine carbon and seasonal variation in Pearl River basin[J]. Environmental Science, 2013, 34(8): 3025-3034.
- [15] 覃小群, 蒋忠诚, 张连凯, 等. 珠江流域碳酸盐岩与硅酸盐岩风化对大气 CO_2 汇的效应[J]. 地质通报, 2015, 34(9): 1749-1757.
Qin X Q, Jiang Z C, Zhang L K, et al. The difference of the weathering rate between carbonate rocks and silicate rocks and its effects on the atmospheric CO_2 consumption in the Pearl River basin[J]. Geological Bulletin of China, 2015, 34(9): 1749-1757.
- [16] 孙海龙, 刘再华, 杨睿, 等. 珠江流域水化学组成的时空变化特征及对岩石风化碳汇估算的意义[J]. 地球与环境, 2017, 45(1): 57-65.
Sun H L, Liu Z H, Yang R, et al. Spatial and seasonal variations of hydrochemistry of the Pearl River and implications for estimating the rock weathering-related carbon sink[J]. Earth and Environment, 2017, 45(1): 57-65.
- [17] 王兵, 李心清, 袁洪林, 等. 西江干流水主要离子及锶同位素地球化学组成特征[J]. 地球化学, 2009, 38(4): 345-353.
Wang B, Li X Q, Yuan H L, et al. Geochemical characteristics

- of main ion and Sr isotope in the main channel of Xijiang River, South China[J]. *Geochimica*, 2009, **38**(4): 345-353.
- [17] 于爽, 孙平安, 杜文越, 等. 人类活动影响下水化学特征的影响; 以西江中上游流域为例[J]. *环境科学*, 2015, **36**(1): 72-79.
- Yu S, Sun P A, Du W Y, *et al.* Effect of hydrochemistry characteristics under impact of human activity: a case study in the upper reaches of the Xijiang River basin[J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(1): 72-79.
- [18] 吕品. 珠江流域丰水期河水水文地球化学特征研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2018.
- Lv P. Geochemical characteristics of river water during high-flow season in the Pearl River basin, South China[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2018.
- [19] 刘朋雨, 胡宝清, 覃小群, 等. 南盘江流域不同类型水水文地球化学特征[J]. *广西师范学院学报(自然科学版)*, 2013, **30**(1): 63-69.
- Liu P Y, Hu B Q, Qin X Q, *et al.* Hydrological and geochemical characteristics of different types of water in Nanpanjiang basin[J]. *Journal of Guangxi Teachers Education University (Natural Science Edition)*, 2013, **30**(1): 63-69.
- [20] 吴起鑫, 韩贵琳, 李富山, 等. 珠江源区南、北盘江丰水期水化学组成特征及来源分析[J]. *环境化学*, 2015, **34**(7): 1289-1296.
- Wu Q X, Han G L, Li F S, *et al.* Characteristic and source analysis of major ions in Nanpanjiang and Beipanjiang at the upper Pearl River during the wet season[J]. *Environmental Chemistry*, 2015, **34**(7): 1289-1296.
- [21] 马阔, 吴起鑫, 韩贵琳, 等. 南、北盘江流域枯水期水化学特征及离子来源分析[J]. *中国岩溶*, 2018, **37**(2): 192-202.
- Ma K, Wu Q X, Han G L, *et al.* Hydrochemical characteristics and sources of Nanpanjiang and Beipanjiang River basins during dry seasons[J]. *Carsologica Sinica*, 2018, **37**(2): 192-202.
- [22] 李继平, 姚章民. 小黄河流域水资源供需分析及合理配置探讨[J]. *人民珠江*, 2003, (5): 21-23.
- Li J P, Yao Z M. Analysis of water resources supply and demands and rational distribution capacity for Xiaohuangni River Basin[J]. *Pearl River*, 2003, (5): 21-23.
- [23] 肖文博, 王保华, 贺庆峰. 小黄河洪水资源利用研究[J]. *人民珠江*, 2015, **36**(6): 9-11.
- Xiao W B, Wang B H, He Q F. Research on utilization of flood resources in Xiao Huangni River[J]. *Pearl River*, 2015, **36**(6): 9-11.
