

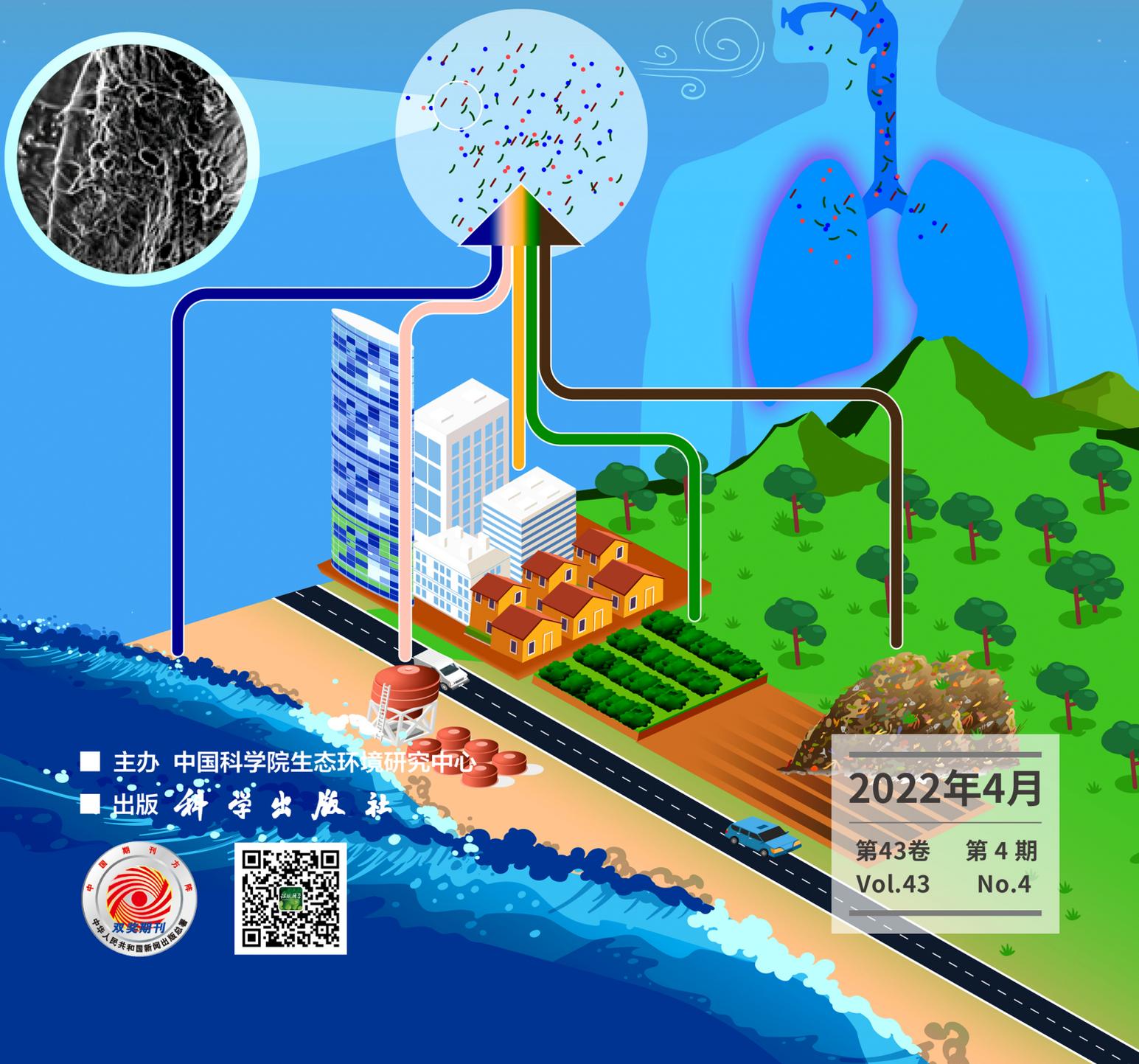
方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

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 葛岂序, 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, 王新锋, 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)

珠三角某石化园区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O₃生成潜势的杭州市PM_{2.5}和O₃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, 袁勃, 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, 徐祀, 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, 侯晓姝, 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NO₃⁻-N时空变化及驱动因素 袁宏颖, 杨树青, 张万锋, 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)

南水北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估 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镉的影响及其机制 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Co₃O₄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Fe²⁺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氧气的传质特性 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, 周心劝, 曾晓辉, 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、生态风险评估及控制因素 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估 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N₂O排放的影响 胡剑, 江长胜, 陈鑫童, 熊艳芳, 郝庆菊 (2163)

化肥运筹对稻田CH₄和N₂O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)

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

(盐城师范学院城市与规划学院, 苏北农业农村现代化研究院, 盐城 224007)

摘要: 位于淮河流域下游典型冲海积平原区的盐城, 地下水具有开发利用程度高, 浅层水显著咸化的特点. 在浅层地下水空间采样的基础上, 通过各要素空间分布、Piper、水化学侵蚀模式和富集因子法, 研究离子的主要来源及其成因, 探讨人类活动的作用. 结果表明: ①浅层地下水中溶解性总固体(TDS)范围为 211 ~ 3 790 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 其中, 微咸水样品占 30.28%. 阴、阳离子浓度顺序分别为: $\text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$ 和 $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$, 但从 I、II 类水至 V 类水中, 随 TDS 值增大, 居支配地位的阴、阳离子分别由 HCO_3^- 型向 Cl/SO_4 型和 Ca 型向 Na 型演化. ②初始的 I、II 类水体中, Na^+ 应主要源于钠长石的风化侵蚀, 而 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 HCO_3^- 应存在共同的岩石风化来源; 之后的水质演化过程中, 导致 TDS 值升高, 甚至超标的因素不限于岩石风化, 蒸发浓缩和离子交换作用也非常值得关注. ③水体中 Cl^- 和 SO_4^{2-} 主要来源于海盐源输入, 所占比例整体上由西部的 I、II 类淡水区向东部微咸水区逐渐增加; 然而, Ca^{2+} 、 K^+ 和 HCO_3^- 主要源于地壳源, 且 Ca^{2+} 存在因饱和而沉淀的现象. ④人类活动补给的 NO_3^- , 受农业化肥污染较弱, 仅限于 I、II 类和 III-1 ($500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} < \text{TDS} \leq 750 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 类水中; 城市污水排放主要作用于 III 类水体, 而农业有机肥形成的硝酸盐主要分布在 IV、V 类水中, 即江苏射阳大米主产区, 应是区域生态农业发展的成果之一.

关键词: 地下水; 水化学组成; 控制因素; 人类活动; 盐城地区

中图分类号: X143 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2022)04-1908-12 DOI: 10.13227/j.hjcx.202107078

Provenance of Groundwater Solute and Its Controlling Factors in Yancheng Area

WANG Jian, ZHANG Hua-bing, XU Jun-li*, LI Yong-shan

(North Jiangsu Research Institute of Agricultural and Rural Modernization, School of Urban and Planning, Yancheng Teachers University, Yancheng 224007, China)

Abstract: Affected by human activities and climate change, the deterioration of groundwater quality could continue to intensify, and it is difficult to repair after being polluted. In order to reduce the vulnerability of groundwater safety, it is urgent to strengthen research on groundwater quality. To analyze the characteristics of hydrochemical composition and control factors and to explore the impact of human activities, groundwater sampling was conducted in the alluvial and marine plains of Yancheng area, where industrial and agricultural activities were intense. The results showed that: ① the TDS value of shallow groundwater was between 211 and 3 790 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, of which, brackish water samples accounted for 30.28% in Yancheng. The order of the concentration of anions and cations was: $\text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$ and $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$. However, from Type I/II water to Type V water, with the increase in TDS value, the dominant anions and cations evolved from HCO_3^- type to Cl/SO_4 type and from Ca type to Na type, respectively. ② In the initial Type I/II water bodies, Na^+ should have mainly originated from the weathering erosion of albite, whereas Ca^{2+} , Mg^{2+} , and HCO_3^- should have had a common rock weathering source. In the subsequent water quality evolution process, the factors that led the TDS value to increase, or even to exceed the standard, were not limited to rock weathering, and the effects of evaporation-concentration and ion exchange were also very worthy of attention. ③ The enrichment factor analysis showed that the Cl^- and SO_4^{2-} were mainly from the input of sea salt sources, and their proportions were gradually increasing from the freshwater areas of Type I/II in the west to the brackish water areas in the east. However, Ca^{2+} , K^+ , and HCO_3^- were mainly derived from crustal sources, and Ca^{2+} was precipitated due to saturation. ④ The NO_3^- derived from agricultural fertilizers was limited to water of category I/II and III-1 ($500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} < \text{TDS} \leq 750 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Discharge of urban sewage mainly affected Type III water bodies. The nitrates formed by agricultural organic fertilizers were mainly distributed in the water of Type IV and V, which was the main rice-producing area of Sheyang, Jiangsu, and the SO_4^{2-} formed by human activities in this area could be ignored. These should be one of the achievements in the development of regional ecological agriculture.

Key words: groundwater; hydrochemical composition; controlling factors; human activities; Yancheng area

人口增长和工农业快速发展的背景下, 地下水的需求量显著增加, 且随着人类生活方式和气候的变化, 未来地下水的品质也有恶化的可能^[1,2]. 改革开放以来, 受自然、经济和人文等因素驱动, 我国东部平原区人口快速集聚, 并在此过程中, 区域水资源污染的成因趋于多样化, 如城市化和工业化产生的废水和固体垃圾的排放^[3]、农业灌溉废水(化肥、农药等)下渗^[4]和咸水入侵^[5,6]等. 自然因素是区域水质演化的基础, 岩石风化、蒸发浓缩(结晶)和降水(河流)入渗等, 均可能主导地下水的化学组成变化^[7]; 而人类活动

不仅可能是水质演变进程的催化剂, 促进水体化学组成发生改变^[8,9], 也可能因污染物处理与排放不当, 直接影响区域水质^[10,11].