- [24] 邹君宇. 西江源区河水水化学和碳同位素地球化学特征及物源分析[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2016.
- Zou J Y. Geochemical characteristics of major ions and carbon isotopes and its sources analysis in the upper reaches of Xi River, China[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2016.
- [25] 陈率, 钟君, 李彩, 等. 西南不同岩性混合小流域化学风化特征[J]. *生态学杂志*, 2020, **39**(4): 1288-1299.
- Chen S, Zhong J, Li C, *et al.* The chemical weathering characteristics of different lithologic mixed small watersheds in Southwest China[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2020, **39**(4): 1288-1299.
- [26] 张涛, 王明国, 张智印, 等. 然乌湖流域地表水水化学特征及控制因素[J]. *环境科学*, 2020, **41**(9): 4003-4010.
- Zhang T, Wang M G, Zhang Z Y, *et al.* Hydrochemical characteristics and possible controls of the surface water in Ranwu Lake basin[J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(9): 4003-4010.
- [27] 唐玺雯, 吴锦奎, 薛丽洋, 等. 锡林河流域地表水水化学主离子特征及控制因素[J]. *环境科学*, 2014, **35**(1): 131-142.
- Tang X W, Wu J K, Xue L Y, *et al.* Major ion chemistry of surface water in the Xilin River basin and the possible controls[J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(1): 131-142.
- [28] 周嘉欣, 丁永建, 曾国雄, 等. 疏勒河上游地表水水化学主离子特征及其控制因素[J]. *环境科学*, 2014, **35**(9): 3315-3324.
- Zhou J X, Ding Y J, Zeng G X, *et al.* Major ion chemistry of surface water in the upper reach of Shule River Basin and the possible controls[J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(9): 3315-3324.
- [29] 李学先. 酸性矿山废水影响下喀斯特流域水文地球化学特征及演化规律研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2018.
- Li X X. Study on hydrogeochemical characteristics and evolution rules of Karst basin under the effects of acid mine waste water[D]. Guiyang: Guizhou University, 2018.
- [30] 杨森, 李义连, 姜凤成, 等. 高店子幅水化学特征及水质评价[J]. *地质科技情报*, 2019, **38**(2): 226-234.
- Yang S, Li Y L, Jiang F C, *et al.* Hydrochemical characteristics and water quality assessment of surface water and groundwater in Gaodianzi map-area[J]. *Geological Science and Technology Information*, 2019, **38**(2): 226-234.
- [31] 袁建飞, 徐芬, 刘慧中, 等. 基于水化学和同位素的典型岩溶水系统溶质演化过程——以西昌市仙人洞为例[J]. *科学技术与工程*, 2019, **19**(17): 76-83.
- Yuan J F, Xu F, Liu H Z, *et al.* Application of hydrochemical and isotopic analysis to research a typical karst groundwater system: a case study at Xianrendong, Xichang city[J]. *Science Technology and Engineering*, 2019, **19**(17): 76-83.
- [32] 张东, 秦勇, 赵志琦. 我国北方小流域硫酸参与碳酸盐矿物化学风化过程研究[J]. *环境科学学报*, 2015, **35**(11): 3568-3578.
- Zhang D, Qin Y, Zhao Z Q. Chemical weathering of carbonate rocks by sulfuric acid on small basin in North China[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, **35**(11): 3568-3578.
- [33] 王晓曦, 王文科, 王周锋, 等. 滦河下游河水及沿岸地下水水化学特征及其形成作用[J]. *水文地质工程地质*, 2014, **41**(1): 25-33, 73.
- Wang X X, Wang W K, Wang Z F, *et al.* Hydrochemical characteristics and formation mechanism of river water and groundwater along the downstream Luanhe River, northeastern China[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2014, **41**(1): 25-33, 73.
- [34] 孙厚云, 王晨昇, 卫晓锋, 等. 大兴安岭南段巴音高勒流域水化学特征及驱动因子[J]. *环境化学*, 2020, **39**(9): 2507-2519.
- Sun H Y, Wang C S, Wei X F, *et al.* Hydrochemical characteristics and driving factors in the water of the Bayingaole basin, Southern Great Xing'an Range[J]. *Environmental Chemistry*, 2020, **39**(9): 2507-2519.
- [35] 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.
- [36] 余冲, 徐志方, 刘文景, 等. 韩江流域河水地球化学特征与硅酸盐岩风化——风化过程硫酸作用[J]. *地球与环境*,

- 2017, **45**(4): 390-398.
- Yu C, Xu Z F, Liu W J, *et al.* River water geochemistry of Hanjiang River, implications for silicate weathering and sulfuric acid participation[J]. *Earth and Environment*, 2017, **45**(4): 390-398.
- [37] 张旺, 王殿武, 雷坤, 等. 黄河中下游丰水期水化学特征及影响因素[J]. *水土保持研究*, 2020, **27**(1): 380-386, 393.
- Zhang W, Wang D W, Lei K, *et al.* Hydrochemical characteristics and impact factors in the middle and lower reaches of the Yellow River [J]. *Research of Soil and Water Conservation*, 2020, **27**(1): 380-386, 393.
- [38] 杨芬, 高柏, 葛勤, 等. 信江流域地下水水化学特征及形成机制[J]. *科学技术与工程*, 2021, **21**(9): 3505-3512.
- Yang F, Gao B, Ge Q, *et al.* Hydro-chemical characteristics and formation mechanism of groundwater in Xinjiang River Basin[J]. *Science Technology and Engineering*, 2021, **21**(9): 3505-3512.
- [39] 李俊霞, 苏春利, 谢先军, 等. 多元统计方法在地下水环境研究中的应用——以山西大同盆地为例[J]. *地质科技情报*, 2010, **29**(6): 94-100.
- Li J X, Su C L, Xie X J, *et al.* Application of multivariate statistical analysis to research the environment of groundwater: a case study at Datong basin, northern China [J]. *Geological Science and Technology Information*, 2010, **29**(6): 94-100.
- [40] 禰映雪, 唐常源, 曹英杰, 等. 北江流域水化学时空变化及化学风化特征[J]. *环境科学研究*, 2018, **31**(6): 1078-1087.
- Xuan Y X, Tang C Y, Cao Y J, *et al.* Spatial and temporal variation of hydro-chemistry and chemical weathering characteristics in the Beijiang River basin [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2018, **31**(6): 1078-1087.
- [41] 李书鉴, 韩晓, 王文辉, 等. 无定河流域地表水地下水的水化学特征及控制因素[J]. *环境科学*, 2022, **43**(1): 220-229.
- Li S J, Han X, Wang W H, *et al.* Hydrochemical characteristics and controlling factors of surface water and groundwater in Wuding River basin[J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(1): 220-229.
- [42] 吕婕梅, 安艳玲, 吴起鑫, 等. 清水江流域岩石风化特征及其碳汇效应[J]. *环境科学*, 2016, **37**(12): 4671-4679.
- Lv J M, An Y L, Wu Q X, *et al.* Rock weathering characteristics and the atmospheric carbon sink in the chemical weathering processes of Qingshuijiang River Basin [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(12): 4671-4679.
- [43] 赵海娟, 肖琼, 吴夏, 等. 人类活动对漓江地表水体水-岩作用的影响[J]. *环境科学*, 2017, **38**(10): 4108-4119.
- Zhao H J, Xiao Q, Wu X, *et al.* Impact of human activities on water-rock interactions in surface water of Lijiang River [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(10): 4108-4119.
- [44] 徐森, 李思亮, 钟君, 等. 赤水河流域水化学特征与岩石风化机制[J]. *生态学杂志*, 2018, **37**(3): 667-678.
- Xu S, Li S L, Zhong J, *et al.* Hydrochemical characteristics and chemical weathering processes in Chishui River basin [J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2018, **37**(3): 667-678.