盐城地区位于淮河下游的典型冲海积平原区, 自古以来就是我国重要的粮食生产基地, 工商业发达, 城镇密集, 地下水具有开发利用程度高, 浅层水

收稿日期: 2021-07-09; 修订日期: 2021-09-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(41771199, 41471060); 中国科学院西北生态环境资源研究院冰冻圈科学国家重点实验室开放基金项目(SKLCOS-OP-2020-7)

作者简介: 王建(1979~), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为水文地球化学, E-mail: wjshuigong@lzb.ac.cn

* 通信作者, E-mail: xujunli05@lzb.ac.cn

咸化显著的特点. 近年来区域水环境恶化显著, 如地下水中多环芳烃 (PAHs) 污染已变得非常普遍, 尤其是在农村地区^[12]; 个别市区饮用水源地的沉积物中出现显著的锰超标现象等^[13]. 因此, 本文在研究区 115 个乡镇和农场的浅层地下水空间采样的基础上, 分析各要素空间分布, 了解区域内水质的分布状况, 明确不同水质间的化学组成类型的演变, 确定不同水岩反应在水质演化过程中的作用和溶质的主要来源^[14,15], 并探讨人类活动对地下水化学组成的影响, 结果有助于深层次了解淮河下游水环境变迁, 也可为区域地下水资源高质量开发和污染防治提供参考依据.

1 材料与方法

1.1 研究区概况

淮河位于长江与黄河两大水系之间, 下游以废黄河河床为脊线, 南北分为淮河下游和沂沭泗河两大水系. 本文以新沂河以南的盐城地区浅层地下水为研究对象, 涉及总面积约 1.69 万 km², 地表多年平均径流量为 29.57 亿 m³, 地下水可开发量约 5.66 亿 m³^[16]. 区域内河网密度高达 3.1 km·km⁻², 发育废黄河(中山河)、射阳河、黄沙港、苏北灌溉总渠和通榆运河等众多河流(图 1)^[17]. 坐落于南北气候过渡带的研究区, 年平均气温和年降水量分别介于

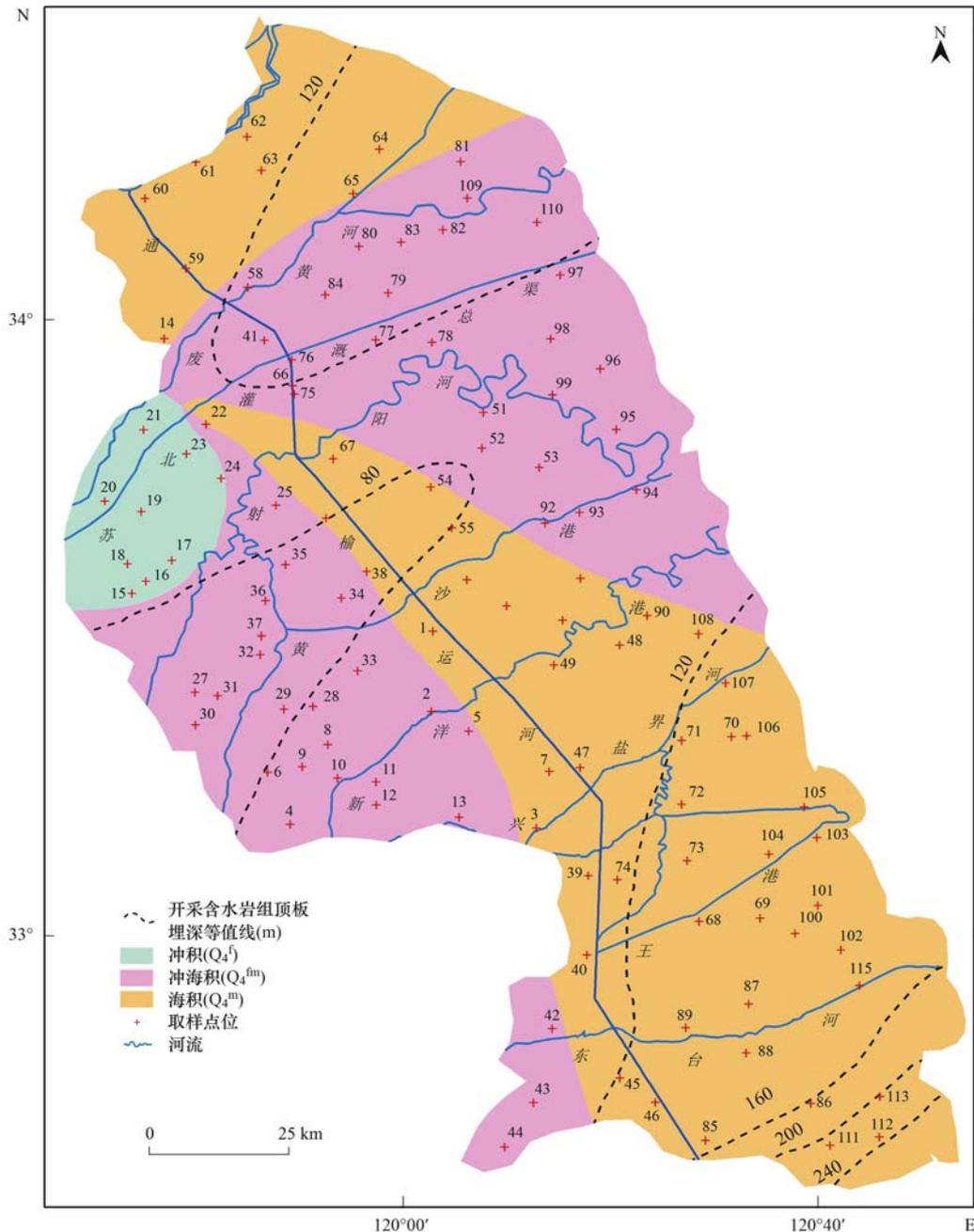


图 1 盐城地区水文地质状况和采样点(井)空间分布

Fig. 1 Hydrogeological conditions and spatial distribution of sampling points (wells) in Yancheng area

13.7 ~ 14.8℃ 之间和 900 ~ 1 100 mm 之间,后者基本与年均蒸发量(950 ~ 1 120 mm)相当^[7].

自上新世以来,盐城地区的新构造运动以沉降为主^[7],而进入全新世,显著地经历 1 次海侵和 2 次海退过程.在 8700 ~ 6000 年前的海侵过程中,受淮河冲积作用形成了阜宁县西北部的冲积层(图 1 中 20 号采样点的浅蓝色区域),随之,6000 ~ 4000 年前的海退过程中,形成了阜宁县南部、建湖县和盐城市区西部的冲海积层(图 1 中 30 号采样点的西侧浅粉色区域);而后,海岸线进入一个相对稳定期,经海相沉积形成了以响水县北部、滨海县西部、射阳县西、盐城市区中东部和东台市(图 1 中 60 号和 100 号采样点的土黄色区域)的部分陆地;距今 2000 年以来的海退过程,主要受黄淮水系和黄海共同作用,形成了超厚的冲海积层(图 1 中 110 号采样点的东侧浅粉色区域)^[18~20].

区域出露地层为第四系全新统人工堆积层,含有大量黏粒和植物根系等,富水程度较弱;第四系和上第三系松散堆积物厚度超过 1 000 m,含有大量黏土、亚黏土和砂岩等^[21].地下水以孔隙水为主,富含于粉细砂、砂或砾石构成的含水层中,水量充沛,其中,部分潜水和第 I 含水层组有咸化现象,而可以开采含水岩组顶板埋深多位于 80 ~ 120 m 以下,即第 II 含水层组及其以下的承压水多为优质淡水^[22].

1.2 样品采集与测试

2016 年 7 ~ 8 月对淮河下游盐城地区浅层地下水进行取样,取样井为乡村饮用水井,共收集样品 115 个(图 1),但限于农户的经济能力与实用性,水井一般介于 15 ~ 25 m 深之间,以潜水或第 I 层承压水为主^[7].取样瓶采用事先用去离子水清洗的 500 mL 聚乙烯瓶,取样一般在泵抽井水 5 min 后收集,以冲洗井管中的积水,降低蒸发可能对样品的影响.样品尽量装满,密封并避光低温保存.TDS 和 pH 值分别采用雷磁 DDS-307A 型电导率仪和 PHSJ-3F 型 pH 计测定. HCO_3^- 采用 0.01 mol·L⁻¹ 的盐酸,结合

双指示剂中和法进行滴定[地下水水质方法(DZ/T 0064.49-93)],如水样 pH ≥ 8.3 时,将 CO_3^{2-} 以 $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^- = 2$ 的当量比,换算成 HCO_3^- 浓度进行计算.样品经 0.45 μm 一次性尼龙针式过滤器过滤,采用体积法稀释后,在中国科学院冰冻圈国家重点实验室分别用 Dinex-600 和 ICS-1500 型离子色谱仪测定阳离子(Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+})和阴离子(Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^-).阴、阳离子测定时,每 15 个样品后加测一个体积法稀释的标样,以确定稀释与测量过程中,阴、阳离子的浓度误差分别控制在 2.0% 和 3.0% 以内.