CONTENTS

Analysis on Spatial-temporal Characteristics and Driving Factors of PM _{2.5} in Henan Province from 2015 to 2019	GE Qi-xu, LIU Yan, YANG Hong, <i>et al.</i>	(1697)
Pollution Characterization, Source Identification, and Health Risks of Atmospheric Particle-Bound Heavy Metals in PM _{2.5} in Zhengzhou City: Based on High-resolution Data	QU Guang-hui, SUN Jun-ping, WANG Shen-bo, <i>et al.</i>	(1706)
Source Analysis and Composition Characteristics of Water-soluble Ions During Spring Festival in Ningbo	YANG Meng-rong, PAN Yong, HUANG Zhong-wen, <i>et al.</i>	(1716)
Characteristics of Nitroaromatic Compounds in PM _{2.5} in Urban Area of Shanghai	ZHUANG Min, MA Ying-ge, CHENG Yu-huang, <i>et al.</i>	(1725)
Characteristics and Sources of Nitrated Phenols in Atmospheric Fine Particles of Northern Suburban Nanjing	CHEN Mei-juan, QIAN Zi-he, GU Chen-juan, <i>et al.</i>	(1738)
Variety of the Composition and Sources of VOCs During the Spring Festival and Epidemic Prevention in the Pearl River Delta	JIANG Ming, YUAN Luan, WEN Li-rong, <i>et al.</i>	(1747)
Speciated Emission Inventory of VOCs from Industrial Sources and Their Ozone Formation Potential in Chongqing	LI Ling, LI Zhen-liang, FANG Wei-kai, <i>et al.</i>	(1756)
Volatile Organic Compound Emission Characteristics and Influences Assessment of a Petrochemical Industrial Park in the Pearl River Delta Region	ZHANG Xue-chi, SHA Qing-e, LU Meng-hua, <i>et al.</i>	(1766)
Characteristics and Source Apportionment of Vehicular VOCs Emissions in a Tunnel Study	LIU Xin-hui, ZHU Ren-cheng, JIN Bo-qiang, <i>et al.</i>	(1777)
Accurate Identification of Pollution Sources in a Chemical Enterprise Based on a Distributed Multi-channel VOCs Online Monitoring Mass Spectrometry System	WEI Xiao, ZHANG Yong-jie, WANG Pei-tao, <i>et al.</i>	(1788)
Coordinated Control of PM _{2.5} and O ₃ in Hangzhou Based on SOA and O ₃ Formation Potential	LIN Xu, YAN Ren-chang, JIN Jia-jia, <i>et al.</i>	(1799)
Effect of WESP on Emission Characteristics of Condensable Particulate Matter from Ultra-low Emission Coal-fired Power Plants	WANG Peng-cheng, YUAN Chang, LIANG Sheng-wen, <i>et al.</i>	(1808)
Measurement Analysis and Superposed Effect of Residential Indoor Air Pollutants in Xi'an	WANG Xiu-ru, FAN Hao, FAN Jie, <i>et al.</i>	(1814)
Occurrence of Atmospheric (Micro)plastics and the Characteristics of the Plastic Associated Biofilms in the Coastal Zone of Dalian in Summer and Autumn	TU Chen, TIAN Yuan, LIU Ying, <i>et al.</i>	(1821)
Spatiotemporal Distribution of Ammonia Emissions from Poultry Farming in the Yangtze River Delta Based on Online Monitoring Derived Local Emission Factors	GAO Zong-yuan, XU Chang, NI Yuan-zhi, <i>et al.</i>	(1829)
Agricultural Ammonia Emission Inventory and Its Distribution in Xining City	YANG Yi, JI Ya-qin, GAO Yu-zong, <i>et al.</i>	(1844)
Analysis of the Urban Water Eco-environment Protection Strategy in the Beijing-Tianjin-Hebei Region from "Three Waters" Overall Planning	LIAO Ya, HOU Xiao-shu, REN Xiao-hong	(1853)
Non-carcinogenic Risk Assessment of Cadmium Exposure Through Drinking Water in Chinese Residents Based on Age-stratification Weight	QIN Ning, Ayibota Tuexunbieke, LIU Yun-wei, <i>et al.</i>	(1863)