1.3 数据质量控制

考虑取样的随机性和仪器分析方法对样品测定的影响,有以下两种情况之一的样品数据予以剔除:① 分析数据介于 $\overline{\text{TDS}} \pm 3S$ 的值之外,其中 $\overline{\text{TDS}}$ 和 S 分别为总溶解性固体含量的平均值和标准偏差;② 总阴、阳离子电荷的偏差超过 30%^[23].质量控制后,被剔除的采样点有 2、44、45、55、98 和 102 号,剩余有效样品数量为 109 个.

1.4 数据分析方法

对盐城地区不同水质的浅层地下水的水化学参数进行统计分析,应用 Arcgis10.4.1 软件,通过克里金插值分析 TDS 值和各主要离子的空间差异.借助 Origin 2018 绘制 Piper 三线图、Gibbs 图和离子当量关系图等,分析区域水化学侵蚀过程和控制因素.进一步借助富集因子法与离子浓度关系确定溶质来源和人类活动对区域水质的影响.

2 结果与分析

2.1 地下水组成特征

盐城地区地下水 pH 值范围为 5.96 ~ 8.23,其中,大于 7.00 的水样占 80.73%,整体偏弱碱性.TDS 范围为 211 ~ 3 790 mg·L⁻¹,平均值为 989.06 mg·L⁻¹,其中超过 1 000 mg·L⁻¹ 的微咸水样品数占 30.28% (表 1),略低于张岩等的研究结果 (35%)^[7].

表 1 盐城地区浅层地下水的水化学组成特征/mg·L⁻¹

Table 1 Hydrochemical composition of shallow groundwater in Yancheng area/mg·L⁻¹

类别	样品数(n)	样品数占比/%	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	HCO ₃ ⁻	TDS
淡水	76	69.72	127.79	19.73	31.73	36.23	54.75	25.28	11.81	591.06	685.78
微咸水	33	30.28	389.92	22.47	41.51	42.45	280.96	36.34	6.27	795.43	1 687.52
区域	109	100	207.15	20.56	34.69	38.11	123.23	28.63	10.14	652.93	989.06
涡河 ^[24]	61	100	135.40	2.60	64.90	82.60	87.20	111.90	52.00	582.00	823.00

阴离子主要以 HCO_3^- 为主,平均值高达 652.93 mg·L⁻¹,占阴离子总量的 80.12%,其次是 Cl^- ,占比

为 15.12%,而 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的平均值分别仅为 28.63 mg·L⁻¹ 和 10.14 mg·L⁻¹,占比为 3.51% 和

1.24%。阳离子主要受 Na^+ 支配, 平均值为 $207.15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 占比高达 68.93%, 其次是 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} , 占比分别为 12.68% 和 11.54%, K^+ 含量最小, 平均值仅为 $20.56 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 占比为 6.84%。因此, 阴、阳离子浓度顺序分别为: $\text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$ 和 $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$, 与淮河上游涡河流域浅层地下水基本一致^[24], 但前者的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 占比较后者分别下

降 56.17% 和 49.22%, 而 Na^+ 和 Cl^- 的占比分别上升 45.35% 和 44.47%, 说明研究区浅层水受海洋源或海退过程中残留物质影响显著。依据舒卡列夫水化学类型划分方法(图 2), 研究区水体以 HCO_3^- -Na 型为主, 占有有效样品总量的 60.55%, 其次是 HCO_3^- -(Ca + Na) 型, 占比为 19.27%, 并辅以 HCO_3^- -Ca 型, 显著区别于滨海带地下水一般以 Cl-Na 型为主的水化学组成^[25]。

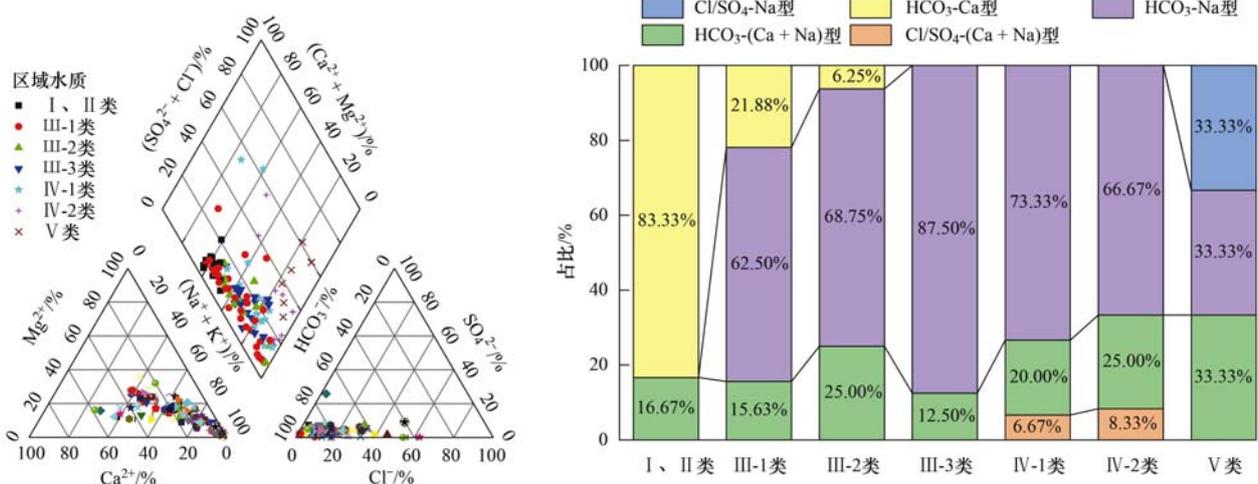


图2 区域地下水化学类型的演化过程

Fig. 2 Evolution process of the chemical types of regional groundwater

2.2 地下水化学空间分布特征

研究区地下浅层水的 TDS 值分布呈显著的西低东高态势[图 3(a)]. 类似的离子浓度空间分布有 Na^+ 、 Cl^- 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 和 HCO_3^- , 并与 TDS 之间的相关系数分别为 0.88、0.93、0.49、0.47 和 0.43, 均通过 Sig. < 0.01 的显著性检验. 与之几乎呈相反趋势分布的 Ca^{2+} , 其浓度整体上由内陆向海方向呈逐渐减小趋势[图 3(b)], 说明研究区存在 Ca^{2+} 因饱和而沉淀的现象. K^+ 浓度在整体上呈西北低而东南高的趋势[图 3(c)], 这可能是因仍处于增长态势的盐城东南滩涂湿地分布区, 地势低洼、地下水位较浅^[26], 蒸(散)发浓缩作用较强的结果. 通常来自于人类活动, 如农业肥料、生活污水和人畜粪肥等的 NO_3^- 浓度在空间上离散程度较高^[27], 但宏观上呈南(东台市)北(滨海县)高, 中间低的趋势[图 3(d)], 这说明以盐城市区为代表的污水收集与处理的效果显著, 而南北两翼的化工与制造强县(市)则有待加强. 另外, 研究区的 TDS 值和各离子浓度的空间分布与区域不同沉积物的分布存在较大差异(图 1), 说明研究区浅层水交换速度较快, 水力联系密切^[28]。

面积约占研究区 40% 的微咸水区 ($\text{TDS} > 1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 的 TDS 平均值为 $1687.52 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 约是离

海远的淡水区 ($\text{TDS} \leq 1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 的 2.5 倍(表 1), 且化学组成差异较大, 前者 Ca^{2+} 占比仅为后者的 50.86%, 而 Na^+ 和 Cl^- 的占比高出后者分别达 32.47% 和 213.19%. 为进一步探讨区域地下水化学组成的演化过程和成因, 在地下水质量标准(GB/T 14848-2017)的 TDS 分类基础上, 细化 III 类和 IV 类水体的 TDS 值分类区间, III-1 类 ($500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} < \text{TDS} \leq 750 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)、III-2 类 ($750 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} < \text{TDS} \leq 850 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)、III-3 类 ($850 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} < \text{TDS} \leq 1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)、IV-1 类 ($1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} < \text{TDS} \leq 1500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 和 IV-2 类 ($1500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} < \text{TDS} \leq 2000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 得到 7 类不同 TDS 值背景下的水质类型(图 2). 研究区浅层地下水中 I、II 类水的化学组成主要以 HCO_3^- -Ca 型为主, 占比为 83.33%, 并随着 TDS 值增大, 此类型水的占比在 III 类水中急剧减小至消失, 同时, HCO_3^- -Na 型水占比快速升高, 并在 III-3 类水中达到峰值. 而后, HCO_3^- -Na 型水的占比在 IV 类和 V 类水中, 随 TDS 值增大而呈明显的减小趋势, 但此过程中, Cl/SO_4 主导的水体占比逐渐升高. 总体而言, 从 I、II 类水至 V 类水中, 居支配地位的阴、阳离子分别由 HCO_3^- 型向 Cl/SO_4 型和 Ca 型向 Na 型转变, 这应该是区域海洋源降水形成的溶质干湿沉降和地下水迁移过程中淋溶残留海积物的结

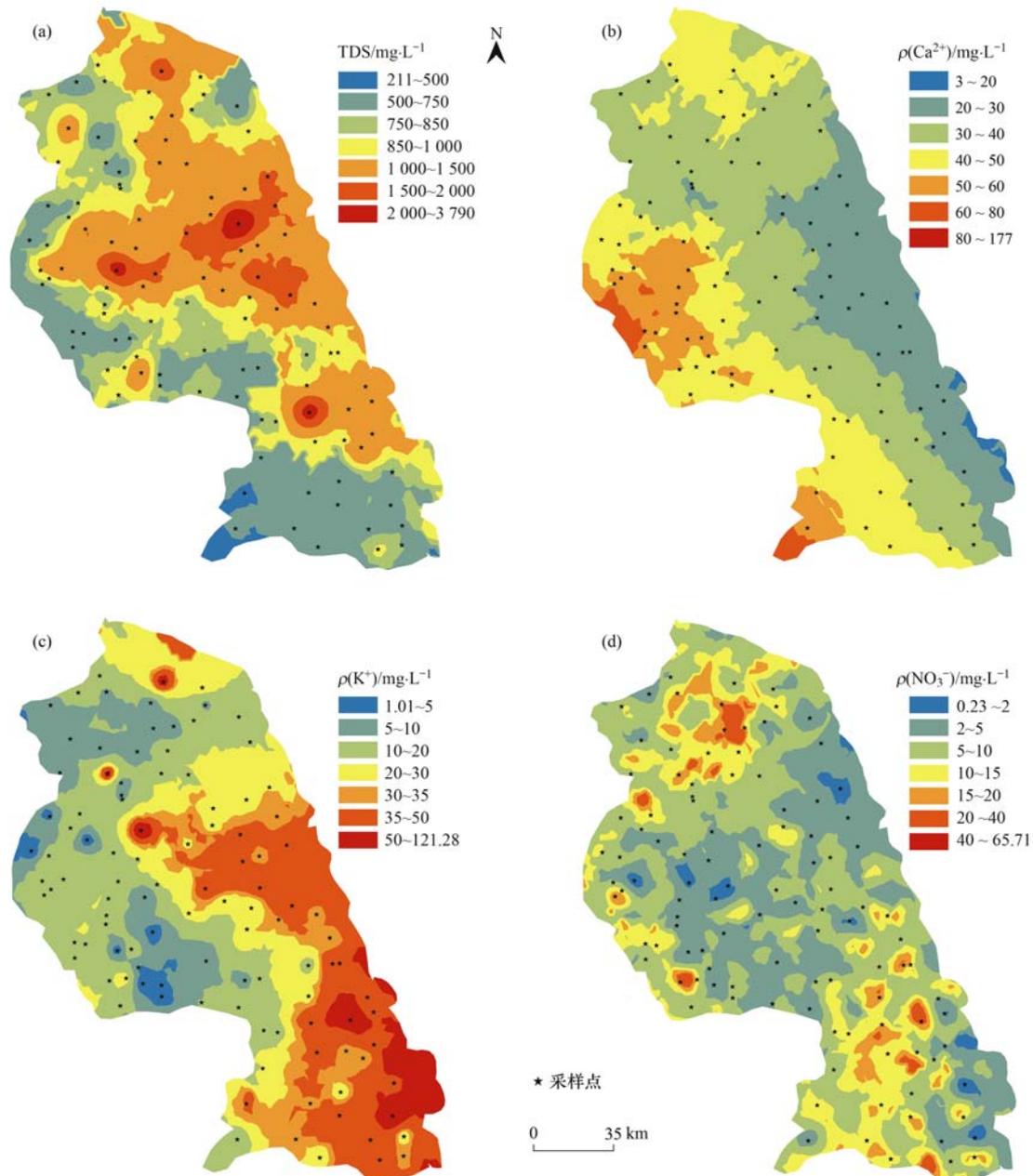


图3 地下水中典型化学指标的空间分布

Fig. 3 Spatial distribution of typical chemical indicators in groundwater

果^[28].

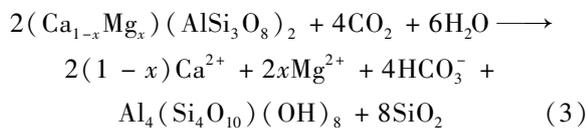
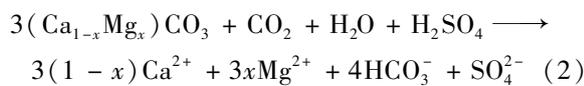
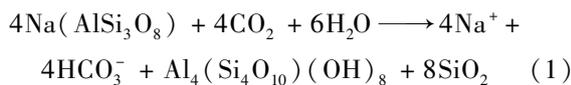
3 讨论

3.1 自然因素对地下水化学组成的作用

水体中 Na^+ 与 Cl^- 常被作为海盐源补给的指示剂,其比例关系也频繁地用于辨别溶质来源与成因^[29]. 盐城地区浅层地下水中 Na^+ 与 Cl^- 当量浓度之间的相关系数为 0.81 (Sig. < 0.01), 当量浓度的同步变化说明二者可能受到降水补给或者蒸发浓缩的作用. 但除了 17、32、34 和 35 号采样点外, Na^+ 当量浓度均高于 Cl^- , 其中 I 和 II 类、III-1 类、III-2 类、III-3 类、IV-1 类、IV-2 类和 V 类水体中, 二者当量浓度比的平均值依次为 3.07、4.55、3.44、

2.98、2.28、2.55 和 1.74, 整体上逐渐向 1:1 逼近 [图 4(a)], 说明初始的水化学侵蚀过程中, Na^+ 并非以蒸发盐岩溶解或降水下渗补给为主, 可能主要来源于钠长石的风化侵蚀 [图 4(e), 方程式 (1)], 并可以利用图 4(b) 中 $\text{TDS} \leq 1500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, Na^+ 与 HCO_3^- 当量浓度之间良好线性关系进行佐证. 地下水中典型源于地壳源的 Ca^{2+} 与 Mg^{2+} 和 HCO_3^- 在 I、II 类水体中, 存在显著的当量浓度平衡 [图 4(c)], 说明它们之间可能存在共同的来源, 即岩石风化补给^[24,30] [图 4(e), 方程式 (2) 和方程式 (3)]. 但其他类型的水中, Ca^{2+} 与 Mg^{2+} 和 HCO_3^- 之间的关系紊乱, 尤其是 IV 类和 V 类的微咸水区中,

Ca^{2+} 与 Mg^{2+} 的当量浓度之和, 总体上较 I、II 类水体呈偏低现象, 且平均值仅为 HCO_3^- 的 42.80% (表 1), 这说明研究区 III 至 V 类水体中 HCO_3^- 的当量浓度升高, 可能不仅受岩石风化的影响, 还可能受蒸发浓缩的作用[图 4(f)]; 而 Ca^{2+} 与 Mg^{2+} 当量浓度的降低, 可能因饱和而沉淀导致^[31], 也可能受到离子交换作用的影响, 即溶液中亲岩的 Ca^{2+} 被易溶的 Na^+ 置换而形成沉淀^[30] [图 4(d)].



鉴于岩石风化是影响研究区地下水化学组成的关键过程之一[图 4(e) 和 4(f)], 则进一步采用 $(\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+) - (\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+)$ 和 $(\text{HCO}_3^-/\text{Na}^+) - (\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+)$ 之间的摩尔比值关系^[9,32], 确定盐岩风化的类型. 当 $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ 和 $\text{HCO}_3^-/\text{Na}^+$ 的量比值分别接近 50、10 和 120 时, 主要受

碳酸盐矿物溶解的影响; 当接近 0.35、0.24 和 2 时, 主要受硅酸盐岩风化控制; 当接近 0.02、0.11 和 0.004 时, 主要受蒸发盐岩溶解的支配^[33,34]. 盐城浅层地下水的化学组成主要受硅酸盐岩风化的支配(图 5), 类似淮河上游支流涡河流域^[24]. 这是历史时期的淮河和黄河将中上游黄土、黏土及火山岩风化物迁移至研究区, 形成的巨厚沉积层中富含长石碎屑物所致, 而长石碎屑物经碳酸化作用[方程式(1)], 或生物有机酸和人类活动排放酸性废水的作用^[35] [方程式(4)], 可形成 Ca^{2+} 、 Na^+ 和 HCO_3^- 等离子. 进一步地, 研究区 Na^+ 与 Cl^- 的比值显著高于 1:1 [图 4(a)], 意味着区域硅酸盐风化的主体可能是钠钾长石. 而水中 K^+ 浓度仅为 Na^+ 的 9.92%, 为此, 可以确定研究区硅酸盐侵蚀主要以钠长石碳酸盐风化为^[1]. 而钠长石显著地风化, 可以引起 Na^+ 和 HCO_3^- 浓度升高的同时, 导致 $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ 的比值增大和 $\text{Cl}^- / (\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$ 的比值变小, 从而形成研究区 Gibbs 图外存在诸多散点的现象[图 4(e) 和 4(f)]. 需要说明的是, HCO_3^- 浓度过高时, 可能引起区域水体中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 沉淀[图 4(d)]. 此外, 除了 I、II 类水体外, 其他区域还显著存在蒸发盐