Hydrochemical Characteristics and Transformation Relationship of Surface Water and Groundwater in the Plain Area of Bortala River Basin, Xinjiang	LEI Mi, ZHOU Jin-long, ZHANG Jie, <i>et al.</i>	(1873)
Hydrochemical Composition Characteristics and Control Factors of Xiaohuangni River Basin in the Upper Pearl River	TU Chun-lin, YIN Lin-hu, HE Cheng-zhong, <i>et al.</i>	(1885)
Temporal and Spatial Variation Characteristics and Driving Factors of Nitrogen of Shallow Groundwater in Hetao Irrigation District	YUAN Hong-ying, YANG Shu-qing, ZHANG Wan-feng, <i>et al.</i>	(1898)
Provenance of Groundwater Solute and Its Controlling Factors in Yancheng Area	WANG Jian, ZHANG Hua-bing, XU Jun-li, <i>et al.</i>	(1908)
Hydrogen and Oxygen Isotopic Characteristics of Different Water and Indicative Significance in Baiyangdian Lake	WANG Yu-shan, YIN De-chao, QI Xiao-fan, <i>et al.</i>	(1920)
Optical Composition and Potential Driving Factors of Chromophoric Dissolved Organic Matter in Large Lakes and Reservoirs in the Eastern Region of China	CHEN Li-li, XIAO Qi-tao, YU Xiao-qin, <i>et al.</i>	(1930)
Fluorescence Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter in Songhua Lake Sediment	CHENG Yun-xuan, ZHAO Ke, ZHANG Yue, <i>et al.</i>	(1941)
Abundance and Fluorescent Components of Dissolved Organic Matter Affected by Land Use in a Drinking Water Source	GAO Jing, PU Xiao, ZHANG Yu-hu, <i>et al.</i>	(1950)
Emission of Methane from a Key Lake in the Eastern Route of the South-to-North Water Transfer Project and the Corresponding Driving Factors	ZHU Jun-yu, PENG Kai, LI Yu-yang, <i>et al.</i>	(1958)
Distribution Characteristics and Ecological and Health Risk Assessment of Phthalic Acid Esters in Surface Water of Qiandao Lake, China	MI Qi-xin, GUO Xiao-chun, LU Shao-yong, <i>et al.</i>	(1966)
Phosphorus Adsorption Characteristics and Loss Risk in Sediments of Lake Bay During the Overwinter Period of Cyanobacteria	JIN Zheng-hai, TU Cheng-qi, WANG Shu-hang, <i>et al.</i>	(1976)
Ecological Quality Assessment of the Wetlands in Beijing: Based on Plant Diversity	LI Guo, SUN Guang, ZHAO Zi-yi, <i>et al.</i>	(1988)
Effects of Pollution Control of Xiaoqing River on Environment Factors and Phytoplankton Community in the Laizhou Bay	ZHANG Jing-jing, WANG Yu-jue, LI Fan, <i>et al.</i>	(1997)
Effects of Different Aeration Treatments on Bacterial Diversity, Metabolic Activity, and Function in Constructed Wetlands	WANG Fei-peng, HUANG Ya-ling, ZHANG Rui-rui, <i>et al.</i>	(2007)
Analysis on the Source Tracing and Pollution Characteristics of Rainfall Runoff in the Old Urban Area of Nanning City	YUE Zhen-wu, LI Yi-ping, ZHOU Yu-xuan, <i>et al.</i>	(2018)
Effects of Aging on the Cd Adsorption by Microplastics and the Relevant Mechanisms	WANG Jun-jie, CHEN Xiao-chen, LI Qian-da, <i>et al.</i>	(2030)
Carbonized Foam Supported Co ₃ O ₄ Activated Peroxymonosulfate Towards Rhodamine B Degradation	WANG Yuan-yuan, YAN Xin, AI Tao, <i>et al.</i>	(2039)
Promoting Nitrogen Removal in ANAMMOX Biofilm Reactor by Fe ²⁺ Under Low Nitrogen Concentration	ZHENG Xu-wen, QIN Jia-fu, WANG Xiao-jun, <i>et al.</i>	(2047)
Investigation on Oxygen Gas-liquid Mass Transfer in Sewage Pipelines Under Enhanced Ventilation	YANG Zhou, ZHANG Zhi-qiang, YANG Jing, <i>et al.</i>	(2055)