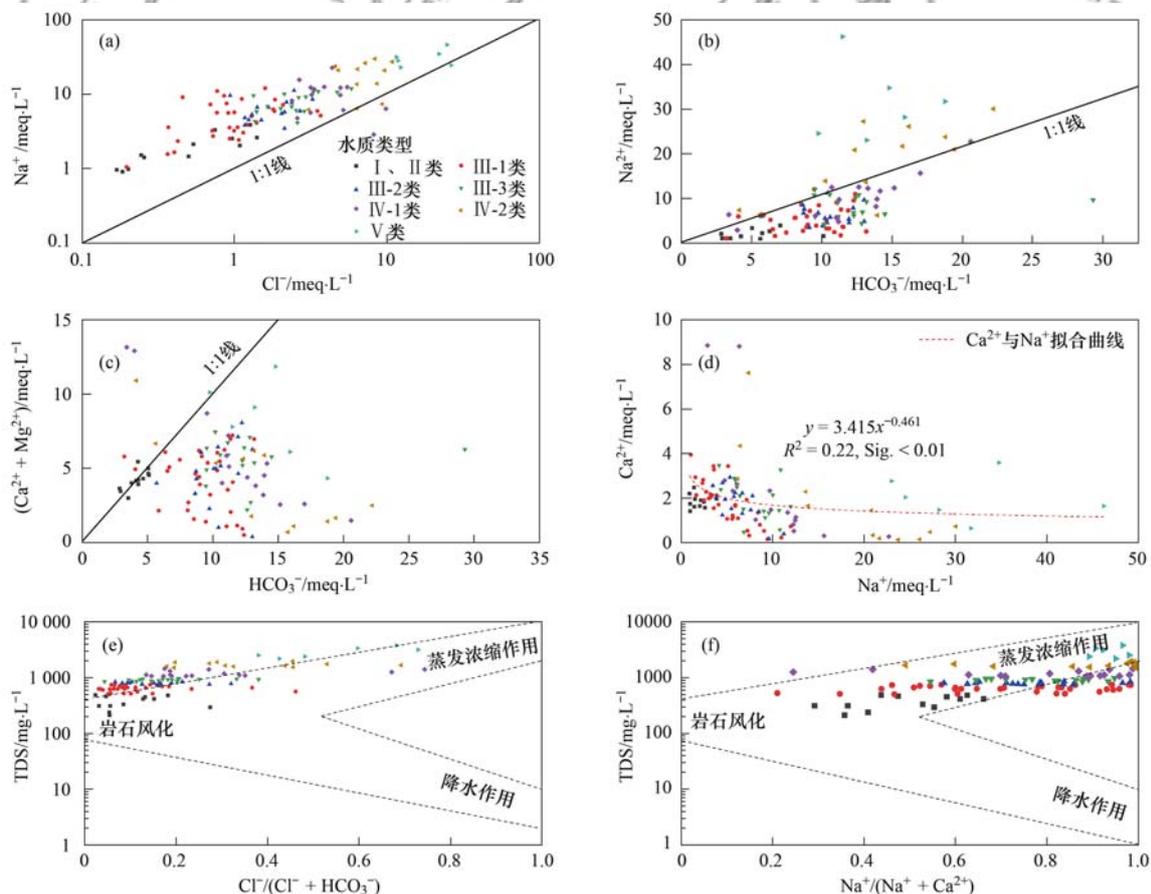
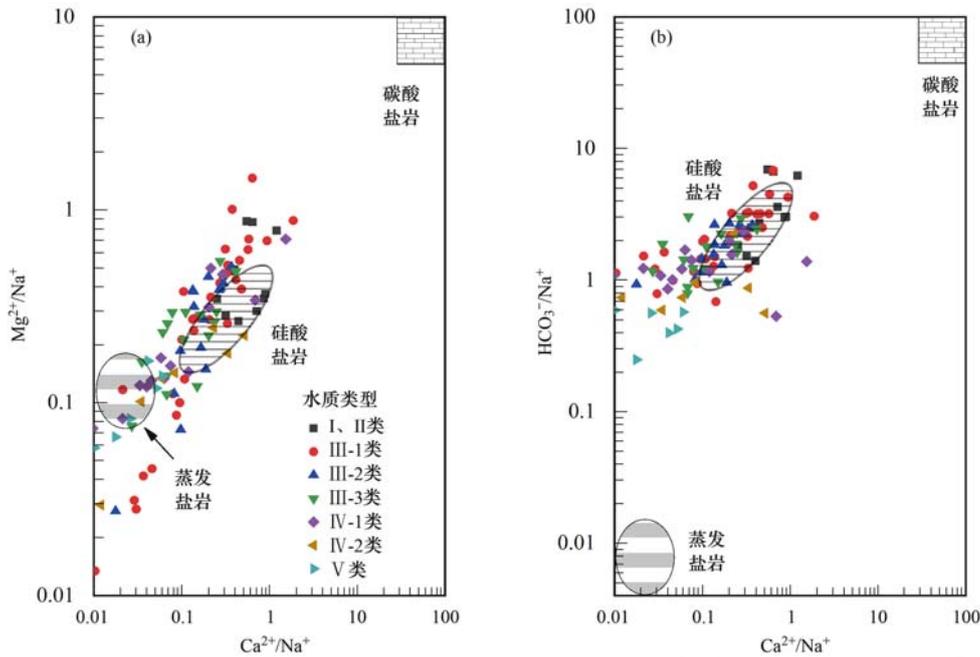


图 4 盐城地区地下水中主要离子之间关系和 Gibbs 图

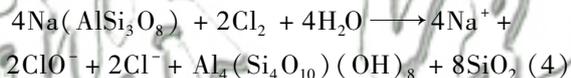
Fig. 4 Relationships between main ions and Gibbs diagram of groundwater in Yancheng area



底图数据参考文献[33]
图 5 盐城地区地下水的化学侵蚀模式

Fig. 5 Chemical erosion mode of groundwater in Yancheng area

岩溶解补给,尤其是V类水体区域(图5),这是因为研究区地势低洼,水体蒸发强烈,导致历史时期的地层中富集大量陆相沉积的蒸发盐岩,以及第四纪以来海退过程中残留的蒸发盐岩^[22].



通常地,在地下水化学过程研究中,经常使用 $[(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) - (\text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^-)]$ 与 $[(\text{Na}^+ + \text{K}^+) - \text{Cl}^-]$ 之间的离子当量关系,探讨交换反应和溶解过程中水-岩作用对地下水化学成分的影响^[36]. 如没有发生阳离子交换,仅依靠岩石溶解反应补给,则绘制的散点应该集中在图6的(0, 0)原点附近位置;当二者之间的斜率接近于-1,表明交换吸附反应是水体中阳离子浓度变化的重要因素^[37]. 盐城地区地下水中 $[(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) - (\text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^-)]$ 与 $[(\text{Na}^+ + \text{K}^+) - \text{Cl}^-]$ 之间的斜率为-0.79 (Sig. < 0.01),说明地下水溶质与沉积层中黏土和亚黏土等矿物之间,发生了显著的阳离子交换反应. 事实上,天然水中主要阳离子之间的吸附取决于金属阳离子的键能,一般遵循: $\text{Ca} > \text{Mg} > \text{K} > \text{H} > \text{Na}$ ^[38]. 为此,研究区富含钠的黏土和亚黏土矿物,吸附来自蒸发盐岩、碳酸盐岩及硅酸盐岩矿物溶解的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} ,并将 Na^+ 释放到水中[方程式(5),式中A为含水层固体]:



在这种情况下,相对于 Cl^- 和 SO_4^{2-} ,阳离子交换过程是导致盐城浅层地下水 Na^+ 浓度占比急剧升

高和 Ca^{2+} 浓度下降的主要成因. 另外,散点随 TDS 值增加,有向(30, -30)点逼近的趋势,这意味着在离子浓度增加的情境下,区域水体中阳离子交换作用也不断增强,即呈现出 $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ 在 $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ 上富集的现象^[30],这也应是导致研究区 III 类及其以上水体($\text{TDS} > 500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)远离石膏和碳酸盐岩平衡线的内在成因[图4(c)].

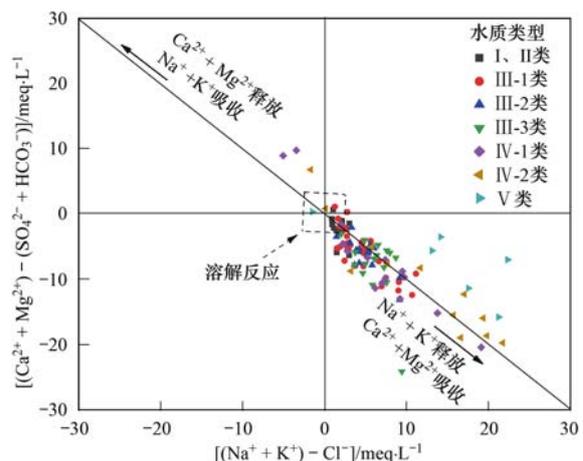


图 6 地下水中 $[(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) - (\text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^-)]$ 与 $[(\text{Na}^+ + \text{K}^+) - \text{Cl}^-]$ 的离子当量关系

Fig. 6 Plot of $[(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) - (\text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^-)]$ versus $[(\text{Na}^+ + \text{K}^+) - \text{Cl}^-]$ of groundwater in Yancheng area

3.2 离子来源

在溶质控制因素分析的基础上,利用富集因子法(enrichment factor, EF),讨论盐城地区浅层地下水中离子受海盐源、地壳源和其他来源的贡献作

用^[39].当 $EF \approx 1$ 时,则评估物质与参考源有类似的补给源;当 $EF > 10$ 时,说明水体中离子的当量比值偏大,相对于参考源而言,处于被富集状态,非参考源补给;当 $1 < EF \leq 10$ 时,参考源是评估物质的主要来源之一;当明显小于1时,表明评估物质存在迁移或者消耗^[40].计算过程中,海盐源的参考元素浓度数据来自全球降水化学计划和大西洋西部实验测量^[41],地壳源的参考元素浓度/丰度数据源自 Taylor 已发文章数据^[42].地壳源指示剂采用亲石能力较强的、且分布广泛的 Ca 作为参考元素;而对于海盐源指示剂,因盐城地区浅层水中相关离子当量浓度比: $Na^+/Cl^- = 2.59$, $Mg^{2+}/Cl^- = 0.85$,均高于海水中 $Na^+/Cl^- = 0.86$ 和 $Mg^{2+}/Cl^- = 0.20$ 的对应值,依据肖辉等^[43]选取指示剂的方法而选用 Cl^- .富集因子计算公式如下.

相对于海盐源:

$$EF_{\text{海盐源}} = \frac{([X]/[Cl^-])_{\text{水样}}}{([X]/[Cl^-])_{\text{海盐源}}} \quad (6)$$

相对于地壳源:

$$EF_{\text{地壳源}} = \frac{([X]/[Ca^{2+}])_{\text{水样}}}{([X]/[Ca^{2+}])_{\text{地壳源}}} \quad (7)$$

式中, $[X]$ 为各离子当量浓度, $\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$.

盐城地区浅层地下水中各主要离子成分的富集

状况见表2.水体中作为海盐源参考元素的 Cl^- ,其 $EF_{\text{地壳源}}$ 介于1~10之间,说明主要来源于海盐源,但地壳源是其重要补给源之一.类似地,作为地壳源参考元素的 Ca^{2+} ,它的 $EF_{\text{海盐源}} > 10$,则主要来源于地壳源,其风化过程关联的 HCO_3^- 的 $EF_{\text{海盐源}}$ 远大于10,意味着其主要源于地壳源物质风化形成[方程式(2)和方程式(3)]. SO_4^{2-} 的 $EF_{\text{海盐源}}$ 介于1~10之间,而 $EF_{\text{地壳源}} > 10$,说明主要源于非地壳源补给,海盐源是其重要补给源之一. Na^+ 和 Mg^{2+} 的 $EF_{\text{海盐源}}$ 与 $EF_{\text{地壳源}}$ 均介于1~10之间,意味着海盐源和地壳源均为它们的重要补给源,但还可能还存在其他补给源作用. K^+ 的 $EF_{\text{海盐源}}$ 介于1~10之间,而 $EF_{\text{地壳源}}$ 明显小于1,则说明其主要来源于地壳源,但处于流失或迁移状态,而海洋源随降水或地表水下渗,也可能对其进行补给. NO_3^- 的 $EF_{\text{海盐源}}$ 和 $EF_{\text{地壳源}}$ 均远大于10,则主要来源于非海盐源和非地壳源补给,这符合其一般源于人类活动的结论^[24,27,30].进一步地,水体中有些离子在不同水质中富集状况显著区别于研究区平均状态.如地壳源是 I、II 类水中 SO_4^{2-} 的重要补给源之一,但在 III 类以上水中主要来自非地壳源. Na^+ 的地壳源在 I、II 类至 IV-1 类水中是重要补给源之一,但在 IV-2 类和 V 类水体中显著地受非地壳源补给,除了 NO_3^- 外,其他离子也存在类似的差异现象.

表2 盐城地区浅层地下水中各离子的富集因子

Table 2 Enrichment factors of ions in shallow groundwater in Yancheng area

水质	EF _{海盐源}							EF _{地壳源}					
	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Ca ²⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	Na ⁺	Mg ²⁺	K ⁺
I、II类	3.67	10 889.98	78.13	3.66	19.08	36.05	2 135.29	6.43	31.18	112.28	1.86	2.24	0.46
III-1类	4.60	8 372.85	39.82	5.30	10.74	19.36	1 861.08	15.82	47.03	220.28	5.28	2.47	0.49
III-2类	2.83	8 433.95	25.17	4.00	7.90	14.10	1 280.27	15.36	74.95	348.49	6.31	2.88	0.56
III-3类	2.40	4 893.46	18.97	3.47	6.73	14.36	1 087.20	17.32	57.69	462.30	7.25	3.25	0.76
IV-1类	1.25	1 652.95	13.98	2.65	3.76	5.86	622.80	12.20	26.45	627.55	7.52	2.47	0.42
IV-2类	0.89	593.74	6.83	2.97	1.66	2.77	443.93	17.89	19.43	1 283.41	17.23	2.22	0.41
V类	0.74	317.56	2.95	2.02	1.76	3.41	178.02	34.31	24.11	2 977.56	27.21	5.47	1.16
平均	1.65	2 770.20	14.45	3.02	4.27	7.99	710.16	15.65	42.90	607.25	8.29	2.71	0.55

进一步地,通过公式(8)~(10)将研究区水中离子定量划分为海盐源输入(SSF)、地壳/土壤源输入(CF)和其他源输入(NSSF)^[23].盐城地区浅层地下水中 Cl^- 和 SO_4^{2-} 主要来源于海盐源输入,分别占到99.84和60.53%(表3),且所占比例整体上由西部的I、II类淡水区向临海的IV类和V类微咸水区逐渐增加,符合区域降水主要源于海洋蒸发的特点. Ca^{2+} 、 K^+ 和 HCO_3^- 主要来源于地壳源输入,分别占到93.08%、87.49%和99.86%,且所占比例由西部的I、II类淡水区向东部微咸水区逐渐递减,这可能是研究区浅层水受古海相地层盐分淋滤作用

[图4(a)]或蒸发浓缩作用[图4(f)],离子浓度逐渐逼近饱和状态,抑制岩石风化能力的同时,甚至引起 Ca^{2+} 因饱和而沉淀.

海盐源输入:

$$SSF = \frac{([X]/[Cl^-])_{\text{海盐源}}}{([X]/[Cl^-])_{\text{水样}}} \times 100\% \quad (8)$$

地壳/土壤源输入:

$$CF = \frac{([X]/[Ca^{2+}])_{\text{地壳源}}}{([X]/[Ca^{2+}])_{\text{水样}}} \times 100\% \quad (9)$$

其他源输入:

$$NSSF = 1 - SSF - CF \quad (10)$$

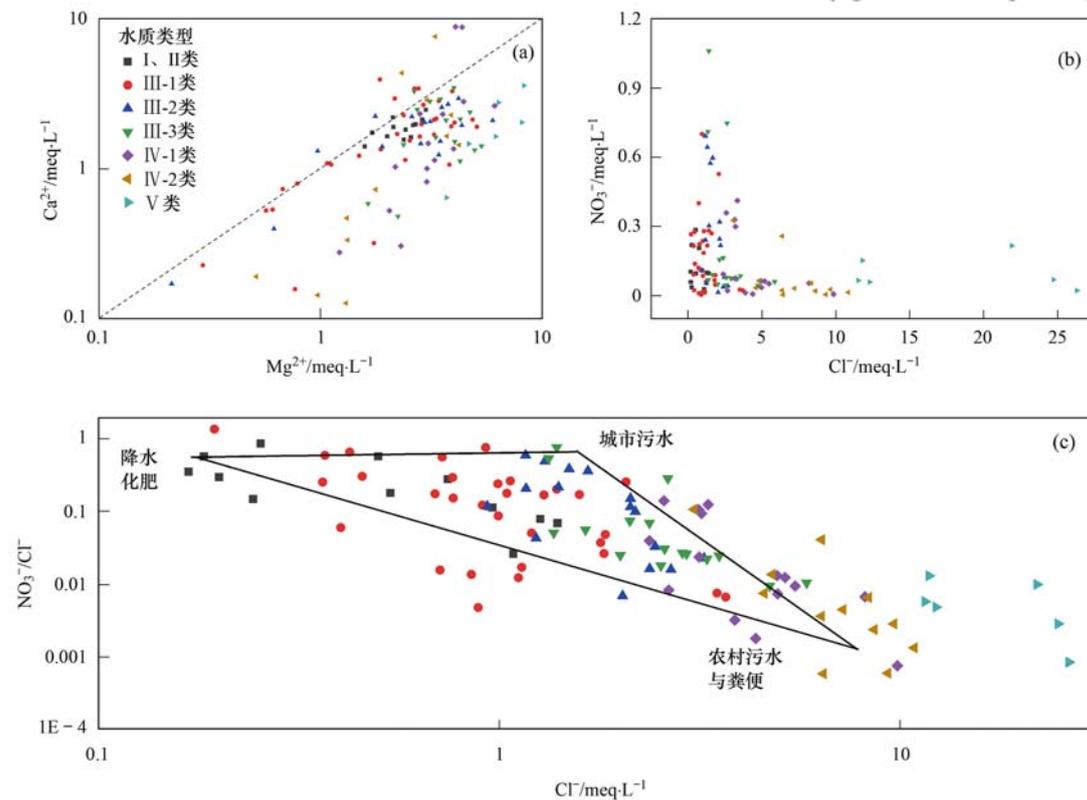
表 3 盐城地区不同来源溶质对浅层地下水化学组成的贡献/%

Table 3 Contributions of solutes from different sources to the chemical composition of shallow groundwater in Yancheng area/%

水质	海盐源								地壳源								其他源			
	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Ca ²⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Ca ²⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Na ⁺	Mg ²⁺
I、II类	27.26	0.01	1.28	27.31	5.24	2.77	0.05	99.11	15.56	3.21	98.72	53.74	44.69	97.23	99.95	0.89	57.18	96.78	18.96	50.06
III-1类	21.72	0.01	2.51	18.88	9.31	5.16	0.05	99.55	6.32	2.13	97.49	18.94	40.45	94.84	99.95	0.45	71.96	97.86	62.18	50.25
III-2类	35.40	0.01	3.97	25.01	12.66	7.09	0.08	99.71	6.51	1.33	96.03	15.85	34.76	92.91	99.92	0.29	58.09	98.65	59.14	52.58
III-3类	41.63	0.02	5.27	28.85	14.85	6.96	0.09	99.78	5.77	1.73	94.73	13.79	30.75	93.04	99.91	0.22	52.60	98.25	57.36	54.40
IV-1类	80.27	0.06	7.15	37.78	26.57	17.07	0.16	99.84	8.20	3.78	92.85	13.30	40.53	82.93	99.84	0.16	11.53	96.16	48.92	32.91
IV-2类	94.41	0.17	14.63	33.71	60.26	36.11	0.23	99.92	5.59	5.15	85.37	5.80	39.74	63.89	99.77	0.08	0.00	94.69	60.49	0.00
V类	97.08	0.31	33.94	49.53	56.91	29.31	0.56	99.97	2.92	4.15	66.06	3.68	18.30	70.69	99.44	0.03	0.00	95.54	46.79	24.80
平均	60.53	0.04	6.92	33.15	23.42	12.51	0.14	99.84	6.39	2.33	93.08	12.06	36.91	87.49	99.86	0.16	33.08	97.63	54.79	39.67