Characteristics and Assessment of Heavy Metal Contamination in Soils of Industrial Regions in the Yangtze River Economic Belt	ZHANG Yi, ZHOU Xin-quan, ZENG Xian-min, <i>et al.</i>	(2062)
Distribution and Environmental Significance of Rare Earth Elements in Typical Protected Vegetable Soil, Northern China	WANG Zu-wei, LIU Ya-ming, WANG Zi-lu, <i>et al.</i>	(2071)
Sources Identification, Ecological Risk Assessment, and Controlling Factors of Potentially Toxic Elements in Typical Lead-Zinc Mine Area, Guizhou Province, Southwest China	ZHANG Fu-gui, PENG Min, HE Ling, <i>et al.</i>	(2081)
Distribution Characteristics of Heavy Metals in Soils Affected by Different Land Use Types in a Superimposed Pollution Area with High Geological Background	WANG Xue-wen, LIU Hong-yan, GU Xiao-feng, <i>et al.</i>	(2094)
Distribution Characteristics of Heavy Metals in Farmland Soils Around Mining Areas and Pollution Assessment	WANG Hai-yang, HAN Ling, XIE Dan-ni, <i>et al.</i>	(2104)
Concentration Characteristics of Heavy Metals in Farmland-Sphagnum System and Ecological Risk Assessment	ZHU Di, ZHANG Zhao-hui, WANG Zhi-hui	(2115)
Spatial Variation and Influencing Factors of Soil pH in Anshun City	CHEN Qing-xia, LU Xiao-hui, TU Cheng-long	(2124)
Synergistic Repair Effect of Calcite-Based Passivator and Low-Accumulation Maize	REN Chao, REN Yu-zhong, LI Jing-tian, <i>et al.</i>	(2133)
Effects of <i>Burkholderia</i> sp. Y4 on Cadmium Damage and Uptake in Rice Seedlings	ZHANG Ya-hui, LIU Yue-min, WANG Chang-rong, <i>et al.</i>	(2142)
Changing Characteristics of Carbon-Based Greenhouse Gas Fluxes in Paddy Field in the Middle-Lower Yangtze Plain in China	LIU Shuo, ZHEN Xiao-jie, LIU Gang, <i>et al.</i>	(2151)
Effects of Plastic Film Mulching and Biochar Application on N ₂ O Emission from a Vegetable Field	HU Jian, JIANG Chang-sheng, CHEN Xin-tong, <i>et al.</i>	(2163)
Effects of Nitrogen Fertilizer Management on CH ₄ and N ₂ O Emissions in Paddy Field	ZHENG Mei-qun, LIU Juan, JIANG Pei-kun, <i>et al.</i>	(2171)
Structure and Functional Diversity of Bacterial Community in Rhizosphere Soil of Typical Vegetation in the Riparian Zone Along the Downstream of Songhua River	WANG Lu-ying, SUN Hui-zhen, YANG Xue	(2182)
Effects of Cotton Stalk Returning on Soil Enzyme Activity and Bacterial Community Structure Diversity in Cotton Field with Long-term Saline Water Irrigation	ZHOU Yong-xue, CHEN Jing, LI Yuan, <i>et al.</i>	(2192)
Effect of pH on the Abundance and Community Structure of Comammox <i>Nitrospira</i> in Paddy Soils	MA Rui, ZHAO Yong-peng, WANG Zhi-hui, <i>et al.</i>	(2204)
Effects of Biochar on Soil Organic Carbon of Eroded Cultivated Layer of Slope Farmland in Purple Hilly Area	ZHANG Jian-le, ZENG Xiao-ying, SHI Dong-mei, <i>et al.</i>	(2209)
Effects of Organic Fertilizer Replacing Chemical Fertilizer on Organic Carbon Mineralization and Active Organic Carbon in Dryland Yellow Soil	LIN Shi-fang, WANG Xiao-li, DUAN Jian-jun, <i>et al.</i>	(2219)
Soil Organic Carbon Storage, Active Component Contents, and Stability Along a Flooding Gradient in the Tidal Wetland of the Jiulong River Estuary	HUANG Xiao-qing, TONG Chuan, LUO Min, <i>et al.</i>	(2226)
System Construction and the Function Improvement of Ecological Carbon Sink in Coal Mining Areas Under the Carbon Neutral Strategy	LIU Xiang-hong, YAN Yong-jun, LIU Wei, <i>et al.</i>	(2237)