最值得关注的是包含人类活动的其他源补给。Na⁺一般来自降水为代表的海盐源,或盐岩溶解或钠长石风化为代表的地壳源^[44],但研究区除此之外的其他源补给占一半以上,这应是浅层地下水中Na⁺在Ca²⁺与Mg²⁺上富集的结果^[30](图6)。地下

水中Mg²⁺多同步于Ca²⁺,主要源于地壳内钙镁碳酸盐岩风化^[24,32],然而研究区浅层地下水中包括离子浓度较低的淡水区,Mg²⁺与Ca²⁺的相关性均相对较低[图7(a)],应是区域不均匀分布的丰度偏低的风化壳型菱镁矿风化所致。



图(c)的底图源自文献[11]

图 7 地下水中Ca²⁺-Mg²⁺、NO₃⁻-Cl⁻和NO₃⁻/Cl⁻-Cl⁻之间的散点图

Fig. 7 Plots of Ca²⁺ versus Mg²⁺, NO₃⁻ versus Cl⁻, and NO₃⁻/Cl⁻ versus Cl⁻ of groundwater in Yancheng area

近年来,常用NO₃⁻/Na⁺与Cl⁻/Na⁺之间的关系判别NO₃⁻的来源^[8,9]和评估人类活动的作用,但研究区Na⁺来源不稳定,与Ca²⁺/Mg²⁺之间交换作用显著(图6),限制了应用的可能性.自然水体中,Cl⁻的化学性质相对保守,为跟踪污染源提供许多有用的信息^[10,45].通常,自然界所有类型的水中Cl⁻和NO₃⁻之间都很难获取可靠的相关性[图7(b)],但来自不同源的NO₃⁻已被证明具有不同的NO₃⁻/

Cl⁻比率.粪便/农村污水影响的水体中具有NO₃⁻/Cl⁻的比率低和Cl⁻值偏高的特点;农田中大量化肥的使用,可以导致NO₃⁻/Cl⁻的比值偏高,而Cl⁻浓度偏低^[8,46].为此,本文选用毗邻淮河的秦淮河流域NO₃⁻/Cl⁻-Cl⁻的研究成果^[11],作为判断研究区NO₃⁻来源的参考依据[图7(c)].盐城地区浅层地下水中农业化肥污染较弱,仅限于I、II类和III-1类水体中,且在III-1类中占比不足1/3.源于城市污

水的 NO_3^- 主要分布在Ⅲ类水体,尤其是Ⅲ-2类水体中,这说明盐城地区城市废水处理至少符合相关排放标准.农村污水与粪便等,即源于有机肥贡献的硝酸盐主要分布在Ⅳ、Ⅴ类水体中,也就是位于中国地理标志产品——射阳大米主产区.有意思的是,此区域不仅 NO_3^- 浓度偏低[图3(d)], SO_4^{2-} 的其他源补给也可以忽略(表3),应是区域生态农业发展的成果之一,也从另一方面说明 SO_4^{2-} 的其他源应是人类活动不当的结果.

4 结论

(1)盐城地区浅层地下水整体偏弱碱性,TDS平均值为 $989.06 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.阴、阳离子浓度顺序分别为: $\text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$ 和 $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$,但从Ⅰ、Ⅱ类水至Ⅴ类水中,随TDS值增大,居支配地位的阴、阳离子分别由 HCO_3^- 型向 $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ 型和 Ca^{2+} 型向 Na^+ 型转变.

(2)初始的Ⅰ、Ⅱ类水体中, Na^+ 应主要来源于钠长石的风化侵蚀,而 Ca^{2+} 与 Mg^{2+} 和 HCO_3^- 应存在共同的岩石风化补给来源;之后水质演化过程中,岩石风化、蒸发岩溶解和蒸发浓缩作用均是导致TDS值超标的重要因素,并在此过程中,明显存在 $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ 在 $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ 上富集的现象.

(3)研究区浅层地下水的 Cl^- 和 SO_4^{2-} 主要来源于海盐源输入,整体上由西部的Ⅰ、Ⅱ类淡水区向临海的Ⅳ类和Ⅴ类微咸水区逐渐增加;反之, Ca^{2+} 、 K^+ 和 HCO_3^- 主要来源于地壳源输入,由西部的Ⅰ、Ⅱ类淡水区向东部微咸水区逐渐递减,且 Ca^{2+} 存在因饱和而沉淀的现象.

(4)源于人类活动补给的 NO_3^- ,受农业化肥污染较弱,仅限于Ⅰ、Ⅱ类和Ⅲ-1 ($500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} < \text{TDS} \leq 750 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)类水体中,而城市污水主要作用于Ⅲ类水体.农村污水与粪便等形成的硝酸盐主要分布在江苏射阳大米主产区,即Ⅳ、Ⅴ类地下水中,且同区域其他源补给的 SO_4^{2-} 可以忽略不计,应是区域生态农业发展的成果之一.

参考文献:

[1] Bam E K P, Bansah S. Groundwater chemistry and isotopes reveal vulnerability of granitic aquifer in the White Volta River watershed, West Africa[J]. *Applied Geochemistry*, 2020, **119**, doi: 10.1016/j.apgeochem.2020.104662.

[2] Jasechko S, Perrone D, Befus K M, et al. Global aquifers dominated by fossil groundwaters but wells vulnerable to modern contamination[J]. *Nature Geoscience*, 2017, **10**(6): 425-429.

[3] 杨彦,于云江,王宗庆,等.区域地下水污染风险评估方法研究[J]. *环境科学*, 2013, **34**(2): 653-661.

Yan Y, Yu Y J, Wang Z Q, et al. Study on the risk assessment method of regional groundwater pollution[J]. *Environmental Science*, 2013, **34**(2): 653-661.

[4] Roy S, Gaillardet J, Allègre C J. Geochemistry of dissolved and suspended loads of the Seine River, France: anthropogenic impact, carbonate and silicate weathering[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, **63**(9): 1277-1292.

[5] 周慧芳,谭红兵,张西营,等.江苏南通地下水补给源、水化学特征及形成机理[J]. *地球化学*, 2011, **40**(6): 566-576.

Zhou H F, Tan H B, Zhang X Y, et al. Recharge source, hydrochemical characteristics and formation mechanism of groundwater in Nantong, Jiangsu Province[J]. *Geochimica*, 2011, **40**(6): 566-576.

[6] 李军,刘丛强,岳甫均,等.天津地区地表水咸化的水化学证据[J]. *环境化学*, 2010, **29**(2): 285-289.

Li J, Liu C Q, Yue P J, et al. Hydrochemical evidence of surface water salinization process in the Tianjin coastal plain, China[J]. *Environmental Chemistry*, 2010, **29**(2): 285-289.

[7] 张岩,付昌昌,毛磊,等.江苏盐城地区地下水水化学特征及形成机理[J]. *长江流域资源与环境*, 2017, **26**(4): 598-605.

Zhang Y, Fu C C, Mao L, et al. Hydrochemical characteristics and formation mechanism of the groundwater in Yancheng, Jiangsu province[J]. *Resources and Environment in the Yangtze Basin*, 2017, **26**(4): 598-605.

[8] Gibrilla A, Fianko J R, Ganyaglo S, et al. Nitrate contamination and source apportionment in surface and groundwater in Ghana using dual isotopes (^{15}N and $^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$) and a Bayesian isotope mixing model[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2020, **233**, doi: 10.1016/j.jconhyd.2020.103658.

[9] 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.

[10] Yue F J, Li S L, Liu C Q, et al. Using dual isotopes to evaluate sources and transformation of nitrogen in the Liao River, Northeast China[J]. *Applied Geochemistry*, 2013, **36**: 1-9.

[11] Xia Y Q, Li Y F, Zhang X Y, et al. Nitrate source apportionment using a combined dual isotope, chemical and bacterial property, and Bayesian model approach in river systems[J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2017, **122**(1): 2-14.

[12] Liang M, Liang H D, Rao Z, et al. Occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons in groundwater from rural areas in eastern China: spatial distribution, source apportionment and health cancer risk assessment[J]. *Chemosphere*, 2020, **259**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.127534.

[13] Wang J N, Li A M, Wang Q J, et al. Assessment of the manganese content of the drinking water source in Yancheng, China[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **182**(1-3): 259-265.

[14] Yang F, Liu S, Jia C, et al. Hydrochemical characteristics and functions of groundwater in southern Laizhou Bay based on the multivariate statistical analysis approach[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2021, **250**, doi: 10.1016/j.eess.2020.107153.

[15] Zakaria N, Anornu G, Adomako D, et al. Evolution of groundwater hydrogeochemistry and assessment of groundwater quality in the Anayari catchment[J]. *Groundwater for Sustainable Development*, 2021, **12**, doi: 10.1016/j.gsd.2020.100489.

- [16] 顾锋. 盐城市水资源状况及其问题[J]. 水文, 2003, **23**(2): 53-55.
Gu F. Water resources status and issues in Yancheng City[J]. Hydrology, 2003, **23**(2): 53-55.
- [17] 周峰, 吕慧华, 刘长运. 江苏里下河平原城镇化背景下河网水系变化特征分析[J]. 南水北调与水利科技, 2018, **16**(1): 144-150. Zhou F, Lv H H, Liu C Y. Change of river system in the Lixiahe region during urbanization[J]. South-to-North Water Transfers and Water Science & Technology, 2018, **16**(1): 144-150.
- [18] 于革, 叶良涛, 廖梦娜. 晚更新世江苏海岸带沉积分布模拟研究[J]. 沉积学报, 2016, **34**(4): 670-678.
Yu G, Ye L T, Liao M N. Simulations of coastal sediment patterns during the Late Pleistocene in Jiangsu coasts[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2016, **34**(4): 670-678.
- [19] 任美镠. 江苏省海岸带与海涂资源综合调查报告[M]. 北京: 海洋出版社, 1986.
- [20] 侯国华, 高茂生, 党显璋, 等. 江苏盐城滨海地区浅层地下水的水盐来源及咸化成因[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2020, **41**(4): 48-59.
Hou G H, Gao M S, Dang X Z, *et al.* Water and salt sources and salinization of shallow saline groundwater in the coastal area of Yancheng, Jiangsu [J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2020, **41**(4): 48-59.
- [21] 季国兴. 盐城市主要环境水文地质问题[J]. 江苏地质, 1993, **17**(1): 36-38.
Ji G X. Main environmental hydrogeological problems in Yancheng urban district[J]. Jiangsu Geology, 1993, **17**(1): 36-38.
- [22] 付昌昌, 李向全, 张岩, 等. 盐城滨海平原地下水质量现状及健康风险评估[J]. 水资源与水工程学报, 2017, **28**(5): 54-60.
Fu C C, Li X Q, Zhang Y, *et al.* Groundwater quality evaluation and the health risk assessment of Yancheng Coastal Plain[J]. Journal of Water Resources & Water Engineering, 2017, **28**(5): 54-60.
- [23] 肖致美, 李鹏, 陈魁, 等. 天津市大气降水化学组成特征及来源分析[J]. 环境科学研究, 2015, **28**(7): 1025-1030.
Xiao Z M, Li P, Chen K, *et al.* Characteristics and sources of chemical composition of atmospheric precipitation in Tianjin[J]. Research of Environmental Sciences, 2015, **28**(7): 1025-1030.
- [24] 郑涛, 焦团理, 胡波, 等. 涡河流域中部地区地下水化学特征及其成因分析[J]. 环境科学, 2021, **42**(2): 766-775.
Zheng T, Jiao T L, Hu B, *et al.* Hydrochemical characteristics and origin of groundwater in the central Guohe River Basin[J]. Environmental Science, 2021, **42**(2): 766-775.
- [25] 苟富刚, 龚绪龙, 李进, 等. 江苏滨海平原微承压水层位水土体含盐特征及其相关性分析[J]. 水资源与水工程学报, 2017, **28**(3): 72-76.
Gou F G, Gong X L, Li J, *et al.* Salt characteristics and correlation analysis of soil and water body of micro confined water layer in Jiangsu coastal plain[J]. Journal of Water Resources & Water Engineering, 2017, **28**(3): 72-76.
- [26] 张华兵, 甄艳, 张云峰. 1997年以来4个时期盐城互花米草盐沼的格局及变化[J]. 湿地科学, 2018, **16**(5): 582-586.
Zhang H B, Zhen Y, Zhang Y F. Changes and patterns of spartina alterniflora salt marshes in Yancheng for 4 periods since 1997[J]. Wetland Science, 2018, **16**(5): 582-586.
- [27] 何明霞, 张兵, 夏文雪, 等. 天津七里海湿地水化学组成及主要离子来源分析[J]. 环境科学, 2021, **42**(2): 776-785.
He M X, Zhang B, Xia W X, *et al.* Hydrochemical characteristics and analysis of the Qilihai Wetland, Tianjin[J]. Environmental Science, 2021, **42**(2): 776-785.
- [28] 黄金瓯, 鲜阳, 黎伟, 等. 典型滨海平原区地下水水流系统水化学场演化及成因: 以杭嘉湖平原为例[J]. 地球科学, 2021, **46**(7): 2565-2582.
Huang J O, Xian Y, Li W, *et al.* Hydrogeochemical evolution of groundwater flow system in the typical coastal plain: a case study of Hangjiahu plain[J]. Earth Science, 2021, **46**(7): 2565-2582.
- [29] 张太平, 王奎锋, 王强, 等. 黄河三角洲水盐演化及补给来源—基于水化学与同位素分析[J]. 干旱地区农业研究, 2019, **37**(4): 231-239.
Zhang T P, Wang K F, Wang Q, *et al.* Evolution characteristics and recharge sources of water and salt in the Yellow River Delta—Based on water chemistry and isotope analysis [J]. Agricultural Research in the Arid Areas, 2019, **37**(4): 231-239.
- [30] Khmila K, Trabelsi R, Zouari K, *et al.* Application of geochemical and isotopic tracers for the evaluation of groundwater quality in the irrigated area of the Sbiba plain (Central West Tunisia)[J]. Agriculture, Ecosystems & Environment, 2021, **313**, doi: 10.1016/j.agee.2021.107298.
- [31] Sunkari E D, Abu M, Zango M S, *et al.* Hydrogeochemical characterization and assessment of groundwater quality in the Kwahu-Bombouaka Group of the Voltaian Supergroup, Ghana [J]. Journal of African Earth Sciences, 2020, **169**, doi: 10.1016/j.jafrearsci.2020.103899.
- [32] 吴洋洋, 刘运涛, 张东, 等. 沙颍河流域人为输入对水体水化学组成的影响[J]. 生态学杂志, 2021, **40**(2): 427-441.
Wu Y Y, Liu Y T, Zhang D, *et al.* Effects of anthropogenic inputs on hydrochemical compositions of water in the Shaying River Basin[J]. Chinese Journal of Ecology, 2021, **40**(2): 427-441.
- [33] Gaillardet J, Dupré B, Louvat P, *et al.* Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers[J]. Chemical Geology, 1999, **159**(1-4): 3-30.
- [34] 李荐华, 郑芳文, 吴超, 等. 长江中下游典型硅酸盐岩流域自然风化与人类活动影响下的水化学特征—以抚河流域为例[J]. 地球与环境, 2021, **49**(4): 347-357.
Li J H, Zheng F W, Wu C, *et al.* Hydrochemical characteristics of river in a representative silicate rock region under natural weathering and anthropogenic activities—A case study of the Fuhe river in the middle and lower reaches of the Yangtze River [J]. Earth and Environment, 2021, **49**(4): 347-357.
- [35] 屈冉, 李俊生, 罗遵兰, 等. 土壤微生物和有机酸对土壤呼吸速率的影响[J]. 水土保持学报, 2010, **24**(4): 242-245.
Qu R, Li J S, Luo Z L, *et al.* Influence of soil microbial and organic acids on soil respiration rate [J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2010, **24**(4): 242-245.
- [36] Chen J, Huang Q W, Lin Y L, *et al.* Hydrogeochemical characteristics and quality assessment of groundwater in an irrigated region, northwest China [J]. Water, 2019, **11**(1), doi: 10.3390/w11010096.
- [37] Dedzo M G, Tsozué D, Mimba M E, *et al.* Importance of rocks and their weathering products on groundwater quality in Central-East Cameroon [J]. Hydrology, 2017, **4**(2), doi: 10.3390/hydrology4020023.
- [38] Trabelsi R, Zouari K. Coupled geochemical modeling and multivariate statistical analysis approach for the assessment of groundwater quality in irrigated areas: a study from North Eastern of Tunisia [J]. Groundwater for Sustainable Development, 2019,

- 8: 413-427.
- [39] Duodu G O, Goonetilleke A, Ayoko G A. Comparison of pollution indices for the assessment of heavy metal in Brisbane River sediment[J]. *Environmental Pollution*, 2016, **219**: 1077-1091.
- [40] Marrugo-Negrete J, Pinedo-Hernández J, Díez S. Assessment of heavy metal pollution, spatial distribution and origin in agricultural soils along the Sinú River Basin, Colombia [J]. *Environmental Research*, 2017, **154**: 380-388.
- [41] Keene W C, Pszeny A A P, Galloway J N, *et al.* Sea-salt corrections and interpretation of constituent ratios in marine precipitation [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1986, **91**(D6): 6647-6658.
- [42] Taylor S R. Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1964, **28**(8): 1273-1285.
- [43] 肖辉, 沈志来, 黄美元. 西太平洋热带海域降水化学特征 [J]. *环境科学学报*, 1993, **13**(2): 143-149.
Xiao H, Shen Z L, Huang M Y. Chemical characteristics of tropical Western Pacific precipitation [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 1993, **13**(2): 143-149.
- [44] Nisi B, Vaselli O, Huertas A D, *et al.* Dissolved nitrates in the groundwater of the Cecina Plain (Tuscany, Central-Western Italy): Clues from the isotopic signature of NO_3^- [J]. *Applied Geochemistry*, 2013, **34**: 38-52.
- [45] Torres-Martínez J A, Mora A, Mahlkecht J, *et al.* Estimation of nitrate pollution sources and transformations in groundwater of an intensive livestock-agricultural area (Comarca Lagunera), combining major ions, stable isotopes and MixSIAR model [J]. *Environmental Pollution*, 2021, **269**, doi: 10.1016/j.envpol.2020.115445.
- [46] 崔玉环, 王杰, 刘友存, 等. 升金湖河湖交汇区地表-地下水化学特征及成因分析 [J]. *环境科学*, 2021, **42**(7): 3223-3231.
Cui Y H, Wang J, Liu Y C, *et al.* Hydro-chemical characteristics and ion origin analysis of surface groundwater at the Shengjin Lake and Yangtze River interface [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(7): 3223-3231.



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-ni, <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 Xiao-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 Julong 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)